

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Zr_xFe_{2-x}O_4$

($0 \leq x \leq 0.15$) INJERTADAS EN ÓXIDO DE GRAFENO

REDUCIDO, CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES,

PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y POTENCIAL

APLICACIÓN EN FOTOCATÁLISIS

Por

Sheila Cristina Cordero Segovia

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

Dr. Tomás Constantino Hernández García
Director de la Tesis

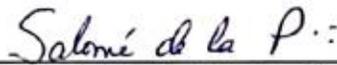
Enero 2024

**SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Zr_xFe_{2-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 0.15$)
INJERTADAS EN ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO, CARACTERÍSTICAS
ESTRUCTURALES, PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y POTENCIAL
APLICACIÓN EN FOTOCATÁLISIS**

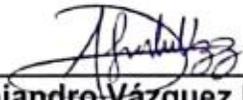
Aprobación de tesis:



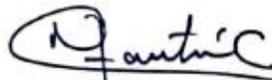
Dr. Tomás Constantino Hernández García
Presidente



Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega
Secretaria



Dr. Alejandro Vázquez Dimas
Vocal

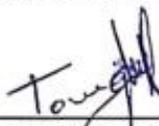


Dra. Ma. Elena Cantú Cárdenas
Subdirectora

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Zr_xFe_{2-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 0.15$)
INJERTADAS EN ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO, CARACTERÍSTICAS
ESTRUCTURALES, PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y POTENCIAL
APLICACIÓN EN FOTOCATÁLISIS

Los miembros del comité de tesis aprueban la tesis realizada por la alumna Sheila Cristina Cordero Segovia con matrícula 1443856.

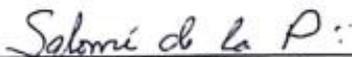
Comité de revisión de tesis:



Dr. Tomás Constantino Hernández García
Director de la Tesis



Dra. Yolanda Peña Méndez
Co-directora



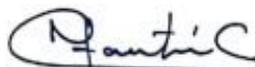
Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega
Revisora



Dra. Thelma Elizabeth Serrano Quezada
Revisora



Dr. Alejandro Vázquez Dimas
Revisor



Dra. Ma. Elena Cantú Cárdenas
Subdirectora

RESUMEN

L.F. Sheila Cristina Cordero Segovia

Enero 2024

Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León

Título del estudio: Síntesis de nanopartículas de $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Zr_xFe_{2-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 0.15$) injertadas en óxido de grafeno reducido, características estructurales, propiedades magnéticas y potencial aplicación en fotocatalisis

Número de páginas: 149

Candidata para el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Química de los materiales.

Área de estudio: Nanomateriales

Propósito y método de estudio: Se sintetizaron por auto combustión sol-gel asistido de un surfactante las NP's $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Zr_xFe_{2-x}O_4$ ($x=0.05, 0.10$ y 0.15), el OGr por el método de Hummer's y los compuestos OGr/ $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Zr_xFe_{2-x}O_4$ ($x=0.05, 0.10$ y 0.15) nombrados N1, N2 y N3, respectivamente, por ultrasonido. N1, N2 y N3 se utilizaron como fotocatalizadores para la remoción del colorante NM de aguas obteniendo una buena remoción de hasta el 91.03 %, diferentes investigaciones reportan porcentajes similares. Todos los materiales se caracterizaron por diferentes técnicas y se estudiaron los resultados, obteniendo un material semiconductor y con comportamiento ferrimagnético/SPM.

Contribuciones y conclusiones: Se logró una estructura cristalina con alta pureza en los nanocompuestos N1 y N2, sin embargo, en el N3 se obtuvo una impureza en $2\theta = 31^\circ$ correspondiente al ZrO_2 . Los tamaños de partículas van de 7.8094 nm a 10.5165 nm con morfología esferoidal. Se confirma que los materiales son semiconductores con sus E_g de 0.97 eV a 1.09 eV. Estos materiales fueron aplicados como fotocatalizadores en muestras sintetizadas del colorante NM en un simulador solar, la remoción del contaminante fue de 91.03%, 80% y 77%, respectivamente.

FIRMA DEL ASESOR:



Dr. Tomás Constantino Hernández García

Esta tesis se realizó en el Laboratorio de Materiales I del Centro de Laboratorios Especializados (CELAES), de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, bajo la dirección del Dr. Tomás Constantino Hernández García.

Se realizó una estancia de investigación en el departamento de Física Aplicada de la Universidad de Castilla-La Mancha en Ciudad Real, España, bajo el asesoramiento del Dr. Ricardo López Antón.

Se otorgó una beca por parte del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) con número de CVU 1145268.

ESTANCIA DE INVESTIGACIÓN

La estancia realizada con el asesoramiento del Dr. Ricardo López Antón aportó al proyecto de investigación las caracterizaciones de propiedades magnéticas mediante un magnetómetro de muestra vibrante para las nanopartículas de ferritas, así como las de sus nanocompuestos basados en óxido de grafeno reducido ejecutadas en un dispositivo superconductor de interferencia cuántica. También se realizaron otras técnicas de caracterización como lo son, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido por emisión de campo y espectroscopia de rayos X de energía dispersiva. Para la caracterización de los materiales en espectroscopia Mössbauer se enviaron las muestras a la Universidad del País Vasco con la colaboración del Dr. J.S. Garitaonandia.

DEDICATORIA

A mi esposo Javier Zorrilla Siller, quiero que sepas que sin ti no hubiera podido atreverme a tanto, me has enseñado demasiado, que no existen palabras para describir lo que siento, pero, estoy profundamente agradecida que hayamos coincidido en la vida. Gracias por tu apoyo, tu amor incondicional, tu comprensión, tus ocurrencias que me animan, tus abrazos que me mejoran en mis peores momentos y me alegran mucho más los buenos, haces que las cosas cotidianas sean memorables, te amo. También gracias a tu familia que ahora es también la mía y que me ha apoyado incondicionalmente.

A mi madre, por enseñarme que puedo ser tan fuerte y perseverante como lo desee y que también puedo tener momentos de debilidad, sin embargo, ella siempre me ofrecerá su hombro, amor puro y comprensión para cualquier situación, gracias por darme siempre tus brazos, te amo.

A mi padre, que siempre me ha enseñado a amarme como soy con mis virtudes y defectos, y que siempre cuento con él para escucharme, te amo padre.

A mis hermanos y mi hermana, mi cuñada y mi cuñado, así como a mis hermosos sobrinos y sobrinas por enseñarme que la unidad y la familia es lo más valioso en esta vida y por apoyarme en todos los sentidos, los amo.

Para haber logrado este paso en mi vida conté con la ayuda en diferentes formas de diversas personas que, afortunadamente se han cruzado en mi vida; algunas

de ellas sólo lo estuvieron por momentos cortos, otras unos más largos e inclusive fueron muy relevantes antes de decidir y atreverme a ingresar al posgrado, en cambio, otras, siguen conmigo en contacto y convivencia al día de hoy. Sin embargo, a todas ellas las llevé en mi mente, así como, las recuerdo con mucho aprecio y cariño, pero, sobre todo, quiero que sepan que les agradezco con todo mi corazón por haberme apoyado cada quién con su tiempo y su aprecio, y, lo más importante, estimo muchísimo que hayan confiado en mí.

AGRADECIMIENTOS

Quiero mencionar que esto no hubiera sido posible sin mis profesores y profesoras de la FCFM de la UANL, que me ayudaron a formarme en la licenciatura en cuestión académica, y, con valores de justicia, empatía, resiliencia y confianza.

Quiero agradecer ampliamente a la FCQ de la UANL por haberme dado la oportunidad de ingresar a este posgrado y así, poder seguir este camino en la ciencia. También por prepararme para afrontar nuevos retos y, guiarme con su paciencia, así como, su enseñanza para lograr mis metas en este proyecto de investigación.

Al CONAHCYT por haberme otorgado la beca para continuar con mi preparación académica en el posgrado de mi interés.

A mi asesor y director de esta investigación, el Dr. Tomás C. Hernández García, por darme la oportunidad de estar en este proyecto y la confianza en que podía lograrlo, así como su asesoría.

A la Dra. Yolanda Peña Méndez co-asesora de este proyecto por su apoyo durante el proceso de la investigación.

Al comité tutorial conformado por: Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega, Dra. Thelma Elizabeth Serrano Quezada y Dr. Alejandro Vázquez Dimas. Gracias por todos sus comentarios y recomendaciones que ayudaron de forma positiva a concluir este proyecto de investigación, ya que me resultaron de mucho aprendizaje y, también por la paciencia que me brindaron.

A mi familia por confiar en mí y quererme cada día de mi vida, por apoyarme en mis decisiones y siempre darme buenos consejos. Y estar conmigo siempre persiguiendo mis sueños.

A mis amigos y amigas de la vida, así como a mi prima Tania, por enseñarme que siempre es bueno perseguir y alcanzar nuestros sueños, y mejor aún, teniendo amistades que nos comprenden y aman.

A mi amiga Adela F. que nos conocimos en este posgrado, y, quien me brindó apoyo incondicional en toda la duración de la maestría, ahora somos grandes amigas y siempre la tengo en mi corazón.

Le quiero agradecer infinitamente al amor de mi vida, mi esposo Javier Zorrilla Siller, que nos conocimos en esta maestría y empezamos como compañeros, luego pasó a una amistad y nos dimos cuenta que somos el uno para el otro, y ahora somos una hermosa familia.

Así como, al equipo de materiales magnéticos de la UCLM de Cd. Real, España por enseñarme y apoyarme en mi crecimiento académico. Sobre todo, al Dr. Ricardo López Antón y su esposa Encarni por hacerme sentir como en casa y contar con ustedes en la estancia en España.

Tabla de contenido

CAPÍTULO 1	1
INTRODUCCIÓN	1
1.1 Nanopartículas	1
1.2 Clasificación de nanopartículas	2
1.2.1 Nanopartículas orgánicas	2
1.2.2 Nanopartículas inorgánicas.....	3
1.2.3 Basadas en carbono	3
1.3 Nanopartículas de ferrita tipo espinela	4
1.3.1 Métodos de obtención de nanopartículas de ferrita tipo espinela	7
1.3.2 Aplicaciones de las NPFE´s	9
1.4 Del grafito al óxido de grafeno reducido	10
1.4.1 Grafito.....	11
1.4.1.1 Compuestos del grafito	12
1.4.1.2 Clasificación del grafito, compuestos de intercalación	13
1.4.2 Óxido de grafito (óxido grafitico o ácido grafitico)	15
1.4.2.1 Aplicaciones del óxido de grafito.....	17
1.4.3 Grafeno (G) y óxido de grafeno (OG).....	18
1.4.3.1 Aplicaciones del G y OG	21
1.4.4 Reducción del OG.....	21
1.4.4.1 Reducción térmica	21
1.4.4.2 Reducción química	22
1.4.4.3 Aplicaciones del OGr	22
1.5 Nanocompuestos OGr/ferritas	23
1.5.1 Aplicaciones de NC´s de OGr/ferritas	23
1.6 Contaminación de aguas residuales	24
1.6.1 Tratamientos de aguas residuales	24
1.6.2 Procesos de oxidación avanzada (POA).....	27
1.6.3 Fotocatálisis heterogénea	29
1.6.4 Degradación fotocatalítica de colorantes	32
1.6.4.1 Naranja de metilo (NM).....	34

CAPÍTULO 2	36
ANTECEDENTES	36
2.1 Antecedentes sobre la síntesis de auto combustión sol-gel de NPFE's	36
2.2 Antecedentes sobre la síntesis de OGr por el método de Hummers	39
2.3 Antecedentes sobre la síntesis sonoquímica de NC's de ferrita/OGr con su potencial aplicación para fotocátalisis de degradación de colorantes en aguas	43
2.4 Objetivos y delimitaciones de la investigación	45
2.4.1 Análisis crítico	45
2.4.2 Aportación científica	46
2.4.3 Hipótesis	47
2.4.4 Objetivos	47
2.4.4.1 Objetivo específico	47
2.4.4.2 Objetivos generales	47
2.4.5 Metas	48
2.4.5.1 Metas académicas	48
2.4.5.2. Metas científicas	49
CAPÍTULO 3	50
METODOLOGÍA	50
3.1 Síntesis por auto combustión sol-gel para obtención de $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Zr_xFe_{2-x}O_4$ ($x = 0.0, 0.05, 0.10$ y 0.15)	50
3.1.1 Ajuste de parámetros de la síntesis por auto combustión sol-gel para obtención de $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Zr_xFe_{2-x}O_4$ ($x = 0.0, 0.05, 0.10$ y 0.15)	51
3.1.2 Ajuste de pH de la síntesis por auto combustión sol-gel para obtención de $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Zr_xFe_{2-x}O_4$ ($x = 0.0, 0.05, 0.10$ y 0.15)	52
3.2 Síntesis de óxido de grafeno reducido (OGr) por el método de Hummers modificado	53
3.2.1 De polvo de grafito a óxido de grafito	54
3.2.2 Exfoliación del óxido de grafito y la obtención del óxido de grafeno (OG)	56
3.2.3 Reducción química del OG	57
3.3 Síntesis por el método de ultrasonido de los nanocompuestos OGr/ $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Zr_xFe_{2-x}O_4$	58
3.4 Disposición de residuos	59

3.5 Técnicas de caracterización de compuestos	61
3.5.1 Difracción de rayos X (DRX)	61
3.5.2 Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR)	64
3.5.3 Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)	65
3.5.4 Espectroscopía Raman	69
3.5.5 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	71
3.5.6 Espectroscopía de fluorescencia (PL)	74
3.5.7 Magnetometría de muestra vibrante (VSM)	76
3.5.8 Dispositivo superconductor de interferencia cuántica (SQUID)	78
3.5.9 Espectroscopía Mössbauer (MS)	82
3.6 Pruebas fotocatalíticas	83
CAPÍTULO 4	86
RESULTADOS	86
4.1 Análisis DRX	86
4.2 Análisis de FTIR de los compuestos OG y OGr.....	93
4.3 Análisis de Raman de los compuestos OG y OGr.....	95
4.4 Análisis de micrografías de MEB con modo STEM y EDS.....	98
4.5 Análisis de espectroscopía UV-Vis	102
4.6 Análisis de PL	105
4.7 Análisis de Mössbauer	107
4.8 Análisis de propiedades magnéticas (VSM y SQUID)	109
4.9 Propiedades fotocatalíticas	113
CAPÍTULO 5	117
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	117
5.1 Conclusiones respecto a los objetivos propuestos.....	117
5.2 Recomendaciones para futuras investigaciones	119
CAPÍTULO 6	121
REFERENCIAS	121

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 1. Representación esquemática de la estructura5 de la ferrita espinela [148].	
Figura 2. Enfoque de los métodos Bottom-up y Top-down para sintetizar nanopartículas.....8	
Figura 3. Varias técnicas de síntesis para elaborar NPFE´s.....9	
Figura 4. Estructura del grafito, grafeno, óxido de grafeno (OG) y óxido de grafeno reducido (OGr) [141].....13	
Figura 5. Estructura básica del G [142].....19	
Figura 6. Oxidación del OG [146].....20	
Figura 7. Oxidación y exfoliación del grafito [78].....20	
Figura 8. Tipos de procesos de oxidación avanzada.....29	
Figura 9. Mecanismo simplificado para la foto-activación de un catalizador semiconductor [147].....32	
Figura 10. Estructura del colorante NM [145].....35	

Figura 11. Diagrama de ruta final (con ajustes de parámetros) de síntesis por el método de auto combustión sol-gel asistido por CTAB para la obtención de las NP's de ferritas $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Zr_xFe_{2-x}O_4$ con $x=0.05, 0.10$ y 0.15	52
Figura 12. Diagrama de síntesis por el método Hummers modificado (etapa de oxidación) para la obtención de óxido de grafito.....	56
Figura 13. Diagrama de síntesis por el método Hummers modificado (etapa de exfoliación) para la obtención de óxido de grafeno.....	57
Figura 14. Diagrama de la ruta de síntesis de la etapa de reducción del OG para la obtención de óxido de grafeno reducido.....	58
Figura 15. Diagrama de la ruta de síntesis por ultrasonido para la obtención de OGr/ $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Zr_xFe_{2-x}O_4$ con $x=0.5, 0.10$ y 0.15	59
Figura 16. Difractómetro de rayos X Brucker D2 Phaser.....	62
Figura 17. Difractómetro de Rayos X, marca Philips (PANALYTICAL) modelo X'Pert MPD.....	63
Figura 18. Espectrómetro Spectrum Two FT-IR marca Perkin Elmer.....	65
Figura 19. Espectrómetro UV-Vis modelo Jasco V-770 con espectroscopia de reflectancia difusa (ERD).....	67
Figura 20. Celda de cuarzo para mediciones en el espectrómetro UV-Vis modelo Varian Cary 50.....	68
Figura 21. Espectrómetro UV-Vis modelo Varian Cary 50.....	68

Figura 22. Espectrómetro Raman modelo Thermo Scientific DXR Raman Microscope.....	70
Figura 23. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo modelo GeminiSEM 500.....	73
Figura 24. Equipo de espectroscopia de fotoluminiscencia modelo PerkinElmer, Fluorescence Spectrometer LS 55.....	75
Figura 25. Cápsula con muestra en polvos de ferritas para su análisis en el VSM.....	78
Figura 26. Equipo VSM modelo es LDJ-9600.....	78
Figura 27. Equipo SQUID modelo Quantum Design MPMS XL con EverCool...82	
Figura 28. Diagrama típico de componentes del espectrómetro Mössbauer de transmisión.....	83
Figura 29. Simulador solar modelo ATLAS SUNSET, XLS ++.....	84
Figura 30. Diagrama de pruebas fotocatalíticas.....	85
Figura 31. Patrones de DRX de las muestras $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Zr_xFe_{2-x}O_4$ con $x=0.05$, 0.10 y 0.15 , respectivamente.....	87
Figura 32. Patrones de DRX de las muestras OG y OGr, respectivamente.....	91
Figura 33. Patrones de DRX de las muestras OGr/ $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Zr_xFe_{2-x}O_4$, $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Zr_{0.05}Fe_{2-x}O_4$ y OGr, respectivamente.....	92
Figura 34. Espectros FTIR de OG y OGr, respectivamente.....	94

Figura 35. Espectro Raman de los compuestos OG y OGr, respectivamente...	96
Figura 36. Micrografías STEM de a) F1, b) F2 y c) F3.....	99
Figura 37. Distribución de tamaños de partículas de a) F1, b) F2 y c) F3.....	99
Figura 38. Micrografías MEB del OGr.....	100
Figura 39. Micrografías MEB de a) N1, b) N2 y c) N3.....	100
Figura 40. a) Análisis EDS de N1 y b) mapeo elemental de N1.....	101
Figura 41. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de a) F1, b) F2 y c) F3 con la función de Kubelka-Munk para estimar la E_g	103
Figura 42. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de a) N1, b) N2 y c) N3 con la función de Kubelka-Munk para estimar la E_g	104
Figura 43. Espectros de emisión de fotoluminiscencia de a) F1, F2 y F3 b) N1, N2 y N3.....	106
Figura 44. Espectro Mössbauer de a) F1, b) F2 y c) F3.....	108
Figura 45. Curvas M-H de las ferritas F1, F2 y F3 a temperatura ambiente y un campo aplicado de 10 kOe.....	110
Figura 46. Curvas M-H de los nanocompuestos N1, N2 y N3 a una temperatura de a) 300 K y b) 5K.....	112
Figura 47. Espectros de absorción de la solución de NM a diferentes intervalos de tiempo en presencia de nanocompuestos a) N1, b) N2 y c) N3.....	114
Figura 48. Curvas de remoción del colorante NM utilizando N1, N2 y N3.....	116

LISTA DE TABLAS

Tablas	Página
Tabla 1. Tabla de parámetros óptimos de la síntesis por auto combustión sol-gel para la obtención de las muestras F1, F2 y F3.....	52
Tabla 2. Disposición de residuos de acuerdo al reglamento de la FCQ, UANL..	60
Tabla 3. Comparación con el trabajo de investigación de Low, F. W. y colaboradores del año 2015 [127], de distancias interplanares de los compuestos OG y OGr.....	90
Tabla 4. Comparación de las bandas de absorción obtenidas del espectro IR de los compuestos OG con la investigación de Minitha Cherukutty Ramakrishnan y Rajendrakumar Ramasamy Thangavelu del año 2013 [121].....	94
Tabla 5. Datos de los espectros Raman de los compuestos OG y OGr, respectivamente.....	97
Tabla 6. Comparación de las posiciones de las bandas D y G obtenidas en los compuestos OG y OGr del espectro Raman con la investigación de Iman Teheridoustabad y colaboradores del año 2021 [131].....	97
Tabla 7. Valores de Eg de las muestras F1, F2, F3, N1, N2 y N3, obtenidas por EDR.....	104
Tabla 8. Parámetros magnéticos analizados a 300 K con un campo aplicado de 10 kOe de las ferritas F1, F2 y F3.....	110
Tabla 9. Parámetros magnéticos analizados a 300 K con un campo aplicado de 50 kOe de los nanocompuestos N1, N2 y N3.....	113
Tabla 10. Parámetros magnéticos analizados a 5 K con un campo aplicado de 50 kOe de los nanocompuestos N1, N2 y N3.....	113
Tabla 11. Porcentaje de remoción del contaminante de los nanocompuestos N1, N2 y N3 en la solución de NM (5 ppm).....	116

LISTA DE ABREVIATURAS

NP	Nanopartícula
NPFE	Nanopartícula de ferrita espinela
NC	Nanocompuesto
NTC	Nanotubo de carbono
G	Grafeno
OG	Óxido de grafeno
OGr	Óxido de grafeno reducido
F1	$\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Zr}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$
F2	$\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Zr}_{0.10}\text{Fe}_{1.90}\text{O}_4$
F3	$\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Zr}_{0.15}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$
N1	$\text{OGr}/\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Zr}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$
N2	$\text{OGr}/\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Zr}_{0.10}\text{Fe}_{1.90}\text{O}_4$
N3	$\text{OGr}/\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Zr}_{0.15}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$
cm	Centímetro
nm	Nanómetro
μm	Micrómetro
$\Omega\cdot\text{cm}$	Unidad de resistividad
emu	Unidad electromagnética
L	Litro
g	Gramo
mL	Mililitro
t	Tiempo
sp	Hibridación
sp²	Hibridación
sp³	Hibridación
CIG	Compuesto de intercalación de grafito
IEM	Interferencias electromagnéticas
s	Orbital atómico
p	Orbital atómico
h k l	Índices de Miller
CTAB	Bromuro de cetiltrimetilamonio
DMF	N,N-dimetilformamida
MeOH	Metanol
EtOH	Etanol
iPrOH	Isopropanol
BnOH	Alcohol bencílico
AA	Ácido ascórbico
NMP	N-metil-2-pirrolidona

POA	Procesos de oxidación avanzada
E_g	Energía de banda prohibida o bandgap
hν	Energía de un fotón
h	Constante de Planck
bv	Banda de valencia
bc	Banda de conducción
eV	Electronvoltio
OH⁻	Iones hidroxilo
•OH	Radicales hidroxilo
NM	Naranja de metilo
MB	Azul de metileno
AYR	Amarillo de alizarina R
ppm	Partes por millón
pH	Medida de acidez o alcalinidad
JCPDS	Comité conjunto de normas de difracción de polvos
PDF	Fichero de difracción de polvos
ICDD	Centro internacional de datos de difracción
MET	Microscopio electrónico de transmisión
MEB	Microscopio electrónico de barrido
HRTEM	Microscopio electrónico de transmisión de alta resolución
FESEM	Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo
STEM	Microscopia Electrónica de Transmisión por Barrido
EDS	Espectroscopia de energía dispersada
ES	Electrones secundarios
ER	Electrones retrodispersados
Inlens EsB	Detector de Retrodispersión Selectivo de Energía
Inlens SE	Detector anular de retrodispersión
aBSD	Detector anular de retrodispersión
DRX	Difracción de Rayos X
IR	Infrarrojo
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
ATR	Reflectancia Total Atenuada
UV	Ultravioleta
Vis	Visible
Abs	Absorbancia
s	Segundo
PL	Espectroscopia de fotoluminiscencia
EDR	Espectroscopia por reflectancia difusa
VSM	Magnetómetro de muestra vibrante
MS	Espectroscopia Mössbauer
SQUID	Dispositivo superconductor de interferencia cuántica

SPM	Superparamagnético(a)
Oe	Oersted (Unidad de campo magnético)
T	Tesla (Unidad de campo magnético)
H	Campo magnético aplicado
H_c	Campo coercitivo
M-H	Curvas de histéresis
M_{máx}	Magnetización máxima de saturación
M_r	Magnetización de remanencia
C_t	Concentración final
C₀	Concentración inicial
Ref	Referencia

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Nanopartículas

La nanotecnología es el entendimiento y control de la materia en dimensiones entre 1 y 100 nanómetros (nm), que es a lo que llamamos nanopartículas (NP's), por lo tanto, las NP's (partículas donde las tres dimensiones son nanométricas) entran dentro de la nanotecnología. En estas dimensiones se presentan únicos fenómenos, ligados a sus dimensiones tanto físicos, químicos como biológicos que permiten tener materiales con aplicaciones novedosas en diferentes campos de estudio. Por ello, se ha fortalecido su investigación a partir del siglo XXI. Sin embargo, a lo largo de nuestra historia siempre se ha mantenido contacto con NP's. El concepto de nm fue propuesto por Richard Zsigmondy, Premio Nobel de Química en 1925. Este término lo hizo referente a la caracterización del tamaño de las partículas, ya que él, fue el primero en medirlo en partículas de coloides de oro utilizando un microscopio. La nanotecnología moderna fue el resultado de los estudios de Richard Feynman, Premio Nobel de Física en 1965. Incluyó la idea de manipulación de la materia a nivel atómico, que conllevó a nuevas formas

de pensar. Por esto se le atribuye como el padre de la nanotecnología moderna [1]. Las nanoestructuras pueden ser de cero, una, dos o tres dimensiones, donde su longitud, anchura y altura se definen en un solo punto, por ejemplo, las nanopartículas de orden cero, los nanopuntos; unidimensionales como el grafeno, bidimensionales como los nanotubos de carbono y las partículas de oro como tridimensionales. Cabe resaltar que las NP's pueden ser de distinta forma, tamaño y estructura. Por ejemplo, pueden ser esféricas, cilíndricas, cónicas tubulares, huecas, espirales, planas, entre otras, como también irregulares. Su superficie puede ser uniforme o irregular. Algunas son cristalinas o amorfas con sólidos monocristales o, policristales sueltos o aglomerados [2].

1.2 Clasificación de nanopartículas

Regularmente, las NP's son clasificadas como orgánicas, inorgánicas y de carbono.

1.2.1 Nanopartículas orgánicas

En esta clasificación de NP's se encuentran los dendrímeros, las micelas, los liposomas y las ferritinas, entre otras, se les llaman orgánicas o polímeros. Una de las principales ventajas con las que cuentan es que son biodegradables y no tóxicas; cabe destacar que algunas partículas como las micelas y los liposomas

tienen un núcleo hueco, por lo cual también son conocidas como nanocápsulas. Las NP's orgánicas son las más utilizadas en el campo biomédico [2].

1.2.2 Nanopartículas inorgánicas

Estas NP's están basadas en metales y óxidos metálicos.

- A base de metales. Se sintetizan a partir de metales hasta alcanzar tamaños nanométricos, ya sea por métodos constructivos o destructivos. Casi todos los metales pueden sintetizarse en NP's. Muestran propiedades distintivas tales como tamaños de 10 a 100 nm, una elevada relación superficie-volumen, carga superficial y densidad de carga superficial, estructuras cristalinas y amorfas, reactividad y sensibilidad a factores ambientales [2].
- A base de óxidos metálicos. Estas NP's se sintetizan para modificar las propiedades de las NP's basadas en metales, por ejemplo, las NP's de hierro (Fe) se oxidan de inmediato a óxido de hierro en presencia de oxígeno a temperatura ambiente, lo que aumenta su reactividad. Las más sintetizadas son el óxido de aluminio, el óxido de cerio, el óxido de hierro, la magnetita, el dióxido de silicio, el óxido de titanio y el óxido de zinc. Estas NP's poseen propiedades excepcionales en comparación con sus homólogas metálicas [2].

1.2.3 Basadas en carbono

Son NP's que son hechas completamente de carbono. Pueden clasificarse en

fullerenos, grafeno, nanotubos de carbono (NTC's), nanofibras de carbono, negro de carbono y, a veces, carbón activado en tamaño nanométrico [2].

1.3 Nanopartículas de ferrita tipo espinela

En los últimos años, a las ferritas se les ha dado gran atención en la investigación científica. Si bien, son un caso particular dentro del apartado anterior, dada su relevancia, les concedemos un apartado sólo para ellas. Basándonos en sus estructuras cristalinas y propiedades magnéticas, estas ferritas se pueden clasificar en espinela (MFe_2O_4 donde $M = Mn, Co, Ni, Fe, Zn$, etc.), granate ($M_3Fe_5O_{12}$, donde $M =$ cationes de tierras raras), hexaferrita ($SrFe_{12}O_{19}$ y $BaFe_{12}O_{19}$) y ortoferrita ($MFeO_3$ donde $M =$ cationes de tierras raras). Entre ellas, las NP's de ferritas de espinela (NPFE's) son las que mayor atención tienen debido a sus excelentes propiedades magnéticas, composición química y a sus vastas aplicaciones que abarcan el tratamiento de aguas y aguas residuales, la biomedicina, los catalizadores y en la electrónica, entre otros. Las NPFE's tienen la fórmula química AB_2O_4 , donde A y B son cationes metálicos posicionados en dos sitios cristalográficos distintos, en los tetraédricos están los sitios A y en los octaédricos los sitios B, compuesta por Fe (III) como principal en su estructura. Los cationes metálicos en ambos sitios están en coordinación tetraédrica y octaédrica con los átomos de oxígeno, como se muestra en la Fig. 1 [3,4].

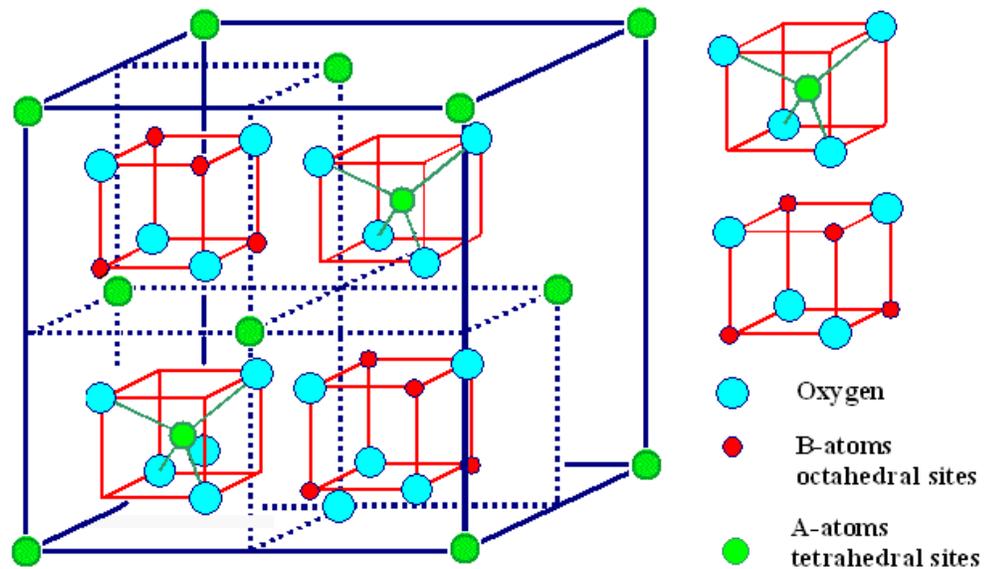


Figura 1. Representación esquemática de la estructura de la ferrita espinela. Reproducción con permiso. *Creative Common* 2013 [148]. *International Journal of Molecular Sciences*.

Dependiendo de los tipos, cantidades y posiciones de los iones de cationes metálicos en la estructura de la ferrita, sus propiedades físicas y químicas cambiarán apreciablemente, ya que están directamente relacionadas. En la fórmula MFe_2O_4 en función de la posición de preferencia de los sitios de M (II) y Fe (III), se conocen tres estructuras de ferrita espinela, llamadas normal, inversa y mixta. En la estructura de ferrita espinela normal, M (II) está situado en los sitios tetraédricos, en tanto, el Fe (III) se encuentra en los sitios octaédricos, por ejemplo, la ferrita $ZnFe_2O_4$. Mientras que, en la estructura espinela inversa, el Fe (III) se ordena por igual en ambos sitios y M (II) se encuentra solamente en los sitios octaédricos, como en las ferritas $NiFe_2O_4$ y Fe_3O_4 . Los iones M (II) y Fe (III) en una estructura espinela mixta, se encuentran aleatoriamente ocupados en los sitios tetraédricos y octaédricos, tal como es el caso de la ferrita $MnFe_2O_4$, por ejemplo, $Mn_{0.8}Fe_{0.2}(Mn_{0.2}Fe_{1.8})O_4$ [3,4].

Las NPFE's se pueden clasificar en dos tipos: blandas y duras. Las blandas tienen una alta magnetización de saturación, pero bajo campo coercitivo, por lo que son buenas conductoras del campo magnético, lo que ha llevado a su amplia variedad de aplicaciones en la industria electrónica. Por otro lado, las ferritas duras poseen un alto campo coercitivo y son difíciles de magnetizar, por lo tanto, estos materiales se utilizan en la fabricación de imanes permanentes [5].

La mayor parte de los compuestos tipo espinela pertenecen al grupo espacial $Fd\bar{3}m$ ($F_{1/d}^4\bar{3}_{2/m}; O_h^7$; No. 227 en las Tablas Internacionales [6]). La celda unitaria primitiva tetragonal de la espinela se ilustra en la Fig. 1. Esta celda consiste en dos unidades moleculares AB_2O_4 , que está representada por dos octantes con las posiciones atómicas señaladas en la representación esquemática. Cuatro celdas unitarias primitivas y ordenadas, se combinan para formar la cúbica convencional de la espinela. De este modo, hay $Z= 8$ unidades de fórmula por celda unitaria cúbica, cada una de las cuales consta de 32 aniones y 24 cationes, para un total de 56 átomos. La red de Bravais de la celda unitaria habitual es cúbica centrada en las caras (CCC); la base consta de dos unidades fórmula. La subred de aniones está ordenada en una distribución espacial pseudocúbica de empaquetamiento compacto (ECC), no obstante, algunas espinelas poseen subredes de aniones ECC casi ideales. La unidad de repetición de la célula unitaria convencional es el doble que la de la red aniónica. En consecuencia, los parámetros de la red de la espinela son grandes. Hay 96 intersticios entre los aniones en la celda unitaria cúbica; sin embargo, en los compuestos AB_2O_4 , sólo 24 están ocupados por cationes. De los 64 intersticios tetraédricos que existen

entre los aniones, 8 están ocupados por cationes. Los 16 cationes restantes ocupan la mitad de los 32 intersticios octaédricos. Los cationes tetraédricamente coordinados forman una subred cúbica de diamante con una unidad de repetición igual al parámetro de la red. La descripción de las posiciones atómicas en la espinela depende de la elección del origen en el grupo espacial $Fd\bar{3}m$. Dos puntos diferentes con simetrías puntuales $43m$ y $3m$ son posibles opciones para el origen de la celda unitaria. Además, el origen puede asignarse a un sitio vacante o a un sitio ocupado de la red [7].

1.3.1 Métodos de obtención de nanopartículas de ferrita tipo espinela

Los métodos principales para la síntesis de NPFE's son *top-down* y *bottom-up*, los cuales son ilustrados en la Fig. 2. En el método *top-down*, un material a granel se descompone para obtener partículas de tamaño nanométrico. Este método tiene muchas limitaciones ya que, al ser óxidos, se requiere de una temperatura muy alta para la reacción, los productos no son homogéneos, se tiene presencia de impurezas, así como defectos de cristal, una amplia distribución de tamaños e imperfecciones en la estructura de la superficie [8]. En el *bottom-up*, los pequeños bloques de construcción atómicos se unen para producir nanopartículas. Este es el método más favorable para la síntesis de nanopartículas, ya que los productos de este método son homogéneos, muy puros y tienen una fina distribución de tamaños [8].

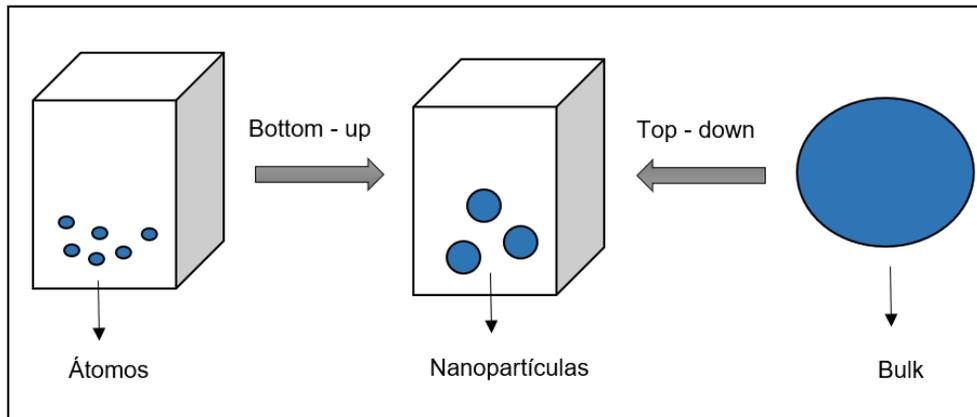


Figura 2. Enfoque de los métodos *Bottom-up* y *Top-down* para sintetizar nanopartículas.

Para obtener las NPFE's se han empleado diversos métodos de síntesis, como: co-precipitación [9-11], autocombustión [12-14], microemulsión [15-17], sol gel [18-20], hidrotermal [21-23], solvotermal [24-26], reacción en estado sólido [27-29], sonoquímico [30-32], microondas [33], entre otros. En la Figura 3 se muestran algunas de las técnicas para sintetizar NPFE's. Para elegir cuál vía de síntesis llevar a cabo, hay que tomar en cuenta cuáles propiedades se esperan obtener en las NPFE's, así como su gasto energético, impacto en el medio ambiente, etcétera. Cuando las ferritas se dopan con otros elementos u óxidos, se pueden mejorar sus propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas, así como sus características estructurales, llevando a obtener materiales con las características deseables para distintas aplicaciones, logrando innovar la ciencia y tecnología del mundo.



Figura 3. Varias técnicas de síntesis para elaborar NPFE's.

1.3.2 Aplicaciones de las NPFE's

La estructura de la ferrita espinela y sus diversas composiciones químicas han sido motivo de investigación en los últimos años. Gracias a su gran estabilidad térmica, mecánica y química, su amplia superficie específica, su alta permeabilidad magnética, su composición química, características magnéticas controlables y estabilidad corrosiva. Las increíbles propiedades de los NPFE's las convierten en materiales con gran potencial para aplicaciones en diversos campos [34], como en baterías [35-37], dispositivos magnéticos [38-40], sensores [41-43], adsorbentes [44-46], fotocatalisis [47-51] y biomedicina [52-54]. Estas

sobresalientes características de los NPFE´s podrían asegurar su rendimiento en el tratamiento del agua, por lo cual, en este trabajo, la aplicación en la que se probarán las NPFE´s es en fotocátalisis para la degradación de los colorantes en aguas. Esto es debido a la contaminación a la que se exponen las aguas residuales con diversos colorantes.

1.4 Del grafito al óxido de grafeno reducido

A pesar de que el grafito tiene uso desde hace 6,000 años cuando los europeos lo utilizaban para decorar la cerámica, la investigación sobre el grafeno, esencialmente, un plano aislado de un solo átomo de carbono, se remonta a la década de 1960, cuando se descubrió una conductividad sorprendentemente mayor en el plano basal de los compuestos de intercalación de grafito en comparación con la del grafito original [54]. El descubrimiento del grafeno es una importante aportación como el material más delgado del mundo. Sus derivados representan un importante papel en la vida científica moderna. La palabra "grafeno" tiene su origen en el término griego *graphein*, que significa "escribir". La investigación sobre el grafeno se ha desarrollado con éxito tras su descubrimiento en 2004 por Novoselov y colaboradores, ya que cuenta con unas propiedades físicas excepcionales, así como una gran tenacidad química y tiene mucho potencial para diversas aplicaciones. [55].

1.4.1 Grafito

En el grafito el enlace carbono implica la hibridación sp^2 (trigonal), por lo tanto, está formado por capas de carbono con enlaces covalentes y metálicos dentro de cada una de ellas las cuales se apilan en una secuencia AB (diferente a la de una estructura cristalina hexagonal compacta) que están unidas por una débil fuerza de van der Waals producida por un orbital π deslocalizado. Las capas de carbono del grafito se conocen como capas de grafeno [56].

El grafito es anisotrópico, siendo un buen conductor eléctrico y térmico dentro de las capas (debido a la unión metálica en el plano) y un mal conductor eléctrico y térmico perpendicular a las capas (debido a las débiles fuerzas de van der Waals entre las capas). Como resultado de esta anisotropía, las capas de carbono pueden deslizarse unas con respecto a otras con bastante facilidad, así como también, es capaz de sufrir reacciones químicas al permitir que el reactivo (llamado intercalado) resida entre las capas de grafeno, formando compuestos (llamados compuestos de intercalación) [57]. Estas reacciones se conocen como intercalación. Un compuesto de intercalación de grafito (CIG) en el que hay transferencia de carga entre el intercalado y el grafito tiende a ser más conductor eléctricamente que el grafito. La conductividad conduce a una gran eficacia para el apantallamiento de las interferencias electromagnéticas (IEM). La mayoría de los CIG's pueden exfoliarse al calentarse [58]. La compresión de exfoliación de las láminas de grafito sin un aglutinante da como resultado un acoplamiento

mecánico, formando así una lámina flexible y elástica conocida como grafito flexible.

1.4.1.1 Compuestos del grafito

El grafito reacciona con muchas sustancias químicas para formar compuestos. Los compuestos de grafito pueden clasificarse en tres grupos, a saber: compuestos de superficie, compuestos de sustitución y compuestos de intercalación.

Los compuestos superficiales del grafito se forman por la reacción con los átomos de la superficie del grafito. La adsorción se produce en las superficies planas perpendiculares al eje c , así como en los átomos de borde de los planos de carbono. Debido a los enlaces de valencia libres de los átomos de los bordes tienden a ser más activos. La reacción de oxidación es un ejemplo de reacción superficial.

Los compuestos de sustitución del grafito contienen las especies extrañas de forma sustitutiva. Los compuestos de intercalación del grafito son compuestos intersticiales en los que la especie extraña en los sitios intersticiales interplanares del cristal de grafito, de manera que la estructura de capas de la de la red de grafito. Estos compuestos son los más conocidos de todos los compuestos de grafito [59]. En la Figura 4 podemos ver la estructura del grafito y, como va

cambiando hasta el óxido de grafeno reducido (OGr), ya que en esta investigación uno de los principales objetivos es sintetizar OGr.

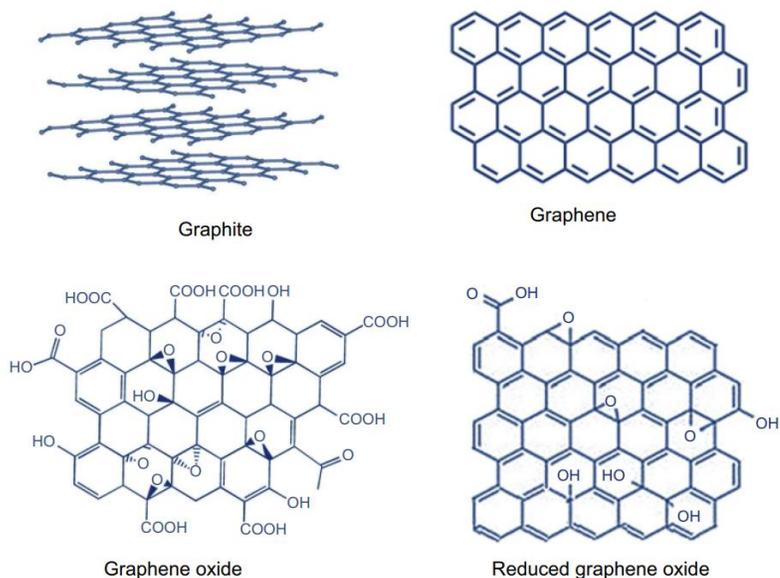


Figura 4. Estructura del grafito, grafeno, óxido de grafeno (OG) y óxido de grafeno reducido (OGr). Reproducción con permiso. Copyright 2019 [141]. *International journal of nanomedicine*.

1.4.1.2 Clasificación del grafito, compuestos de intercalación

En el grafito, los átomos de carbono de una capa están fuertemente unidos por enlaces electrónicos σ y los átomos de carbono en las capas adyacentes están débilmente unidos por enlaces electrónicos π . Como resultado, la sustancia intercalante (o intercalado) ocupa y, por tanto, amplía el espacio interplanar del cristal de grafito sin interrumpir las capas de carbono. El proceso de intercalación en el grafito es de naturaleza química y física. El tipo de interacción o enlace entre los átomos de carbono y el intercalado depende del intercalado concreto. Según el carácter del enlace, los compuestos de intercalación del grafito pueden clasificarse en dos grupos [59].

En el primer grupo el enlace es covalente (u homopolar), por lo cual, incluye el óxido de grafito, el monofluoruro de carbono y el monofluoruro de tetracarbono. Este tipo de enlace se ve favorecido por la presencia de dobles enlaces conjugados dentro de los planos de carbono. Los planos de las capas adoptan una forma ondulada debido al cambio del enlace del carbono de la forma trigonal (sp^2) a la forma tetraédrica (sp^3). Estos compuestos no son conductores, carecen de las propiedades semimetálicas del grafito [59].

El segundo grupo, en el que el enlace es parcialmente iónico (o polar), incluye las sales de grafito (por ejemplo, nitrato de grafito, bisulfato de grafito), compuestos de grafito-metal alcalino, compuestos de grafito-halógeno, compuestos de grafito-metal compuestos de cloruro de grafito, etc. Sin embargo, hay que destacar que el grado de ionicidad en los compuestos de este grupo puede ser muy bajo. Además, muchos de los intercalados de este grupo conservan su identidad molecular en la red de grafito, por lo que la naturaleza del enlace iónico es más complicada que la de muchos de los sólidos totalmente sólidos iónicos, en los que intervienen iones simples. Aunque muchos de los compuestos de este grupo implican un grado de ionización pequeño que no deberían llamarse realmente "iónicos", se denominan compuestos de intercalación iónica para facilitar su clasificación. En la presencia de un exceso de intercalado externo, estos compuestos tienen una estructura intercalada bien ordenada. En este estado, se conocen como compuestos laminares. Sin embargo, cuando el equilibrio con el exceso de intercalado externo de los compuestos tienden a desorber el intercalado. Aunque la mayor parte del

intercalado se pierde en estas condiciones, una fracción se retiene incluso en vacío o tras el calentamiento. Cuando el compuesto ha llegado Cuando el compuesto ha alcanzado el equilibrio con una presión parcial nula de intercalado externo, se conoce como un compuesto residual [59].

Dado que el grafito puro es un semimetal, al unirse iónicamente con el intercalado, los enlaces π del grafito pueden ganar electrones del intercalado o perderlos, desplazando así la posición de la energía de Fermi de la del grafito puro. En otras palabras, los átomos del intercalado pueden actuar como donantes o aceptores para dopar el grafito. El efecto sobre las propiedades electrónicas del grafito hace que este tipo de compuestos de intercalación sean interesantes [59].

1.4.2 Óxido de grafito (óxido grafítico o ácido grafítico)

El óxido de grafito también llamado óxido grafítico o ácido grafítico es un compuesto a granel oxidado de grafito de composición variable, en el cual, la observación tanto del modo de estiramiento del CO (que sugiere la presencia de una forma ceto) como del modo de estiramiento del OH (que sugiere la presencia de una forma enol) sugiere que el óxido de grafito está formado por grupos enol, ceto y epoxis dispersos en la red de grafito. El óxido de grafito es un aislante, con una conductividad eléctrica de 10^{-3} - 10^{-7} Ω -cm, dependiendo del contenido de oxígeno [59].

Cabe destacar, que no se le prestó una gran atención hasta que se identificó como un precursor importante y fácil de obtener para la preparación del grafeno. La preparación del óxido de grafito se ha basado principalmente en la oxidación del grafito en presencia de agentes oxidantes fuertes. Esto conduce a la introducción de grupos funcionales que contienen oxígeno en la parte basal y a lo largo del borde de los planos, dando lugar al óxido de grafito. El grado de oxidación del grafito depende de la naturaleza del agente oxidante, el medio de reacción, la temperatura y la duración de la reacción. El color del producto sólido oxidado puede ser gris oscuro (similar al del grafito original) y variar hacia el naranja o el amarillo en función del grado de oxidación. Las reacciones generalmente terminadas por la adición de gran cantidad de agua producen calor debido a la formación de un gran número de enlaces y a la hidratación del ácido sulfúrico que no ha reaccionado. La formación de óxido de grafito como compuesto amarillento que contiene C, H y O fue descrita en 1859 por Brodie por primera vez y posteriormente por Staudenmaier y Hummers y Offeman. El procedimiento que llevo a cabo Brodie fue añadir clorato de potasio (KClO_3) a una suspensión de grafito y ácido nítrico fumante (HNO_3); dedujo que el producto estaba compuesto de C, H y O. Los posteriores tratamientos oxidativos dieron como resultado a un mayor aumento del contenido de oxígeno, llegándose a un límite después de cuatro reacciones. La composición C:H:O resultó ser 61.04:1.85:37.11 que corresponde a la fórmula molecular $\text{C}_{2.19}\text{H}_{0.80}\text{O}_{1.00}$. Unos 40 años después de la demostración de Brodie para oxidar el grafito, Staudenmaier mejoró la preparación de Brodie con una solución de clorato de potasio-ácido nítrico fumante. Para ello, se adicionaba grafito a esta solución seguido de una

incorporación lenta de KClO_3 y se permitía que se produjera la oxidación. El óxido de grafito así constituido, se lavó con una solución de HCl al 5% para liberarlo de SO_4^{2-} y luego con agua destilada hasta que los iones Cl^- desaparecieran y al final se secura el óxido de grafito. Sin embargo, el método de Staudenmaier está ligado a ciertos inconvenientes, como, por ejemplo, que requiere mucho tiempo, ya que duraba aproximadamente una semana, y la explosividad seguía siendo siempre un peligro. Además, el óxido de cloro desarrollado en este proceso también debe eliminarse cuidadosamente con un gas inerte. Por lo tanto, este método necesita superar estas dificultades. Casi 60 años después de Staudenmaier, Hummers y Offeman desarrollaron un método para obtener óxido de grafito, comparativamente rápido, seguro y de menor tiempo de preparación a partir de la oxidación del grafito tratando el óxido con una mezcla sin agua de ácido sulfúrico concentrado, nitrato sódico y permanganato de potasio. Todo el proceso de oxidación se completó en dos horas dando lugar a un compuesto marrón amarillento con mayor grado de oxidación que en el método de Staudenmaier [60]. Desde entonces, se han desarrollado muchos otros métodos para formar óxido de grafito, casi todos basados de fuertes mezclas oxidantes que contienen uno o más ácidos concentrados y material oxidante [61].

1.4.2.1 Aplicaciones del óxido de grafito

Algunas de las aplicaciones del óxido de grafito son como catalizador, rellenos en polímeros, supercapacitores, sensores, para la eliminación de metales pesados, capacidad de almacenamiento de energía, su efecto de apantallamiento magnético, en la industria aeroespacial, entre otras [60, 61 y 62].

1.4.3 Grafeno (G) y óxido de grafeno (OG)

En 2004, Novoselov et al. separaron con éxito el G del estado monolítico utilizando un método de exfoliación por microordenador, lo que desafió un reto para la comprensión científica de los cristales bidimensionales. La estructura del grafeno (véase en la Fig. 5) se compone de una capa de átomos de carbono híbridos sp^2 independientes. Es un material a base de carbono, bidimensional, con una estructura cristalina hexagonal en forma de panal. Hasta ahora, el grafeno es el nanomaterial más fino y más resistente, con un grosor de 0.34 nm [63 y 64]. Cada átomo de carbono del G está unido a tres átomos de carbono adyacentes mediante un enlace σ . Lo más posible es que los electrones restantes formen un enlace π con los átomos circundantes debido a su incapacidad para formar un enlace, y la dirección de enlace será perpendicular al plano del grafeno. La estructura del G es muy estable, y su longitud de enlace C-C es 0.142 nm [65]. La conexión entre cada átomo de carbono del G es muy fuerte. Cuando se aplica una fuerza externa al G, la superficie atómica de su interior se deforma y se curva aún más para compensar la fuerza externa. De este modo, no hay reordenación ni desalineación entre los átomos de carbono, lo que contribuye a mantener una estructura estable [66]. Cuando los electrones del G se mueven en la órbita interna, no se produce ningún fenómeno de dispersión debido a la interferencia de defectos de la red [67 y 68]. Esta estructura de red le confiere al G varias propiedades excelentes. Hoy en día, existen diversos métodos para su obtención, pero entre los más utilizados se encuentran el decapado mecánico, el decapado

en fase líquida, la deposición química de vapor, el crecimiento epitaxial y los métodos redox [69].

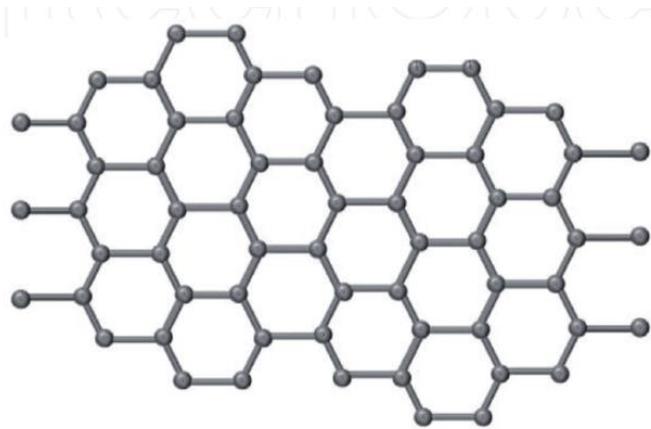


Figura 5. Estructura básica del G. Reproducción con permiso. *Creative Commons* 2020 [142]. *IntechOpen*.

Comparado con el G, el OG tiene las ventajas de producción a gran escala y fácil procesamiento. A menudo se utiliza como precursor para la preparación de óxido de grafeno reducido (OGr) [70]. El G tiene una estructura de red hexagonal plana. Hay 4 electrones de valencia por átomo de carbono, incluidos 3 electrones (electrón 2s, electrón 2px y electrón 2py), formando orbitales híbridos planos sp^2 . El electrón orbital restante forma un gran enlace π , y este electrón puede moverse libremente en el plano. El G y el OG muestran excelentes características eléctricas, mecánicas y propiedades térmicas debido a su estructura única y características morfológicas [71-77]. Muchos científicos han llevado a cabo una amplia investigación sobre la preparación y las propiedades del grafeno y el óxido de grafeno, y se ha descubierto que la diferencia fundamental entre el G y el OG es la adición de átomos de oxígeno unidos a algunos carbonos, como se muestra en la Figura 6. Como resultado, el G es hidrófobo por naturaleza, en tanto que el

OG es hidrófilo y se dispersa más fácilmente en el agua. Además, el OG contiene dominios aromáticos (sp^2) y alifáticos (sp^3), lo que aumenta el tipo de interacciones que pueden producirse en su superficie.



Figura 6. Oxidación del OG. Reproducción con permiso. ACS Publications Support 2016 [146]. Chemical reviews.

La preparación del OG se realiza generalmente mediante dos pasos de oxidación por intercalación de oxidantes y exfoliación de las láminas, como se muestra en la Figura 7 [78].

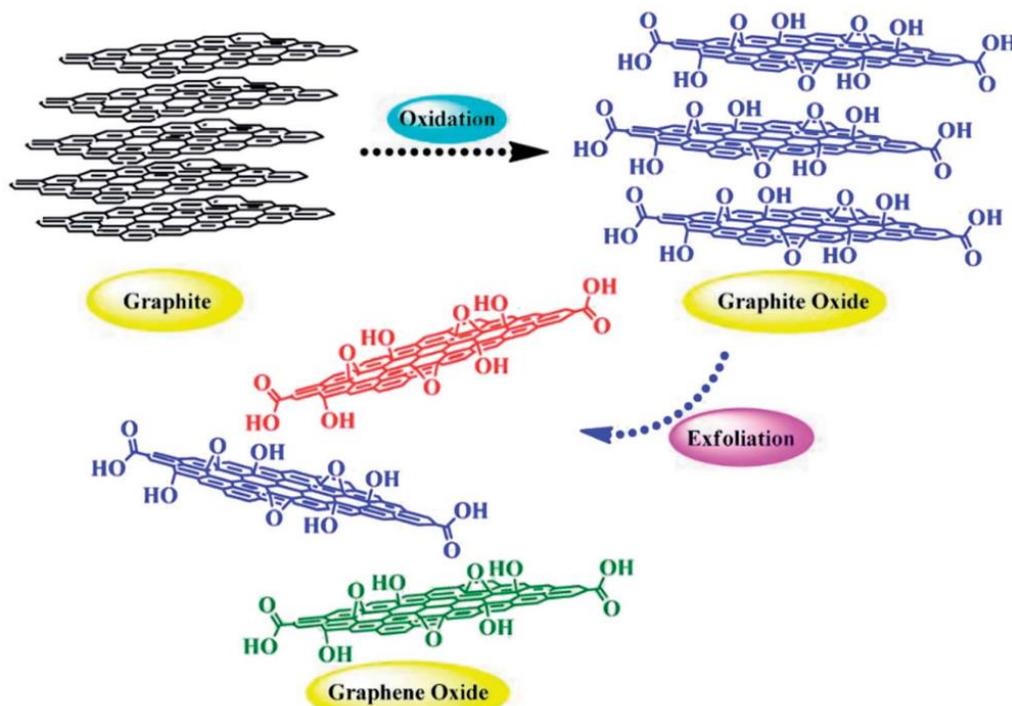


Figura 7. Oxidación y exfoliación del grafito. Reproducción con permiso. Creative Commons 2020 [78]. RSC advances.

1.4.3.1 Aplicaciones del G y OG

Existen muy diversas aplicaciones del G y del OG, como, por ejemplo, dispositivos de almacenamiento y conversión de energía [79], nanoelectrónica, materiales compuestos, recubrimientos anticorrosivos, en el área de la biomedicina, etc. [80, 81].

1.4.4 Reducción del OG

La propiedad más atractiva del OG es que puede reducirse (parcialmente) a láminas similares al grafeno eliminando los grupos que contienen oxígeno y recuperando una estructura conjugada. Las láminas de OGr suelen considerarse un tipo de grafeno derivado químicamente [82]. Por consiguiente, la reducción del OG es sin duda un tema clave, y diferentes procesos de reducción dan lugar a diferentes propiedades que, a su vez, afectan al rendimiento final de los materiales o dispositivos compuestos de OGr. Aunque el objetivo final de conseguir un grafeno perfecto es difícil de alcanzar, los esfuerzos de investigación lo han ido acercando [83].

1.4.4.1 Reducción térmica

Existe un interés creciente por la reducción directa del OG mediante recocido térmico, especialmente para obtener láminas de grafeno con propiedades estructurales y eléctricas similares a las del grafeno

prístino. La reducción térmica es particularmente preferida para varias aplicaciones nanoelectrónicas [84].

1.4.4.2 Reducción química

El reductor químico más utilizado ha sido el monohidrato de hidracina ($N_2H_4 \cdot H_2O$). El OGr obtenido mediante este método se considera que se asemeja en cuanto a sus propiedades electrónicas y estructurales. También se han utilizado catalizadores como el aluminio y el zinc en condiciones ácidas para conseguir una reducción sólida del OG en menos de una hora. Se han empleado disolventes como N,N-dimetilformamida (DMF), alcoholes (metanol (MeOH), etanol (EtOH) isopropanol (iPrOH) o alcohol bencílico (BnOH)) y agua. En el método DMF, el OG se dispersó en DMF mediante ultrasonido y se redujo en agua. También se han empleado diferentes agentes reductores a base de sodio para sintetizar el OGr, como el borohidruro sódico, el hipofosfito sódico monohidratado, el colato de sodio, el citrato de sodio, el tetraborato sódico decahidratado, el bisulfito sódico y el sulfuro de sodio. El ácido ascórbico (AA) es el agente reductor "verde" más estudiado para la síntesis de OGr. El uso de AA como reductor, por ejemplo, es barato, respetuoso con el medio ambiente, muy eficiente, el AA-OGr forma una dispersión estable en diversos disolventes (agua, N,N dimetilformamida (DMF) o N-metil-2-pirrolidona (NMP)), biocompatibilidad demostrada y fácil escalabilidad [84].

1.4.4.3 Aplicaciones del OGr

El OGr se puede utilizar principalmente para aplicaciones de la electrónica funcional, biomedicina, catalizadores, por mencionar algunas; así como para

sistemas de nanocompuestos, por ejemplo, polímeros/OGr, ferritas/OGr, biomoléculas/OGr, entre otros [84].

1.5 Nanocompuestos OGr/ferritas

Las ferritas se han considerado potenciales fotocatalizadores debido a su creciente utilización, reciclabilidad y estabilidad en diversos entornos acuáticos. El grafeno se ha utilizado para la síntesis de compuestos debido a sus notables propiedades, como su elevada estabilidad química, alta transparencia, gran superficie y alta transferibilidad de electrones. También es responsable del aumento de la actividad catalítica de las ferritas espinela. Este efecto sinérgico se atribuye a la gran superficie de los compuestos y a las propiedades electrónicas de estos materiales funcionales basados en el carbono. Por lo tanto, los nanocompuestos (NC's) OGr/ferritas han ganado popularidad debido al efecto combinado de las pérdidas dieléctrica y magnética del OGr y las ferritas, respectivamente [85,86].

1.5.1 Aplicaciones de NC's de OGr/ferritas

Existen diversas aplicaciones para los NC's de OGr/ferritas, por mencionar algunas se tienen, en biomedicina, fotocátalisis, supercapacitores, protección de interferencia electromagnética, entre otros. [87,90].

En esta investigación, las NPFE's se sintetizaron por autocombustión sol-gel, el OGr se llevó a cabo mediante el método de Hummers con la reducción del OG por la vía de reducción química y los NC's OGr/ferritas con el método de sonicación por ultrasonido.

1.6 Contaminación de aguas residuales

Se ha detectado en todo el mundo una tendencia al aumento de los contaminantes orgánicos en las fuentes de agua debido al incremento de la población mundial y al continuo desarrollo industrial y agrícola. Las aguas residuales que contienen una alta concentración de contaminantes biodegradables pueden tratarse mediante procesos de tratamiento biológicos. Sin embargo, las aguas residuales de varias industrias como la farmacéutica [91], la textil [92] y agrícolas [93] a menudo contienen contaminantes tóxicos con baja biodegradabilidad.

1.6.1 Tratamientos de aguas residuales

Las tecnologías de tratamiento biológico pueden dividirse en proceso aeróbico, proceso anaeróbico y una combinación de proceso anaeróbico y aeróbico. Las aguas residuales no deberían tratarse por métodos biológicos,

debido a su escasa biodegradabilidad. Las ventajas del tratamiento biológico son, el bajo coste y el efecto estable del tratamiento; por ello se puede utilizar como forma de pretratamiento en el tratamiento avanzado [94].

Aunque existen muchos métodos de tratamiento químico prometedores en el mercado, los agentes oxidantes utilizados en el proceso de tratamiento del agua tienen dificultades para descomponer la compleja estructura de los contaminantes. Las aguas residuales se tratan por métodos físicos o químicos, como:

- Coagulación y sedimentación, que consiste en añadir agentes químicos a las aguas residuales, dispersarlos mediante una mezcla rápida y convertir los contaminantes estables en materias inestables y precipitables. El mecanismo de coagulación es complejo. La sedimentación es el método más habitual posterior a la coagulación. La coagulación y la sedimentación tienen algunas ventajas, como un funcionamiento sencillo y una tecnología madura, pero es difícil eliminar la materia orgánica disuelta [94].
- Flotación, puede eliminar los sólidos en suspensión del efluente secundario. La tecnología característica es generar un gran número de burbujas diminutas inyectando aire en el agua residual, formando flóculos flotantes de menor densidad que las aguas residuales. Y puede flotar a la superficie de aguas residuales para separarlas [94].

- Adsorción con carbón activado, puede ser clasificada como adsorción física y adsorción química. La adsorción física es reversible y no hay selectividad para el adsorbato. Cuando el carbón activado se satura de adsorbatos, es fácil desorberse. Por el contrario, la adsorción química adsorbe sólo uno o varios adsorbatos específicos, lo que es irreversible y difícil de desorber. Este método es ampliamente utilizado para el tratamiento avanzado. Pero tiene algunas desventajas, como los costes altos, la baja eficacia de la regeneración y la complejidad del funcionamiento [94].
- Procesos de oxidación avanzada (POA), permiten oxidar los contaminantes gracias a la formación de radicales libres. Esos tipos de contaminantes no pueden ser degradados por agentes oxidantes comunes. Existen muchos tipos de POA, como la oxidación con aire húmedo, la oxidación con agua supercrítica, el reactivo de Fenton, la oxidación fotocatalítica, oxidación por ultrasonidos, oxidación electroquímica y ozonización [94].
- Separación por membranas, con una determinada fuerza motriz a través de la membrana, un compuesto del agua la permeabiliza selectivamente mediante medios separadores de membrana permselectivos, lo que se designa como separación por membrana. De esta forma lograr la separación, purificación y concentración de la

sustancia objetivo de la mezcla. Hay varias técnicas de separación por membranas en el tratamiento de aguas residuales, como la microfiltración, la ultrafiltración, la ósmosis inversa y la electrodiálisis [94].

1.6.2 Procesos de oxidación avanzada (POA)

Básicamente, se encuentran dos escenarios los cuales usualmente son empleados en preparativos de tratamientos para aguas residuales, implicando pasos de pretratamiento de sistemas mecánicos y físicoquímicos para reducir los componentes heterogéneos de los efluentes, seguido de un proceso de tratamiento avanzado. El proceso físicoquímico mejora la eficiencia de los tratamientos avanzados a través de la aglomeración de los contaminantes en porciones grandes para una óptima filtración y limpieza. Sin embargo, la degradación de componentes recalcitrantes emergentes con membrana y biorremediación en procesos de tratamiento avanzados apuntan a ser complejos. Entonces, se nombró a este problema POA, los cuales han ganado mucha atención debido a su potencial en degradación de una gran variedad de micro contaminantes orgánicos. Este proceso involucra la generación de reactivos potentes de radicales hidroxilos ($E_g = 2.8 \text{ eV}$) con energía fotónica y sin un tratamiento químico adicional que se le tenga que dar. Ejemplos, oxidación química (O_3 , reactivos Fenton), oxidación fotoquímica (UV/ O_3 , UV/ H_2O_2), fotocatalisis heterogénea (UV/ TiO_2), electrólisis y sonólisis; ver la Figura 8. Estas

tecnologías utilizan UV-A con longitudes de onda largas que rondan entre los 315-400 nm y UV-C con radiación de longitudes de onda corta que van desde los 100 nm hasta los 280 nm, estos degradan la mayoría de los contaminantes en el medio ambiente. Generalmente, los procesos de UV/O₃ y UV/H₂O₂ consumen grandes cantidades de oxidantes lo cual genera una operación bastante costosa. Por otro lado, los peligros asociados con la inestabilidad del gas ozono limita su aplicabilidad y es por eso que usualmente se acompaña de un dispositivo de contacto ozono-agua para convertir el ozono a su fase líquida, por lo tanto, incrementa su costo de producción. En cambio, las condiciones de operación considerables de temperatura ambiente y presión, así como el uso de catalizadores estables de bajo costo son más atractivos para la mineralización de contaminantes y productos secundarios. Esto hace que la fotocátalisis heterogénea sea más ventajosa que los POA's. Otras ventajas relevantes son: no produce fango, tasa de reacción rápida, bajo costo y su operabilidad a temperatura ambiente y condiciones de presión es más favorable [95].

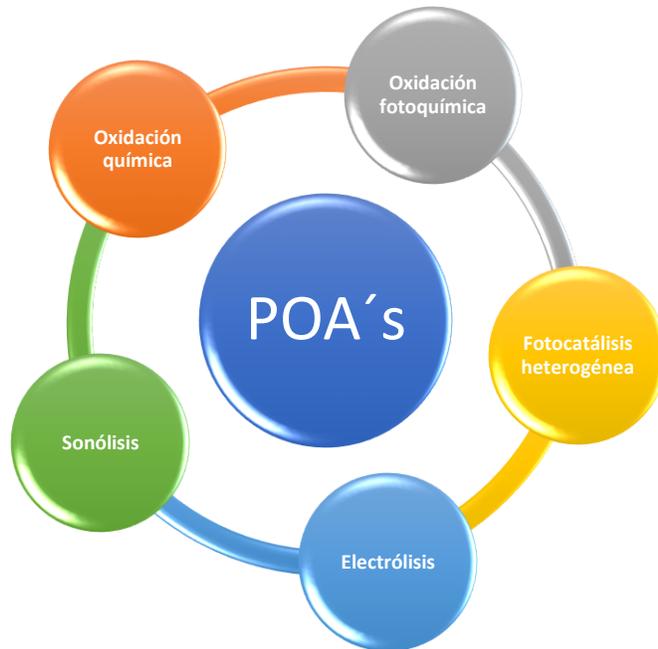


Figura 8. Tipos de procesos de oxidación avanzada.

1.6.3 Fotocatálisis heterogénea

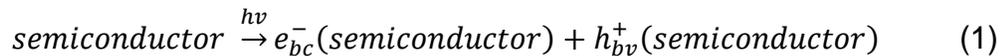
La fotocatálisis como uno de los POA's ha progresado rápidamente. Esta tecnología puede aplicarse a baja biodegradabilidad, alta complejidad y alta concentración de contaminantes en las aguas residuales. La fotocatálisis es una técnica ecológica que ha surgido como una alternativa esperanzadora para la degradación de muchos contaminantes orgánicos. Los puntos débiles del sistema fotocatalítico actual que limitan sus aplicaciones industriales son el bajo uso de luz visible, la rápida recombinación de cargas y la escasa capacidad de migración de los electrones huecos fotogenerados. Por lo tanto, varios elementos, como los metales nobles y los metales de transición, así como los no metales y metaloides (sobre todo, derivados del carbono, como el grafeno,

nanotubos de carbono y puntos cuánticos de carbono) se dopan en el fotocatalizador como cocatalizadores para mejorar el rendimiento de fotodegradación. La aplicación de los fotocatalizadores es uno de los tratamientos esenciales de contaminantes orgánicos como pesticidas, compuestos farmacéuticos, aceites y grasas, y colorantes en aguas residuales reales [94,96].

El campo de la fotocatalisis heterogénea se ha expandido rápidamente en las últimas décadas, habiendo experimentado diversos avances, especialmente en relación con la energía y el medio ambiente. Puede definirse como la aceleración de fotorreacciones en la superficie de un catalizador [97, 98]. En caso de que el fenómeno de fotoexcitación inicial se desarrolle en una molécula adsorbida que, a continuación, interactúa con el estado basal del sustrato catalizador, el mecanismo se designa como "fotorreacción catalizada". Si, en cambio, la fotoexcitación inicial tiene su origen en el sustrato catalizador y el catalizador fotoexcitado interactúa a posteriori con la molécula adsorbida en estado basal, el resultado es una "fotorreacción sensibilizada". En la generalidad de los casos, la fotocatalisis heterogénea se refiere a la fotocatalisis por semiconductores o a las fotorreacciones sensibilizadas por semiconductores [99].

En el procedimiento para llevar a cabo la fotocatalisis se utiliza una fuente de luz con un material semiconductor para iniciar la fotorreacción. Los catalizadores pueden efectuar oxidaciones y reducciones de sustratos simultáneamente. Puede utilizarse luz ultravioleta de longitudes de onda largas y/o luz solar. La

fotocatálisis sobre un semiconductor se origina por la absorción de un fotón con energía igual o mayor que la energía de la banda prohibida (E_g) del semiconductor, produciéndose pares electrón-hueco (e^-/h^+), según la ecuación (1).



donde, $h\nu$ es la energía de un fotón, bc es la banda de conducción y bv la banda de valencia.

Por consiguiente, tras la irradiación, la partícula del semiconductor puede desempeñar la función de donante o aceptor de electrones para las moléculas del medio circundante. El electrón y el hueco pueden recombinarse, liberando la energía luminosa absorbida en forma de calor, sin ningún efecto químico. De lo contrario, las cargas pueden moverse a sitios "trampa" a energías ligeramente inferiores. Las cargas aún pueden recombinarse o participar en reacciones redox con especies adsorbidas. En la Figura 9 se presenta un mecanismo simplificado para la foto-activación de un catalizador semiconductor. El hueco de la banda de valencia es altamente oxidante y el electrón de la banda de conducción es sumamente reductor. En la superficie externa, el electrón excitado y el hueco pueden participar en reacciones redox con especies adsorbidas como agua, iones hidroxilo (OH^-), compuestos orgánicos u oxígeno. Las cargas son capaces de reaccionar directamente con los contaminantes adsorbidos, aunque las

reacciones con el agua son más probables, ya que las moléculas de agua están mucho más presentes que las de los contaminantes. La oxidación del agua u OH^- por huecos, produce radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$). Como comparación el potencial oxidativo de un $\cdot\text{OH}$ es de 2.8 eV relativo al electrodo estándar de hidrógeno.

Uno de los catalizadores más estudiados es el dióxido de titanio (TiO_2), en la fotocatalisis del TiO_2 los radicales OH atacan con rapidez a los contaminantes en la superficie y en solución, y suelen ser los radicales más importantes que se forman. Una reacción importante del electrón de la banda de conducción es la reducción del O_2 adsorbido. [100].

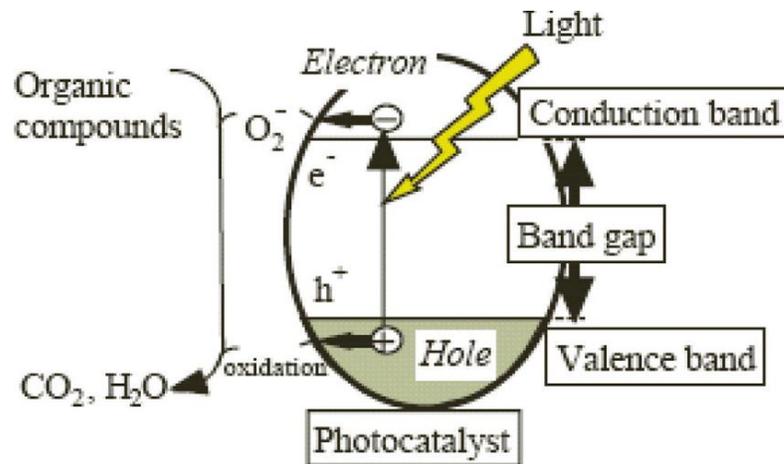


Figura 9. Mecanismo simplificado para la foto-activación de un catalizador semiconductor. Reproducción con permiso. *Creative Commons* 2019 [147]. *IntechOpen*.

1.6.4 Degradación fotocatalítica de colorantes

El colorante sintético es uno de los contaminantes más abundantes que pueden detectarse actualmente en las aguas residuales. Esto se atribuye a que

existe una amplia lista de productos que utilizan colorantes, como imprentas, alimentos y bebidas, productos farmacéuticos e industrias textiles. Estos colorantes sintéticos peligrosos y cancerígenos impiden la entrada de luz solar en las masas de agua, afectando a la naturaleza actividades acuáticas como la fotosíntesis y otros procesos de biodegradación [101]. Los colorantes más comúnmente investigados en fotocátalisis son la rodamina B, el azul de metileno y el naranja de metilo; en esta investigación se utilizará el colorante naranja de metilo (NM) en muestras sintetizadas para determinar y analizar la eficacia de remoción de dicho colorante en aguas. Los colorantes orgánicos con una estructura química compleja pueden generar aminas aromáticas como productos de transformación tras su liberación en el medio ambiente [102]. En la fotocátalisis, la degradación se inicia mediante el ataque de radicales $\cdot\text{OH}$ a los enlaces químicos más débiles de las moléculas del colorante, es decir, el enlace azoico ($-\text{N}=\text{N}-$). Esta estructura es normalmente atacada y se destruye la estructura conjugada [103]. Después de ello, los productos intermedios del proceso experimentarán una reacción radical en cadena con las moléculas de oxígeno y finalmente se descompondrán para formar agua y dióxido de carbono [104]. La reactividad de los colorantes en el proceso de degradación está sujeta a su estructura química. Los colorantes con estructura compleja suelen tener baja fotodegradabilidad, y las características de adsorción se ven afectadas por la presencia de grupos funcionales. Esto ha sido explorado por muchos investigadores que investigan la eliminación de varios colorantes bajo luz UV y visibles [105,106].

Existen numerosos estudios que demuestran la posible eliminación de estos contaminantes mediante un enfoque fotocatalítico empleando NPFE's y sus nanocompuestos, y son las principales áreas de interés de las investigaciones recientes [107-112]. Debido a su baja E_g , las ferritas pueden aprovechar la luz visible, por lo que son muy adecuadas para el tratamiento de aguas residuales en la degradación de contaminantes [113]. Así como también los nanocompuestos preparados mediante la incorporación de ferritas tipo espinela presentan varias ventajas, como la disminución de la energía de banda prohibida, la mejora de la estabilidad, la facilidad de separación de la mezcla de reacción mediante un campo magnético externo, y varias veces posible reutilización [114].

1.6.4.1 Naranja de metilo (NM)

Como se mencionó en el apartado anterior, en este proyecto nos enfocaremos en el colorante NM para realizar la aplicación a nuestros materiales semiconductores. Este colorante se ha usado desde hace muchos años como indicador ácido-base; en un medio ácido, el NM es de color rojo y en un medio básico es amarillo [143]. Es contaminante azoico común y, el 50% utilizado en todas las industrias [144]. Además, es normalmente contaminante cancerígeno, tóxico y mutagénico [145], es por ello, que las aguas contaminadas con este tinte deben ser atendidas urgentemente y se promueva el desarrollo de tecnología para la remoción de estos compuestos. Su estructura se muestra en la Figura 10.

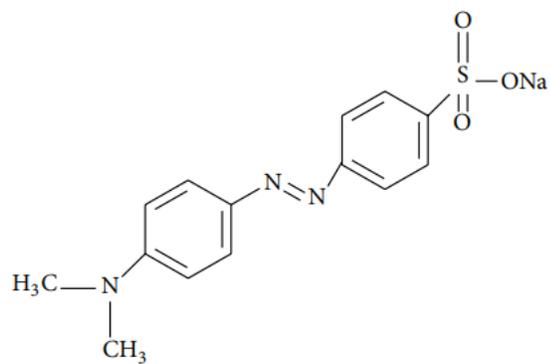


Figura 10. Estructura del colorante NM. Reproducción con permiso. *Creative Commons* 2015 [145]. *Journal of Nanomaterials*.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Antecedentes sobre la síntesis de auto combustión sol-gel de NPFE's

Como ya se mencionó en el capítulo 1, las NPFE cuentan con propiedades excepcionales para diversas aplicaciones. Su tamaño nanométrico beneficia para que dichas propiedades sean mayormente aprovechadas, por lo que es de gran importancia obtener los menores tamaños posibles. Hay diversas rutas de síntesis que han llevado a cabo diversos (as) investigadores (as) y han dado resultados exitosos de NPFE, como lo son, la hidrotermal, la auto combustión sol-gel, la coprecipitación, la sonoquímica, la microemulsión, la micela inversa, la molienda de bolas de alta energía, etc. No obstante, la síntesis de auto combustión sol-gel es uno de los métodos ampliamente utilizados para obtener polvos de ferritas a nanoescala gracias a su rentabilidad, su tratamiento térmico a baja temperatura, menor tiempo y fácil manejo en comparación con otros métodos [115].

En el año 2014 A. B. Salunke y colaboradores sintetizaron ferritas con fórmula química $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ con $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ y 0.4 mediante el método de auto combustión a bajas temperaturas utilizando glicina como combustible. La pureza de fase y la simetría de red cristalina las comprobaron mediante la caracterización de difracción de rayos X (DRX), los cuales fueron bien indexados utilizando las tarjetas JCPDS No.22-1086 y 74-2403, donde los planos de la estructura cúbica espinela son (111), (220), (311), (222), (400), (422) y (511), donde el (311) es el de mayor intensidad. Los tamaños de cristalito de las muestras van en un rango de 22.48 nm a 32.28 nm, los cuales calcularon con la ecuación de Scherrer, por otro lado, los tamaños de partículas que encontraron mediante un microscopio electrónico de transmisión (MET) rondan de los 30 nm a 39 nm [116].

K. Jalaiah y colaboradores en el año 2018 publicaron una investigación sobre la síntesis de NP's de ferritas con la fórmula $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.0, 0.8, 0.15, 0.24, 0.32$ y 0.40) co-sustituidas con Zr y Cu por el método de auto combustión sol-gel usando como combustible ácido cítrico y realizando un ajuste del valor del pH a 7. Los patrones de DRX corroboraron la estructura de espinela cúbica monofásica de los sistemas de ferrita. Los tamaños de cristalito que obtuvieron van de 9.1 a 14.78 nm y los tamaños de partícula de 15.5 a 37.37 nm [117].

Para el año 2020 Swapnil A. Jadhav y colaboradores prepararon nanoferritas de tipo espinela de Ni-Zn con fórmula química $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0) por el método de síntesis de auto combustión sol-gel utilizando como combustible urea y manteniendo un pH de 7 usando amonio. Los patrones de

DRX son los característicos de una ferrita de tipo espinela, con los planos (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) y (440) confirmando la fase y estructura deseadas. Los tamaños de cristalito que obtuvieron por la ecuación de Scherrer fueron de 23 a 15 nm y mencionan que la urea juega un papel muy importante en controlar el tamaño de la partícula. Por medio de un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo obtuvieron las micrografías que muestran que las ferritas tienen una forma esférica y también están aglomeradas debido a la interacción de los dipolos magnéticos. Por otro lado, el tamaño de partícula de las NP's oscilan de 15.85 a 18.45 nm [118].

T. Haritha y colaboradores en el 2020 obtuvieron ferritas con fórmula química $MnZnFe_2O_4$ por auto combustión sol-gel con urea como combustible. En su investigación mostraron los patrones de DRX de sus muestras las cuales tienen concordancia con la ficha JCPDS para $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$. Mediante microscopía electrónica de barrido determinaron los tamaños de las partículas que van de 30 a 40 nm aproximadamente y cuentan con una forma esferoidal [119].

En el año 2022 Muthana El ttayef y Zena Mohammed sintetizaron ferritas con fórmula química $Zn_{0.45}Mn_{0.55}Fe_2O_4$ por el método de auto combustión sol-gel a diferentes temperaturas con ácido cítrico como combustible y también utilizando amonio para ajustar el valor del pH a un valor de 7. Mediante la técnica DRX comprobaron la fase pura de la estructura cúbica espinela y con tamaños de cristalito de 27.99 nm a 30.77 nm. Por medio de MEB se observó que las NP's tienen una forma esferoidal y se encuentran aglomeradas [120].

2.2 Antecedentes sobre la síntesis de OGr por el método de Hummers

El OG (una lámina de grafeno decorada con grupos funcionales de oxígeno, como epóxidos o grupos carboxílicos) es un material soluble en agua. Posee un carácter hidrófilo y las moléculas de agua logran intercalarse fácilmente entre las capas de grafeno. Para sintetizarlo, se emplean habitualmente tres procedimientos: los métodos Staudenmaier, Brodie y Hummers Offeman (método Hummers). Todos ellos involucran la oxidación del grafito, aunque difieren en el tipo de ácidos minerales, agentes oxidantes, tiempo de preparación y el tipo de procesos de lavado y secado. El óxido de grafito obtenido con el método Hummers tiene una mayor distancia entre capas y una relación atómica C/O más elevada que los otros dos métodos.

En marzo del 2013 se publicó un artículo por los investigadores Minitha C. R. y Rajendrakumar R. T. en el que sintetizaron OGr por el método Hummers. Los espectros del OG y OGr que obtuvieron en la caracterización de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR por su sigla inglesa Fourier-Transform Infrared Spectroscopy) revelaron los exitosos procesos de oxidación y reducción tanto del OG como del OGr. Observaron que aparece un grupo aromático C=C alrededor de 1625 cm^{-1} , que se atribuye a las vibraciones de las moléculas de agua absorbidas y también a las vibraciones moleculares de los

dominios grafíticos no oxidados. Una señal más amplia e intensa en torno a 3400 cm^{-1} se asigna a grupos O-H. Otra señal alrededor de 1067 cm^{-1} se debe al grupo epoxi o al estiramiento C-O. En 650 cm^{-1} la señal se debe a la flexión fuera del plano de C-C (anillo bencénico). La señal 1067 cm^{-1} está asociado a la vibración del grupo epoxi e indica la intercalación exitosa del oxígeno y la formación de óxido de grafito. En el caso del OGr la intensidad de la señal del grupo epoxi disminuye, lo cual confirma la reducción de los grupos funcionales de oxígeno para formar OGr. Aquí la absorción debida al grupo C=O (1729 cm^{-1}) se encuentra muy disminuida en intensidad lo que ratifica la eliminación del grupo carboxílico tras la reducción. Una banda de absorción que aparece a 1583 cm^{-1} puede deberse a la vibración molecular del óxido de grafito reducido [121].

Para el año 2017 Syed Nasimul y colaboradores sintetizaron por el método Hummers modificado OG para reducirlo por la vía térmica y así, obtuvieron OGr. En las micrografías por MEB y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM sigla inglesa de High- Resolution Transmission Electron Microscopy) del OGr obtenido a partir del OG observaron una película ultrafina de grafeno e indicaron que mediante este proceso se puede sintetizar OGr con un espesor inferior a $\sim 10\text{ nm}$ [122].

En el 2018 Ana Elisa Ferreira y colaboradores sintetizaron OGr por el método de Hummers modificado. En la técnica de caracterización por espectroscopía Raman monitorearon los cambios estructurales durante los procesos de oxidación y reducción. Se logró analizar en los espectros la existencia de las

bandas importantes a considerar que son: D, G y 2D. La banda D (1327–1342 cm^{-1}) está asociada con los defectos o vacantes presentes en la estructura del carbono y con la presencia de carbonos sp^3 . La banda G (1588–1602 cm^{-1}) está relacionada con las vibraciones en el plano de los átomos de carbono con enlace sp^2 . La banda 2D (2686–2692 cm^{-1}) es un proceso de dos fonones de segundo orden que confirma el bajo número de capas. Según la interpretación del espectro OG, la banda D tiene mayor intensidad en relación al espectro del grafito debido a la generación de defectos, vacantes y distorsiones durante la oxidación. Cuando el grafito se oxida, la estructura del material se altera por la introducción de grupos funcionales. La funcionalización ocurre por la reacción de los orbitales π que transforman los enlaces sp^2 en sp^3 . Así, la tendencia es que la banda G aumente de intensidad o la señal no esté bien definida. Este hecho se observó en el espectro OG. Esta es también una explicación del ligero ensanchamiento y cambio a números de onda más altos en comparación con los espectros del grafito. En cuanto a la banda 2D, es casi inexistente ya que la estructura OG tiene un bajo número de capas y se caracteriza por ser una estructura tridimensional. Las bandas del espectro OGr son similares al espectro OG, pero tienen intensidades bajas en las bandas G y D. Es menos intenso debido al aumento de la cristalinidad relacionado con la desoxigenación de la estructura y la disminución de los carbonos sp^3 . Para la banda 2D, el aumento en el número de capas de grafeno hace que esta banda asuma modos superpuestos, lo que lleva a una disminución de la intensidad y la simetría. Esta diferencia permite distinguir los materiales según su número de capas. Por lo tanto, en el espectro de OGr, la presencia de la banda 2D indica su formación

con una organización estructural baja y múltiples capas. La relación entre las bandas D y G ha sido bien establecida como un método para dilucidar la organización estructural. La intensidad relativa de estas bandas (I_D/I_G) es una estimación del nivel de desorden en el grafeno. El valor obtenido es una herramienta cualitativa para evaluar los defectos estructurales en el material. En este contexto, el I_D/I_G aumenta de 0.11 (grafito) a 1.15 (OG) indicando un grado de cristalinidad debido a la introducción de grupos funcionales. Después de la reducción térmica, el I_D/I_G disminuye de 1.15 (OG) a 0.86 (OGr). Además, la adición de defectos conduce a una estructura más amorfa que disminuye I_D/I_G y también indica el cambio en la hibridación de sp^3 a sp^2 . Sobre sus resultados de la medición por DRX el difractograma del grafito exhibe una reflexión basal (002) con una señal intensa en $2\theta = 26.55^\circ$ correspondiente a la disposición hexagonal y el apilamiento de las capas atómicas. En el OG, el plano (002) se desplaza a un ángulo inferior de $2\theta = 11.15^\circ$ debido al aumento del espacio interplanar (7.95 Å) por la oxidación de la estructura cristalina del grafito. Después de la reducción, el espacio interplanar se redujo en gran medida debido a la eliminación de los grupos funcionales. Al comparar el difractogramas de OG, se observa que el plano (002) se desplazó a un ángulo mayor de 2θ , lo que indica que OG se redujo. Por lo tanto, los resultados encontrados en DRX para los tres materiales sugieren que la síntesis de OGr fue bastante efectiva [123].

2.3 Antecedentes sobre la síntesis sonoquímica de NC's de ferrita/OGr con su potencial aplicación para fotocátalisis de degradación de colorantes en aguas

Hafsa Javed y colaboradores publicaron una investigación en el año 2019 donde sintetizaron NP's de $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ de gran calidad y separables magnéticamente, esto fue mediante el método de coprecipitación asistida por un surfactante. La estructura de espinela de estas NP's de ferrita lo confirmaron mediante DRX. El OGr lo prepararon con el método Hummers modificado y fue utilizado para obtener compuestos con las NP's de ferrita. La distribución homogénea de las NP's de ferrita sobre las láminas de grafeno se observó en las micrografías de MEB. El compuesto OGr/ferrita mostró una fuerte absorción en la región visible en las mediciones UV-Vis. La E_g de las nanopartículas de $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calculada mediante el diagrama de Tauc fue de 1.91 eV, por lo que se encuentra en la región visible, ya que es < 3.0 eV. La E_g de las NP's de ferrita se redujo a 1.84 eV cuando se mezclaron con OGr. La actividad fotocatalítica de las nanopartículas de ferrita se analizó mediante la descomposición fotoquímica del colorante azul de metileno (MB) bajo irradiación de luz visible en la que en un tiempo de 56 minutos las NP's $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ lograron un 55 % de degradación, mientras los compuestos OGr/ $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ en el mismo tiempo degradaron un 95 % el MB del agua. La fotodegradación mejorada del MB por OGr/ $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ se atribuyó a la separación efectiva de los pares electrón-hueco fotogenerados. Las NP's de ferrita presentan naturaleza ferromagnética, por lo que pueden ser recuperadas fácilmente por

imanes convencionales. Así, estas nanopartículas de ferrita y sus nanohíbridos con OGr pueden reutilizarse fácilmente [124].

En el año 2021 Adeel Ahmed y colaboradores estudiaron la ferrita de manganeso y cobalto sustituida por circonio ($Mn_{0.2}Co_{0.8}Zr_xFe_{2-x}O_4$) y sus compuestos a base de OGr (OGr/ $Mn_{0.2}Co_{0.8}Zr_xFe_{2-x}O_4$) sintetizados por los métodos de coprecipitación y ultrasonido respectivamente, para ser utilizados como materiales fotocatalizadores eficaces para la degradación del colorante amarillo de alizarina (R (AYR)). Realizaron un análisis DRX para estudiar las estructuras cúbicas de espinela de las NP's obteniendo un tamaño en el rango de 18-24 nm. La MEB reveló la formación de NP's de forma esferoidal y su dispersión en la superficie exfoliada del OGr. En cuestión de las propiedades magnéticas, la magnetización de saturación y la remanencia de sus muestras disminuyeron entre mayor composición de circonio se tenía en los compuestos y esto fue de 57.23 a 24.16 emu/g en las NP's de ferritas y 27.68-13.98 emu/g en los NC's, sin embargo, la coercitividad aumentó de 1067.76 Oe a 1616.97 Oe debido a la incorporación de Zr^{+4} . Los rendimientos de la degradación de las NP's y de los NC's se evaluaron contra el colorante AYR bajo irradiación de luz visible. La energía de la banda prohibida de las muestras se encuentra en el rango de 1.82-1.96 eV a medida que la cantidad de Zr^{+4} en las muestras aumentó de $x = 0.0$ a $x = 0.15$. Los NC's OGr/ $Mn_{0.2}Co_{0.8}Zr_xFe_{2-x}O_4$ mostraron un mayor rendimiento de degradación ya que alcanzaron un 92.49% de degradación del colorante en 70 minutos, mientras que en el caso de las NP's $Mn_{0.2}Co_{0.8}Zr_xFe_{2-x}O_4$ se degradó el

52.45% del colorante en 120 minutos. La mayor fotodegradación de los nanocompuestos se atribuyó a la gran superficie y a la menor magnetización, lo que los convierte en candidatos potenciales para su aplicación en la purificación del agua. en la purificación del agua [125].

2.4 Objetivos y delimitaciones de la investigación

2.4.1 Análisis crítico

Realizando un análisis crítico de los antecedentes sabemos que los nanocompuestos de ferritas injertadas en OGr están en las más recientes investigaciones científicas como candidatos excepcionales, ya que cuentan con excelentes propiedades ópticas y electrónicas, una gran estabilidad química, una amplia superficie, alta resistividad eléctrica, alta anisotropía magnética y su estabilidad electroquímica, hacen que este nanocompuesto sea un potencial removedor de colorantes en aguas.

La fotocatalisis como método para la descontaminación de aguas residuales, constituye una de las técnicas más empleadas en la actualidad por ser un proceso factible y cuidadoso con el medio ambiente ya que emplea luz solar para lograr la degradación de un muy alto porcentaje de los contaminantes colorantes. Este proceso ocurre sobre la superficie de un material semiconductor con propiedades fotocatalíticas que acelera la velocidad de la reacción, es por ello que en la búsqueda de nuevos y mejores fotocatalizadores se ha centrado una

gran parte de las investigaciones relacionadas con esta área. Especialmente los materiales de OGr/ferritas muestran una grande área superficial, eficiente rendimiento fotocatalítico y se puede llevar a cabo la reutilización del material por sus propiedades magnéticas.

Estas investigaciones realizadas indican que realmente es factible e interesante estudiar, sintetizar y caracterizar el nanocompuesto OGr/Mn_{0.5}Zn_{0.5}Zr_xFe_{2-x}O₄ que se propone en este proyecto, así como el estudio de sus propiedades fotocatalíticas y magnéticas para la remoción del colorante NM en aguas y así evitar daños al medio ambiente.

2.4.2 Aportación científica

En esta investigación se sintetizaron por el método de auto combustión sol-gel con un surfactante las ferritas Mn_{0.5}Zn_{0.5}Zr_xFe_{2-x}O₄ (x = 0.05, 0.10 y 0.15) que después fueron injertarlas mediante el método de ultrasonido en OGr, el cual fue obtenido por el método Hummers modificado y reducción química, obteniendo un material con una E_g en la región del espectro visible, baja recombinación de los pares electrón/hueco y con propiedades magnéticas para su reutilización. Todo ello para obtener un semiconductor capaz de transportar electrones toda vez que han sido excitados por alguna fuente de energía como la luz solar y así, tenga un buen rendimiento para la remoción del colorante NM en aguas.

2.4.3 Hipótesis

Es factible obtener compuestos de ferritas basados en OGr con fórmula $\text{OGr/Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Zr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ sustituyendo Zr en diferente estequiometría ($x = 0.05, 0.10$ y 0.15) con tamaño nanométrico, alta pureza y cristalinidad, así como, con alta actividad fotocatalítica y mostrando un comportamiento ferrimagnético para su reutilización obteniendo un material con potencial aplicación en la remoción de al menos el 70% del colorante NM en aguas a 5 ppm.

2.4.4 Objetivos

2.4.4.1 Objetivo específico

Sintetizar, caracterizar y estudiar las propiedades fotocatalíticas y magnéticas de nanocompuestos de ferritas $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Zr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0.05, 0.10$ y 0.15) injertadas en OGr.

2.4.4.2 Objetivos generales

- Sintetizar mediante el método de auto combustión sol-gel con un surfactante las ferritas $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Zr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0.05, 0.10$ y 0.15).
- Caracterizar las ferritas obtenidas con las técnicas de DRX, SEM, STEM, EDX, VSM, UV-Vis y PL.

- Reducir químicamente el OG obtenido por el método Hummers modificado.
- Caracterizar las láminas de OGr con DRX, FTIR, SEM, Raman y UV-Vis.
- Sintetizar por el método de ultrasonidos los nanocompuestos OGr/Mn_{0.5}Zn_{0.5}Zr_xFe_{2-x}O₄ (x = 0.05, 0.10 y 0.15).
- Caracterizar los nanocompuestos obtenidos mediante las técnicas instrumentales SEM, SQUID, UV-Vis y PL.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de las NP's Mn_{0.5}Zn_{0.5}Zr_xFe_{2-x}O₄ y de los nanocompuestos OGr/Mn_{0.5}Zn_{0.5}Zr_xFe_{2-x}O₄ (x = 0.05, 0.10 y 0.15) mediante la remoción del colorante NM en aguas.

2.4.5 Metas

2.4.5.1 Metas académicas

- Obtener el grado de Maestra en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales.
- Presentar resultados de la investigación en seminarios y congresos.
- Publicar un artículo científico en una revista indexada.

2.4.5.2. Metas científicas

- Obtener las capacidades, conocimientos y habilidades actuales acerca de la síntesis y caracterización de NP's de ferritas $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Zr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0.05, 0.10$ y 0.15).
- Obtener las capacidades, conocimientos y habilidades actuales acerca de la síntesis y caracterización del OGr.
- Obtener las capacidades, conocimientos y habilidades actuales acerca de la síntesis y la caracterización de los NC's OGr/ $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Zr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0.0, 0.05, 0.10$ y 0.15).
- Obtener las capacidades, conocimientos y habilidades para el análisis de los resultados de las propiedades fotocatalíticas para su aplicación de degradación de colorantes en aguas.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

3.1 Síntesis por auto combustión sol-gel para obtención de $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Zr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0.0, 0.05, 0.10$ y 0.15)

Las muestras se prepararon por el método de auto combustión sol-gel usando dos diferentes combustibles (glicina y urea) y un surfactante (CTAB, por sus siglas en inglés). Para la síntesis se utilizaron las sales de los metales precursores, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; así como los combustibles, glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) y urea (NH_2CONH_2), y el surfactante Bromuro de hexadeciltrimetilamonio ($(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$), todos los reactivos antes mencionados son de un grado de pureza $\geq 97\%$ y obtenidos de Sigma Aldrich. Los reactivos se pesaron en cantidades estequiométricas con una relación de 1:0.8:0.1 de sales a combustible a surfactante respectivamente, después se fueron añadiendo a 100 ml de agua destilada en un vaso de precipitado para obtener una solución. En seguida, se colocó en una plancha térmica para someterla a agitación magnética y calentamiento continuo hasta que la solución alcanzara una temperatura de 100 °C llevándola a la formación de un

gel, lo que provocó un cambio en el color de tono rojizo a uno marrón muy oscuro casi negro. Posteriormente, el gel se colocó en un crisol de alúmina y se introdujo en una mufla para llevar a cabo un calentamiento a 600 °C por 1 hora para producir la auto combustión del gel. A continuación, se obtuvieron los polvos de ferritas, las cuales se molieron en un mortero de ágata y se situaron en viales para sus respectivas caracterizaciones.

3.1.1 Ajuste de parámetros de la síntesis por auto combustión sol-gel para obtención de $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Zr_xFe_{2-x}O_4$ ($x = 0.0, 0.05, 0.10$ y 0.15)

Para lograr una mayor cristalinidad se consideró adicionar al método de síntesis, un tratamiento térmico de 100 °C con diferentes tiempos de duración, así como ajustes en las variaciones de los siguientes parámetros: relación de sales a combustible a surfactante, temperatura y tiempo de calentamiento para desencadenar la auto combustión. Con ello se realizaron una serie de experimentos para conocer el efecto, ventajas y desventajas de cada experimento y así, conocer los parámetros más óptimos para la obtención compuestos con una mayor cristalinidad, pureza y tamaño. Dichos ajustes fueron relevantes para que se cumplieran los objetivos predichos en esta investigación.

3.1.2 Ajuste de pH de la síntesis por auto combustión sol-gel para obtención de $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Zr_xFe_{2-x}O_4$ ($x = 0.0, 0.05, 0.10$ y 0.15)

Al realizar las variaciones de los parámetros mencionados en 3.1.2 se observó que aún se podría mejorar la ruta de síntesis para mayor cristalinidad incrementando el pH de la solución a un valor de 10 para lo cual se utilizó hidróxido de amonio (NH_4OH). Se eligieron los compuestos con mayor cristalinidad que fueron los de la relación 1:0.5:0.1 sales a urea a surfactante, con un calentamiento para la auto combustión de 250 °C por 1 hora y un tratamiento térmico de 100 °C durante 1 hora. La información se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Tabla de parámetros óptimos de la síntesis por auto combustión sol-gel para la obtención de las muestras F1, F2 y F3.

Muestra	Relación 1:0.5:0.1	Urea	CTAB	pH 10	Combustión 250 °C	1 h	Tratamiento térmico 100 °C	1 h
F1	*	*	*	*	*	*	*	*
F2	*	*	*	*	*	*	*	*
F3	*	*	*	*	*	*	*	*

En la Figura 11 se muestra un diagrama de la ruta del método final con todos los parámetros ajustados que se ha utilizado para este proyecto de investigación en síntesis de los compuestos de ferritas.



Figura 11. Diagrama de ruta final (con ajustes de parámetros) de síntesis por el método de auto combustión sol-gel asistido por CTAB para la obtención de las NP's de ferritas $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Zr_xFe_{2-x}O_4$ con $x=0.05, 0.10$ y 0.15

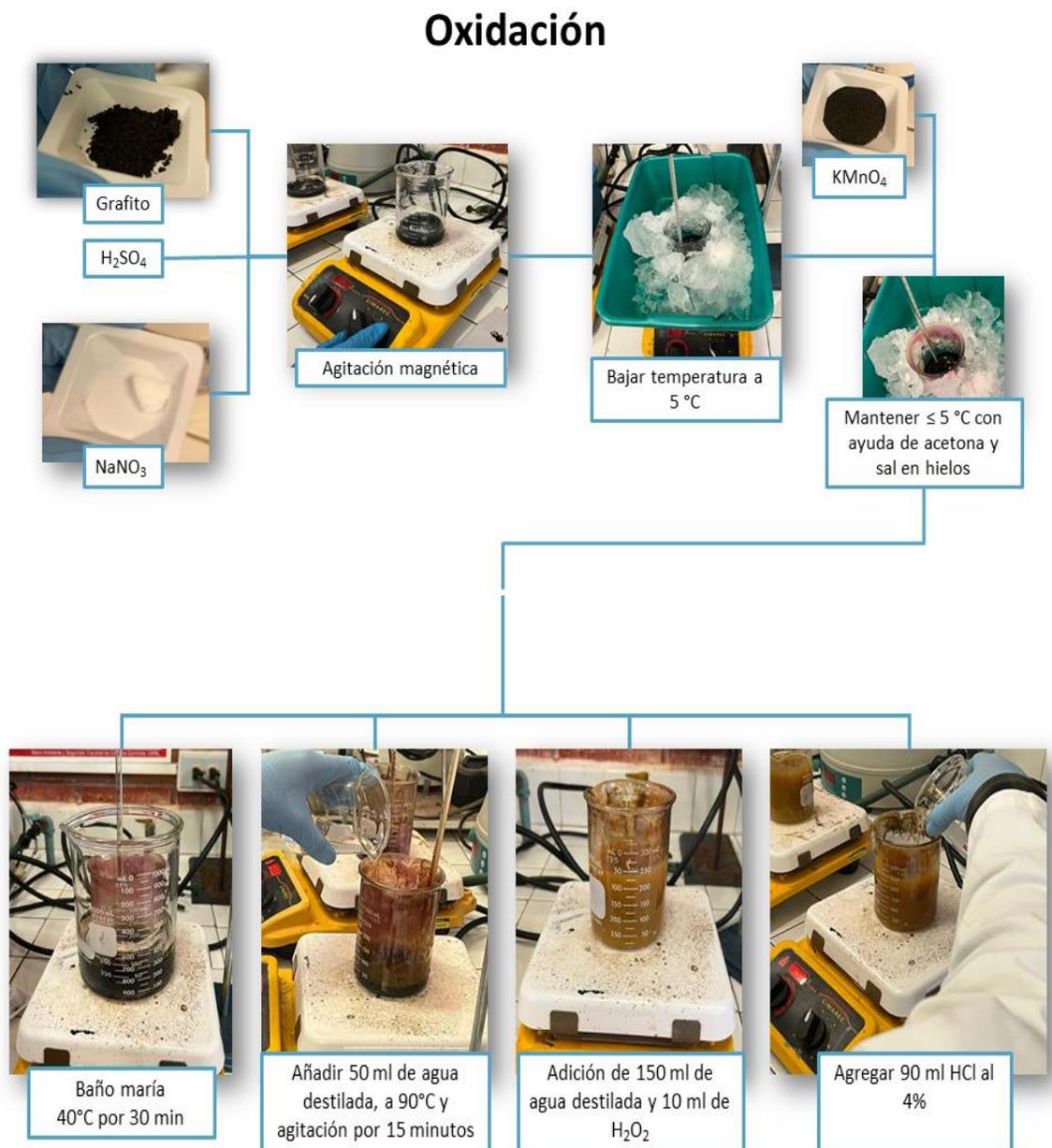
3.2 Síntesis de óxido de grafeno reducido (OGr) por el método de Hummers modificado

La síntesis del OGr se llevó a cabo mediante el método de Hummers modificado, en el cual primero se obtiene óxido de grafito para después realizar la exfoliación con la que se produce el óxido de grafeno y al final se lleva a cabo la reducción para alcanzar el óxido de grafeno reducido. Se emplearon como precursores, polvo de grafito, ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄), nitrato de sodio (NaNO₃), permanganato de potasio (KMNO₄), peróxido de hidrógeno (H₂O₂) y ácido clorhídrico (HCl), todos los reactivos con un grado de pureza $\geq 98\%$. Para su elaboración, se trabajó con vasos de precipitado, un mortero de ágata, una plancha de calentamiento con agitación magnética, un agitador magnético, una centrifugadora, un baño de ultrasonidos y una mufla con calentamiento controlado.

3.2.1 De polvo de grafito a óxido de grafito

En un vaso de precipitado se incorporan 25 ml de H_2SO_4 concentrado y añaden 0.5 g de grafito llevándolo a agitación constante y a temperatura ambiente (solo para mezclar el ácido con el grafito). En seguida, se agregan 0.5 g de NaNO_3 y se sitúa el vaso de precipitado con la mezcla en un baño con hielos para así, bajar la temperatura de la mezcla hasta alcanzar aproximadamente $5\text{ }^\circ\text{C}$, esto se logra más rápido con ayuda de acetona y sal en el hielo. Después, se adiciona poco a poco 3 g del KMNO_4 con bastante cuidado, ya que es un fuerte oxidante y puede provocar una explosión si no se mantiene a baja temperatura. Luego, se pone en un baño de agua para que la solución aumente a $40\text{ }^\circ\text{C}$, alcanzándola, se deja por 30 min en agitación y a temperatura constante. Lo siguiente es agregar 50 ml de agua destilada y de nuevo aumentar la temperatura de la solución hasta $90\text{ }^\circ\text{C}$ para dejarla en agitación magnética y a temperatura constante por 15 min, pasando ese tiempo, se suman a la solución 150 ml de agua destilada, seguida de una lenta adición de 10 ml de peróxido de hidrogeno y se observa que pasa de un color café a uno amarillo. Posteriormente se adicionan 90 ml de HCl al 4% y se realizan aproximadamente 11 lavados con agua destilada hasta alcanzar un pH con valor en un rango de 6 a 7, para ello, ayudándose de la centrifugación. A continuación, se incorpora a la mufla para el secado a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas. Finalmente, se retira de la mufla, el polvo alcanza la temperatura ambiente y se procede a molerlo en el mortero de ágata. El

diagrama de la ruta de síntesis del proceso de oxidación se puede observar en la Figura 12.



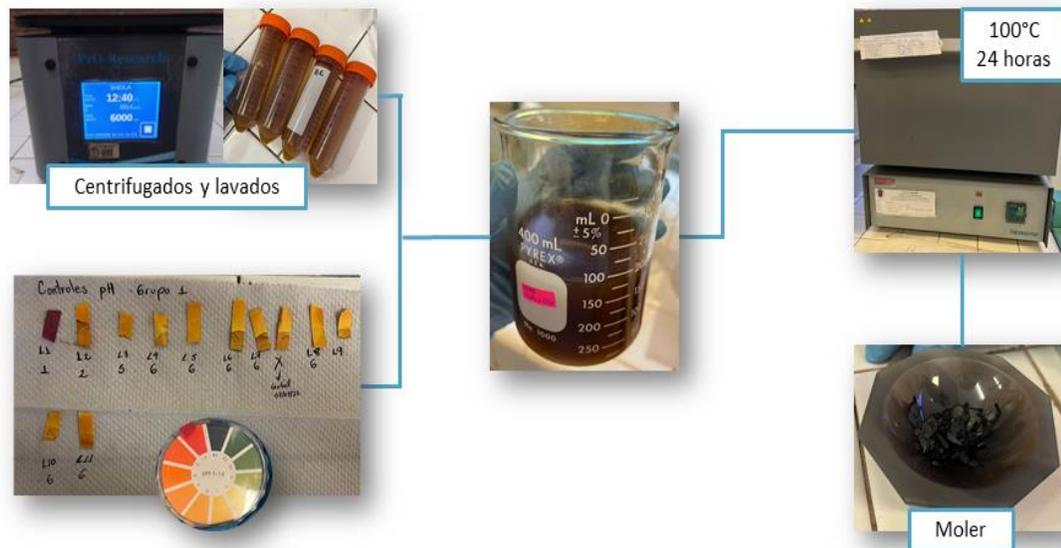


Figura 12. Diagrama de síntesis por el método Hummer's modificado (etapa de oxidación) para la obtención de óxido de grafito

3.2.2 Exfoliación del óxido de grafito y la obtención del óxido de grafeno (OG)

Al obtener la oxidación del grafito, se procedió a su exfoliación de la siguiente manera, se pesaron 0.25 g de polvo de óxido de grafito y se adicionaron a 250 ml de agua destilada en un vaso de precipitado. Para homogenizar la solución se utilizó un baño de ultrasonidos durante una hora. Después, se realiza el secado en una mufla a 100 °C por 24 horas. En seguida, los polvos obtenidos se muelen en el mortero durante 15 minutos aproximadamente. A continuación, envían las muestras a caracterizar por diferentes técnicas. El diagrama de la síntesis de la

etapa de exfoliación del óxido de grafito para obtener óxido de grafeno se puede observar en la Figura 13.

Exfoliación



Figura 13. Diagrama de síntesis por el método Hummers modificado (etapa de exfoliación) para la obtención de óxido de grafeno

3.2.3 Reducción química del OG

Se pesan 0.25 g de OG, el cual se incorpora a un vaso de precipitado con 250 ml de agua destilada. Posteriormente, se añaden 0.09 g de ácido ascórbico y se coloca el vaso de precipitado en una plancha para que se lleve a cabo una agitación magnética por 15 minutos. A continuación, la solución se introduce a una mufla de calentamiento controlado con una temperatura de 100 °C por 24 horas llevando a cabo el secado. Después, los polvos de OGr obtenidos se muelen en el mortero de ágata durante 15 minutos aproximadamente para colocar las muestras en viales y enviarlas a caracterizar por las técnicas

requeridas. El diagrama de la etapa de reducción del OG se ilustra en la Figura 14.

Reducción



Figura 14. Diagrama de la ruta de síntesis de la etapa de reducción del OG para la obtención de óxido de grafeno reducido

3.3 Síntesis por el método de ultrasonido de los nanocompuestos OGr/Mn_{0.5}Zn_{0.5}Zr_xFe_{2-x}O₄

Para obtener los nanocompuestos OGr/ferritas, se pesan las ferritas Mn_{0.5}Zn_{0.5}Zr_{0.05}Fe_{1.95}O₄, Mn_{0.5}Zn_{0.5}Zr_{0.10}Fe_{1.9}O₄, Mn_{0.5}Zn_{0.5}Zr_{0.15}Fe_{1.85}O₄ y el OGr en cantidades estequiométricas respecto a la relación 1:0.97 de ferrita a OGr, y después se añaden los compuestos a un vaso de precipitado con 250 ml de agua destilada. Luego, se incorporan a un baño de ultrasonido para que se realice la dispersión de partículas que fue por un tiempo de 1 hora. En seguida, la solución se lleva a una plancha de calentamiento y agitación magnética por 1 hora a 60 °C. A continuación, se introduce a una mufla de calentamiento controlado a una temperatura de 100 °C por 24 horas para realizar el secado. Finalmente, se

obtienen los polvos de $\text{OGr/Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Zr}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$, $\text{OGr/Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Zr}_{0.10}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$ y $\text{OGr/Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Zr}_{0.15}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$ para enviarlos a las técnicas de caracterización correspondientes (ver Figura 15).



Figura15. Diagrama de la ruta de síntesis por ultrasonido para la obtención de $\text{OGr/Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Zr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ con $x=0.5, 0.10$ y 0.15

3.4 Disposición de residuos

Los efectos de la globalización nos han generado muchos beneficios, pero también muchas afectaciones en nuestro medio ambiente, como la contaminación en el aire, el suelo y agua. Esta problemática causa problemas médicos y de adaptación a todos los seres vivos. Por lo anterior, en esta investigación cumplimos con nuestro granito de arena para ir erradicando la contaminación, en primera instancia reduciendo el consumo de reactivos, y en segundo, cumpliendo con la disposición de residuos. Por ello, seguimos el reglamento de disposición de residuos de la FCQ de la UANL. En la Tabla 2, se muestran los lineamientos utilizados para desechar los residuos que generamos.

Al momento de sintetizar ferritas, se generaron residuos que se destinaron al “Contenedor A”; soluciones inorgánicas debido a sus precursores. En el caso de la síntesis del OGr, los residuos se depositaron en el “Contenedor A”; soluciones inorgánicas ácidas. Consumibles del laboratorio (sanitas y guantes), fueron depositados en los contenedores denominados como “Basura industrial”. Los desechos generados en los ensayos de fotocatalisis, jeringas y filtros de plástico, fueron dispuestos a plástico impregnado con sustancias peligrosas; los residuos de las soluciones de colorantes, se tiraron en los contenedores “E orgánico”.

Tabla 2. Disposición de residuos de acuerdo al reglamento de la FCQ, UANL.

Residuo	Contenedor
Soluciones salinas de pH=6-8, sales, ácidos y bases inorgánicos	A
Sólidos inorgánicos, sales inorgánicas	B
Orgánico: muy tóxico, cancerígeno, orgánico	E Orgánico
Contenedores vacíos que contuvieron reactivos o residuos peligrosos	Plástico impregnado con sustancias peligrosas
Sanitas y/o guantes impregnados con residuos peligrosos	Basura industrial

3.5 Técnicas de caracterización de compuestos

3.5.1 Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de DRX en polvos es rápida y permite analizar cuantitativamente y cualitativamente la estructura cristalina de los compuestos e identificación de fases y tamaños de cristalitos. Esta técnica se basa en la interacción constructiva de rayos X monocromáticos y una muestra. Estos rayos son emitidos por un tubo de rayos catódicos que son filtrados con el fin de que sean monocromáticos, los cuales, se coliman para definir un haz que se dirige hacia la muestra a analizar. Cuando el haz incide con la muestra se produce una interferencia constructiva, este fenómeno sucede cuando hay una superposición de ondas y, la onda resultante obtiene una amplitud mayor a las de las ondas iniciales, por lo cual, se cumple la ley de Bragg; esta ley correlaciona la longitud de onda de la radiación electromagnética con el ángulo de difracción y la distancia de la red en una muestra cristalina (ver ecuación 2).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2)$$

donde, n es el orden, λ la longitud de onda y d es el espaciamiento de red. Después, los rayos los detecta el equipo para su análisis en un rango de 2θ ángulos, todas las posibles direcciones de difracción de la red deben ser obtenidas debido a la orientación aleatoria. La conversión de las señales de

difracción a espaciamientos (d) permite la identificación de la estructura cristalina de la muestra, ya que, cada estructura tiene d únicos. Debido a ello, es típico identificar los patrones de DRX comparándolos con referencias estándar. Los difractómetros, cuentan esencialmente con, un portamuestras, un tubo de rayos X y un detector de rayos X. En este proyecto se utilizaron dos equipos, el primero es un difractómetro de rayos X Brucker D2 Phaser (véase la Fig. 16) que proporciona una calidad y velocidad en toma de datos. Este equipo utiliza imágenes de difracción 2D en geometría Bragg Brentano para visualizar problemas de preparación de muestras y también evita resultados no representativos estadísticamente. Las muestras se caracterizaron a temperatura ambiente con una radiación monocromática de $\text{Cu K}\alpha$ $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$, la intensidad fue medida en el intervalo 2θ de 5° a 90° con un paso de 0.05 cada 0.5 s , dicho equipo se encuentra en el Laboratorio de Materiales II de la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL.

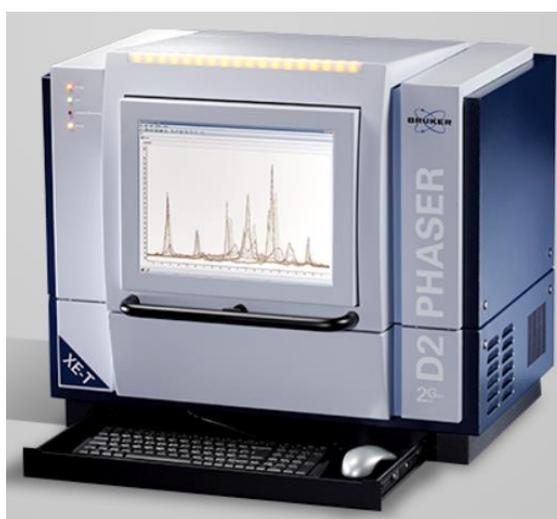


Figura 16. Difractómetro de rayos X Brucker D2 Phaser

El segundo equipo que se utilizó durante la estancia de investigación en la Universidad de Castilla - La Mancha (UCLM), fue un difractor de Rayos X, marca Philips (PANALYTICAL) modelo X'Pert MPD (véase la Fig. 17), el cual utiliza un tubo con ánodo de cobre, radiación $\text{Cu K}\alpha$ $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$, con rendija de divergencia programable fija o automática entre 0.5 y 20 mm, goniómetro con precisión de 0.001° en 2θ , monocromador de grafito y detector proporcional sellado de gas xenón. La intensidad fue medida en el intervalo 2θ de 5° a 90° con un paso de 0.05 cada 0.5 s, dicho equipo se encuentra en el Instituto Regional de Investigación Científica Aplicada (IRICA) en la UCLM de Cd. Real, España.



Figura 17. Difractor de Rayos X, marca Philips (PANALYTICAL) modelo X'Pert MPD

3.5.2 Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR)

La espectroscopía FTIR con zona del infrarrojo medio que va de 4000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} se utilizó para caracterizar los compuestos OG y OGr. Este espectro infrarrojo (IR), del latín “infra” que significa “inferior” o “de abajo”, se realiza al pasar radiación a un material, en nuestro caso, son polvos y así, determinar cuánta parte de radiación incidente fue absorbida. En la materia se origina una alteración cuando interacciona con radiación infrarroja, esto tiene una relación con los cambios en el estado vibracional de las moléculas. En una molécula, su espectro vibracional es una propiedad física, por lo que, este se puede considerar análogamente a una "huella dactilar" del compuesto. Para determinar las bandas en el IR se utiliza el número de ondas en las cuales, sus unidades se expresan en cm^{-1} . Por lo anterior, en esta caracterización se obtiene la información sobre las vibraciones moleculares, ya que en un enlace los átomos están vibrando. Un tipo de vibraciones son las de flexión, este tipo se da en moléculas de más de dos átomos y es cuando cambia el ángulo del enlace. Por otro lado, también están las vibraciones de tensión, las cuales pueden alargarse o acortarse y aquí, el enlace covalente actúa como un muelle; cuando las moléculas son diatómicas los átomos se mueven en una dirección única alejándose o acercándose; sin embargo, cuando es una molécula triatómica va a mostrar dos vibraciones de tensión, la simétrica y la no simétrica. Cabe mencionar, que para que ocurran las vibraciones se necesita energía, la cual, está relacionada con la frecuencia de vibración. Esto conlleva que cuando irradiamos la muestra la misma frecuencia, la molécula va a absorber esa energía y, por lo tanto, la amplitud de las ondas va

a aumentar su valor. Las mediciones fueron realizadas en un espectrómetro Spectrum Two FT-IR marca Perkin Elmer con ATR (véase la Figura 18) que se encuentra en el Laboratorio de Materiales I en el CELAES de la FCQ, UANL.



Figura 18. Espectrómetro Spectrum Two FT-IR marca Perkin Elmer

3.5.3 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)

Para analizar el comportamiento de los compuestos bajo irradiación de luz ultravioleta-visible, la cual, es una técnica no destructiva y se maneja fácilmente. El principio de la espectroscopia UV-Visible se fundamenta en la absorción de luz ultravioleta o luz visible por compuestos químicos, lo que da lugar a la obtención de espectros distintos. La espectroscopia se basa en la interacción de la luz con la materia. Al absorber la luz, la materia se excita y se desexcita, dando lugar a un espectro. Si la materia absorbe radiación ultravioleta, los electrones presentes en ella sufren una excitación. Esto les hace cambiar de un estado básico (un estado energético con una cantidad comparativamente pequeña de energía

asociada a él) a un estado excitado (un estado energético con una cantidad comparativamente grande de energía asociada a él). Es importante destacar que la diferencia entre las energías del estado básico y del estado excitado del electrón es exactamente igual a la cantidad de radiación ultravioleta o visible que absorbe. Se utilizaron dos equipos en este proyecto, uno de ellos fue el modelo Jasco V-770 con espectroscopia de reflectancia difusa (ERD) que se muestra en la Figura 19, empleado para la caracterización de las ferritas y sus nanocompuestos y así, analizar las E_g mediante la función Kubelka-Munk. ERD es una técnica empleada para captar y examinar la energía IR dispersa, que a su vez se aprovecha para medir partículas sumamente finas o superficies en movimiento. La dispersión en espectroscopía a menudo se sustenta en agentes de contraste ópticos bien diseñados, como las nanoesferas de oro. La EDR genera gráficos espectrales de un solo punto de reflectancia difusa. Esta es una espectroscopía de absorción en la que, en lugar de medirse el haz transmitido a través de la muestra, se mide la luz reflejada por la muestra. La información de un espectro de reflectancia difusa puede utilizarse para el análisis cuantitativo y cualitativo de muestras. El espectro obtenido, que suele medirse con luz visible o infrarroja cercana, contiene información sobre la estructura electrónica o vibracional de la muestra examinada. La medición de la reflectancia es una técnica relativamente sencilla, ya que consiste en iluminar la muestra con una fuente de luz y, a continuación, utilizar un detector que recoja la luz dispersa. Los instrumentos suelen incluir rejillas dispersivas que sirven para detectar de forma simultánea múltiples longitudes de onda. Este equipo cuenta con un diseño de monocromador único para un rendimiento de luz máximo y, con una linealidad de

absorbancia excelente. Su ubicación es en el edificio de posgrado en el Laboratorio de Materiales de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME), UANL.



Figura 19. Espectrómetro UV-Vis modelo Jasco V-770 con espectroscopia de reflectancia difusa (ERD)

El segundo equipo de espectroscopía UV- Vis en este proyecto, fue un Varian Cary 50 (véase la Figura 21), ubicado en el Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental en la unidad de posgrado de la FCQ, UANL. Este equipo cuenta con un haz doble, monocromador Czerny-Turner, cuenta con un rango de λ que va de 190 a 1100 nm, una fuente de lámpara de impulsos de Xe de espectro completo, detectores de diodo de Si duales, óptica recubierta de cuarzo, velocidades de exploración de hasta 24,000 nm/min, velocidad máxima de medición de 80 puntos/s y control de λ por paso de fase sin medición. Las muestras son en estado líquido y se introducen en una celda de cuarzo como la que se muestra en la Figura 20. Las muestras que se analizaron en este equipo fueron las de las soluciones con colorante NM para estudiar el porcentaje de

remoción del contaminante (NM) respecto al tiempo. En este estudio se medía la absorbancia contra la longitud de onda, permitiéndonos analizar la evolución de la remoción del contaminante en el agua.

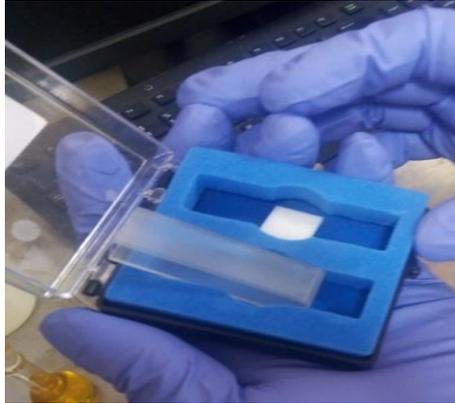


Figura 20. Celda de cuarzo para mediciones en el espectrómetro UV-Vis modelo Varian Cary 50



Figura 21. Espectrómetro UV-Vis modelo Varian Cary 50

3.5.4 Espectroscopia Raman

La técnica de espectroscopia Raman se usó para monitorear los cambios estructurales durante los procesos de oxidación y reducción del OG y OGr. Es una técnica de análisis químico que consiste en irradiar una sustancia con un láser y examinar la luz que se dispersa por la superficie de la sustancia, este proceso proporciona información sobre la sustancia y su estructura, y puede utilizarse para identificar, caracterizar y cuantificar muchos componentes químicos. Cuando la luz se dispersa en una muestra, hay dos posibilidades:

- La dispersión elástica, también llamada dispersión de Rayleigh, se presenta una vez que la luz dispersada posee la misma energía que la luz que incidía inicialmente en la muestra. Esto implica que la luz dispersada elásticamente presentará la misma frecuencia, longitud de onda y color que el haz de luz de origen.
- La dispersión inelástica, o dispersión Raman, se genera cuando la luz dispersada tiene una energía distinta de la luz que incidía originalmente en la muestra. Esto ocurre cuando la luz dispersada inelásticamente tiene una frecuencia, longitud de onda y color diferentes a los del haz de luz inicial.

Dado este principio, se pueden determinar las frecuencias específicas de las vibraciones de las moléculas y el tipo de enlace. La razón es el movimiento constante de los átomos de las moléculas, por lo que, los enlaces van a actuar como muelles o resortes que vibran constantemente en diversas direcciones. Ahora bien, siempre que la luz incidente tiene la misma frecuencia que la

vibración de la molécula, la luz puede ser absorbida, excitando todavía más la vibración y agrandando su amplitud. Como los diferentes enlaces de las moléculas vibran a frecuencias variables, cada molécula absorberá frecuencias específicas de luz para excitar las vibraciones.

En nuestra investigación, estos análisis se realizaron mediante el equipo Thermo Scientific DXR Raman Microscope (véase Fig. 22), el cual consiste en un microscopio óptico integrado con un espectrómetro Raman. Parámetros de medición: longitud de onda del láser 780 nm, filtro de 780 nm, 6mW de potencia de láser en la muestra, objetivo de 10x a 50x, orificio confocal de 50 μm , imagen de pixel de 1.0 μm , resolución estimada de 1.5 a 2.8 cm^{-1} , rango permitido de hasta 3405 cm^{-1} , tiempo de exposición de 1.0 s, 10 exposiciones y tiempo de vista preliminar de 0.5 s. La muestra se preparó sobre una lámina de vidrio forrada de papel aluminio, se le agregó etanol gota a gota hasta humedecer los polvos de las muestras. Después se empotró en la base del microscopio Raman. Este equipo se ubica en el Centro de Investigación en Biotecnología y Nanotecnología de la FCQ de la UANL.



Figura 22. Espectrómetro Raman modelo Thermo Scientific DXR Raman Microscope

3.5.5 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

El desarrollo de materiales a escala nanométrica requiere de una observación de gran aumento, es por ello, que en esta investigación se utilizó la técnica de MEB ya que tiene la tecnología para poder determinar características cualitativas y cuantitativas a escala nanométrica. Los microscopios electrónicos utilizan electrones en lugar de fotones, esto es porque los electrones tienen una longitud de onda muy inferior en comparación con la de los fotones y, por lo tanto, permiten analizar la materia con una resolución atómica. En general, se distinguen dos tipos de microscopios electrónicos: el microscopio electrónico de transmisión (MET) y el microscopio electrónico de barrido (MEB). En un MET, cuando el haz de electrones incide sobre la superficie de la muestra, el microscopio registrará los cambios en el haz de electrones dispersados dentro de la muestra. Sin embargo, en el MEB, los haces de electrones inciden sobre la superficie de la muestra y se escanea la superficie de la muestra mediante un patrón de barrido rasterizado; en este caso, los electrones solo interactuarán con la superficie de la muestra, que contendrá información exclusivamente sobre la superficie de la muestra.

Para analizar la morfología y el tamaño de las NP's de ferritas y sus NC's basados en OGr, así como del OGr, nosotros utilizamos Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM, por sus siglas en el idioma inglés)

mediante un equipo GeminiSEM 500 (veáse la Fig. 23) situado en el edificio IRICA de la UCLM en Ciudad Real, España. El GeminiSEM 500 es de alta resolución subnanométrica y una alta eficacia de detección, también en modo de presión variable, el cual es como si estuviera trabajando en alto vacío. La técnica FESEM permite obtener pruebas topográficas y elementales con aumentos desde 10 hasta 300,000, con una profundidad de campo casi ilimitada. En comparación con el MEB convencional, el FESEM ofrece imágenes más claras y menos distorsionadas electrostáticamente, con una resolución espacial de hasta 1.5 nm, de tres a seis veces mayor. Además, tiene la capacidad de examinar muestras a voltajes de aceleración de electrones muy similares a los de la Espectroscopia de Energía Dispersada (EDS, por sus siglas en inglés). La EDS nos permite obtener la información sobre la composición química o análisis elemental de nuestras muestras, en la cual podemos analizar el porcentaje atómico de cada elemento presente en los materiales. En la microscopia electrónica de transmisión por emisión de campo, la profundización puede reducirse con la ayuda de electrones de baja energía cinética que examinan más cerca de la superficie inmediata del material. Asimismo, con la FESEM se pueden lograr imágenes de alta calidad y bajo voltaje con una pequeña carga eléctrica de las muestras (voltajes de aceleración de valores entre 0.5 y 30 kV). Una de las particularidades de la FESEM es que no es necesario recubrir los materiales aislantes con materiales conductores.

Este equipo también cuenta con un completo sistema de detección incluyendo una gran variedad de detectores. Combina Inlens EsB- (Detector de

Retrodispersión Selectivo de Energía), Inlens SE- o aBSD- (Detector anular de retrodispersión) lo que conlleva a proporcionarnos información sobre el material como, la topografía o la cristalinidad de su muestra. El haz de electrones primario genera electrones secundarios (ES) y electrones retrodispersados (ER). Este equipo cuenta con el detector de microscopía electrónica de transmisión por barrido (STEM por sus siglas en inglés) el cual, aporta la máxima flexibilidad para que pueda explotar todos los mecanismos de contraste en imágenes de transmisión, incluso en paralelo. Además, en STEM, los electrones dispersados en ángulos muy elevados se utilizan para la obtención de imágenes de campo oscuro anular con contraste Z. Cabe destacar que, debido a sus grandiosas características, en este mismo equipo se realizaron análisis de EDS y STEM en las NP's de ferritas.



Figura 23. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo modelo GeminiSEM 500

3.5.6 Espectroscopia de fluorescencia (PL)

Los espectros de fotoluminiscencia de todas Los NC's de ferritas a base de OGr se llevaron a cabo en un equipo modelo PerkinElmer, Fluorescence Spectrometer LS 55 (veáse la Fig. 24), el cual cuenta con una combinación de alto rendimiento, fiabilidad, facilidad de uso, durabilidad y versatilidad. Entre sus características se incluye que es aplicable a diferentes tipos de áreas, como la agricultura, células biológicas, en estudios clínicos, medioambientales, industriales, de medicina, inmunología, enzimología, biología molecular, farmacéutica, y también en compuestos inorgánicos.

La espectroscopia de fluorescencia (PL, por sus siglas en inglés), es un método basado en las propiedades de fluorescencia de la muestra estudiada, y se utiliza para mediciones cuantitativas de productos químicos. La fluorescencia es un tipo de emisión radiativa que se produce cuando una molécula absorbe energía en una longitud de onda en la que posee un momento dipolar de transición. La energía de excitación suministrada a la molécula en su estado básico impulsa a los fotones a un estado singlete excitado, desde el que decaen al nivel de energía vibracional más bajo de este estado singlete excitado. Esta energía se relaja y vuelve al estado fundamental de la molécula, produciendo fotones en el proceso. La PL utiliza un haz de luz que excita los electrones de las moléculas de determinados compuestos y hace que emitan luz, la cual, se conduce hacia un

filtro y un detector para realizar la medición y así, identificar la molécula o los cambios que presente esta.

Los espectros de fluorescencia en estado estacionario se presentan cuando las moléculas, excitadas por una fuente de luz constante, emiten fluorescencia y los fotones emitidos, o su intensidad, se detectan en función de la longitud de onda. Un espectro de emisión de fluorescencia se produce cuando la longitud de onda de excitación es fija y la longitud de onda de emisión se explora para obtener un gráfico de intensidad frente a la longitud de onda de emisión. Estos dos tipos de espectros (emisión y excitación) se utilizan para ver cómo está cambiando una muestra. La intensidad espectral y/o la longitud de onda de la señal puede variar con factores como la temperatura, la concentración o las interacciones con otras moléculas del entorno.

En este proyecto, realizamos las mediciones a temperatura ambiente, con una longitud de onda (λ) de excitación de 279.2 nm y se dispersaron en agua destilada. Este equipo se encuentra en el Laboratorio de Materiales I, FCQ, UANL.



Figura 24. Equipo de espectroscopia de fotoluminiscencia modelo PerkinElmer, Fluorescence Spectrometer LS 55

3.5.7 Magnetometría de muestra vibrante (VSM)

Un VSM se basa en la Ley de inducción de Faraday, la cual, indica que un campo magnético cambiante generará un campo eléctrico. Entonces, el campo eléctrico se puede medir y, por ello, nos puede dar los datos del campo magnético que cambia. Por lo tanto, este equipo expone los comportamientos magnéticos de las muestras, los cuales pueden ser, ferromagnéticos, ferrimagnéticos, antiferromagnéticos, paramagnéticos, superparamagnéticos, y/o diamagnéticos. Un VSM consiste en situar la muestra a examinar en un campo magnético constante. Si la muestra es magnética, este campo magnético constante la magnetizará haciendo que los espines magnéticos individuales, se alineen con el campo; y, cuanto más grande sea el campo constante, más grande será la magnetización. El momento dipolar magnético de la muestra genera un campo magnético en torno a la muestra, a menudo denominado campo de dispersión magnética. A lo largo de que la muestra se mueve hacia arriba y hacia abajo, este campo magnético de dispersión varía en función del tiempo y puede detectarse mediante un conjunto de bobinas captadoras. El campo magnético alterno producirá un campo eléctrico en las bobinas conforme a la Ley de inducción de Faraday. Esta corriente será proporcional a la magnetización de la muestra. Cuanto mayor sea la magnetización, mayor será la corriente inducida. La corriente de inducción se aumenta mediante dos amplificadores: de transimpedancia y *lock-in*. Los distintos componentes se conectan a una interfaz

informática, después, mediante un software de control y, el sistema, puede determinar cuánto se magnetiza la muestra y cómo depende su magnetización de la intensidad del campo magnético constante. Una medición típica de una muestra se realiza primero, fijando la intensidad del campo magnético constante, luego, como su nombre lo dice, comienza a vibrar la muestra, después, la señal recibida de la sonda se convierte en un valor del momento magnético de la muestra y, la intensidad del campo magnético constante cambia a un nuevo valor, por lo tanto, la intensidad del campo magnético constante alcanza su nuevo valor y la señal de la sonda se traduce de nuevo en un valor para la magnetización de la muestra, para ello, el campo magnético constante varía en un rango determinado, y se obtiene un gráfico de la magnetización (M) frente a la intensidad del campo magnético (H), a lo que comúnmente se le llaman curvas de histéresis. Las propiedades magnéticas de las NPFE's $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Zr_xFe_{2-x}O_4$ ($x=0.05, 0.10$ y 0.15) a temperatura ambiente, se determinaron mediante un VSM que se encuentra ubicado en Laboratorio de Física Aplicada de la UCLM. El modelo es LDJ-9600 (véase la Figura 26) y se controla por computadora, el campo magnético máximo aplicado que se empleó, fue de 10 kOe, la muestra fue en polvos colocándose en una cápsula para su análisis (véase la Figura 25). La sensibilidad del equipo, con una constante de tiempo de 1 segundo, es de unos 5×10^{-5} emu.



Figura 25. Cápsula con muestra en polvos de ferritas para su análisis en el VSM



Figura 26. Equipo VSM modelo es LDJ-9600

3.5.8 Dispositivo superconductor de interferencia cuántica (SQUID)

La superconductividad se descubrió por una muestra de mercurio metálico en la cual, su resistencia descendió a cero a una temperatura de cuatro grados

encima del cero absoluto, esto se dio en el año 1911. El estado fundamental superconductor es aquel en el que los electrones se aparean entre sí de forma que cada par resultante tiene el mismo momento neto (que es cero si no fluye corriente). En este estado, todos los electrones están descritos por la misma función de onda. En el estado habitual o "normal", las funciones de onda que definen a los electrones de un material no están relacionadas entre sí. En un superconductor, en cambio, una única función de onda describe toda la población de pares de electrones superconductores. Esa función de onda puede divergir en fase de un lugar a otro dentro del superconductor, pero conocer la función en un lugar la determina en otro. Como veremos, la existencia de esta función de onda coherente es lo que explica los fenómenos asociados a lo que llamamos, la superconductividad. La cuantización sólo es evidente en el mundo microscópico, ya que en el macroscópico los cuerpos tienen un enorme número de partículas elementales. La superconductividad permite analizar la cuantización de una magnitud física en un sistema macroscópico fácilmente observable. La causa es que los circuitos superconductores cerrados sólo pueden contener unidades discretas de flujo magnético conocidas como fluxones. Más en detalle, el producto del campo magnético por el área de un bucle superconductor cerrado siempre debe ser múltiplo de $h/2e$, donde h es la constante de Planck y $2e$ es la carga de un par de electrones. En otros términos, una propiedad físicamente observable de un sistema macroscópico debe producirse en unidades definidas enteramente por constantes físicas fundamentales.

El efecto Josephson es otra manifestación de la coherencia cuántica de largo alcance de los superconductores. Para entender este efecto, imagina lo siguiente: se colocan dos regiones de superconductor muy cerca la una de la otra. En un material común, las fases en dos puntos diferentes no están relacionadas. Sin embargo, en un superconductor, las fases en dos lugares diferentes tienen una relación específica entre sí. Si las dos regiones del superconductor están lo bastante cerca, sus fases también se relacionan, es decir, actuarán como un único superconductor.

Desde el aspecto funcional, las corrientes eléctricas pueden fluir entre las dos regiones con resistencia cero. Tales corrientes se denominan corrientes de Josephson y los sistemas físicos compuestos por dos regiones de superconductor que exhiben esta propiedad se conocen como uniones de Josephson. En sentido riguroso, las corrientes sin resistencia que fluyen en una unión Josephson son una demostración del efecto Josephson de DC; una segunda propiedad de las uniones por la que la corriente oscila a altas frecuencias se denomina efecto Josephson de AC. Cualquier acoplamiento débil entre dos regiones superconductoras -como constricciones diminutas, contactos puntuales microscópicos, capas débilmente conductoras o ciertos límites de grano cristalográficos- presenta el efecto Josephson. Las uniones Josephson suelen tener una corriente crítica, que es la corriente máxima que se puede conducir antes de que surja una resistencia, muy inferior a la de las dos regiones superconductoras que se conectan. Las uniones Josephson son los dispositivos activos principales de la electrónica superconductora, al igual que el transistor es el dispositivo activo principal de la

electrónica de semiconductores. Las uniones pueden utilizarse en diversos circuitos electrónicos como dispositivos de conmutación, sensores, inductores variables, osciladores (debido al efecto Josephson de AC) y para otras aplicaciones. Se han desarrollado circuitos electrónicos Josephson que contienen hasta un millón de uniones. En el extremo inverso, uno de los circuitos más eficaces basados en uniones Josephson es el SQUID de corriente continua (DC). El SQUID de DC es, en esencia, un dispositivo relativamente sencillo que consta de dos uniones Josephson conectadas en paralelo en un bucle superconductor cerrado. Una propiedad esencial de los anillos superconductores es que sólo pueden contener flujo magnético en múltiplos de una constante universal que se conoce como cuanto de flujo. Puesto que el cuanto de flujo es muy pequeño, este fenómeno físico puede utilizarse para desarrollar un detector magnético extremadamente sensible conocido como dispositivo superconductor de interferencia cuántica o SQUID por sus siglas en inglés (Superconducting QUantum Interference Device).

Las propiedades magnéticas de los NC's $\text{OGr/Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Zr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0.05, 0.10$ y 0.15) a 300 K y 5 K se analizaron en un equipo, modelo Quantum Design MPMS XL con *EverCool* de altísima sensibilidad, que se puede observar en la Figura 27. Mediante el suministro del gas He mantiene el sistema interior de He líquido permanentemente. Este equipo tiene un rango de campo aplicado de hasta 5 Teslas (T), el rango de temperaturas es de 2K hasta 400K. y también cuenta con un sistema Evercool de licuefacción de He. Su ubicación está en el edificio IRICA en la UCLM.



Figura 27. Equipo SQUID modelo Quantum Design MPMS XL con *EverCool*

3.5.9 Espectroscopia Mössbauer (MS)

La espectroscopia Mössbauer es una excelente técnica para la caracterización tanto estructural como magnética a nivel atómico. Los espectros de Mössbauer consisten en la emisión y absorción de rayos gamma nucleares para determinar los estados de valencia del Fe que se encuentran en la naturaleza como Fe (metal), Fe^{2+} y Fe^{3+} , y al igual nos puede describir el tipo de poliedro de coordinación que ocupa el hierro. Los espectros MS se obtuvieron a temperatura ambiente en geometría de transmisión utilizando un espectrómetro convencional de aceleración constante. El equipo se ubica en el departamento de Física Aplicada II, en la Universidad del País Vasco. En la Figura 28 se muestra un diagrama típico de componentes de un espectrómetro Mössbauer de transmisión, en el cual, se puede observar que cuentan con un transductor, una fuente radioactiva, la muestra que se va a analizar, un detector, un

preamplificador, un amplificador, un discriminador, un analizador multicanal y un generador.

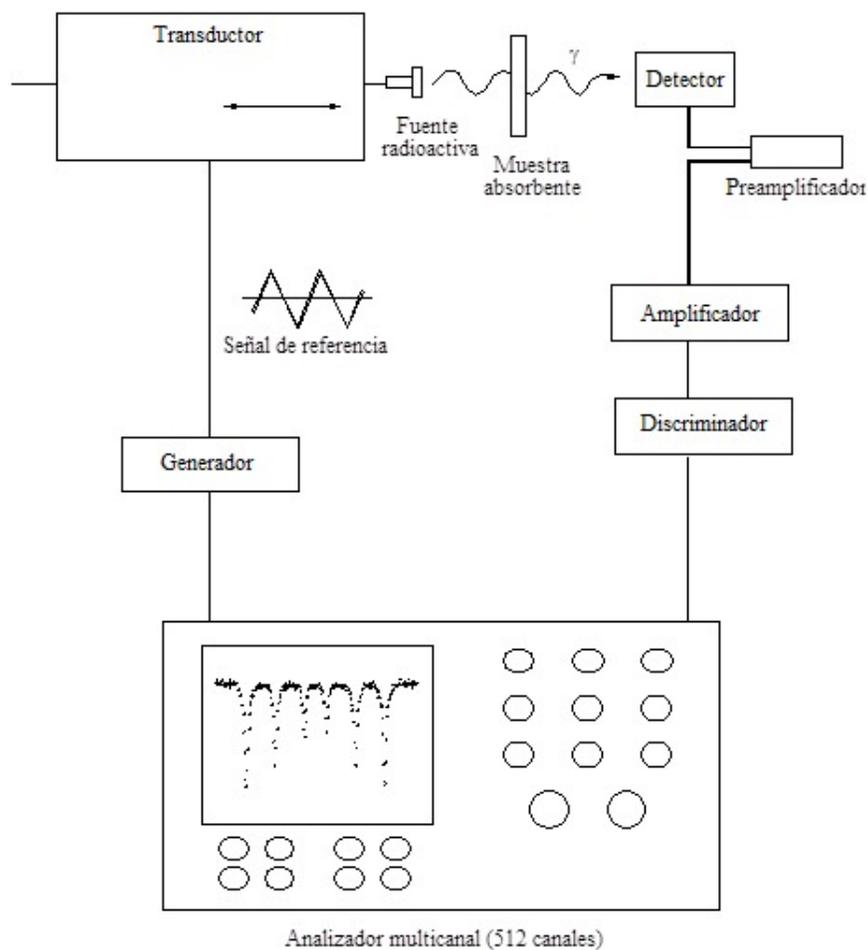


Figura 28. Diagrama típico de componentes del espectrómetro Mössbauer de transmisión

3.6 Pruebas fotocatalíticas

Las pruebas fotocatalíticas se llevaron a cabo en un simulador solar ATLAS SUNSET, XLS ++ (véase la Fig. 29) el cual se encuentra en el Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental en el edificio de Posgrado de la Facultad

de Ciencias Químicas de la UANL. En este equipo se utilizó radiación ultravioleta y de luz visible con un tiempo total para cada muestra de 120 minutos y una dosis de energía de 228 kJ/m³.



Figura 29. Simulador solar modelo ATLAS SUNSET, XLS ++

La actividad fotocatalítica de los materiales N1, N2 Y N3 se llevaron a cabo a temperatura ambiente. Primero se prepararon 100 mL de solución con agua bidestilada y colorante de NM a 5 ppm para cada nanocompuesto, agregando el material fotocatalizador a una concentración de 1 g/L. En seguida, se colocaron las soluciones en oscuridad bajo agitación magnética durante 30 minutos donde se llevó a cabo la adsorción del contaminante en la superficie de los nanocompuestos; después de cumplirse el tiempo, se tomó una alícuota de 5 mL correspondiente al $t=0$ para su análisis. A continuación, la solución empezó a ser irradiada con luz simulada en los rangos de luz ultravioleta y luz visible utilizando el simulador solar antes mencionado, se tomaron alícuotas de 5 mL cada 30 minutos hasta alcanzar los 120 minutos transcurridos, podemos observar el diagrama que se llevó a cabo en la Figura 30. Cabe mencionar que, durante todos

los experimentos, la solución se mantuvo en agitación constante sin adición de ninguna otra sustancia y posteriormente se llevaron a analizar las muestras en espectroscopía UV-Vis para determinar la absorbancia y, con ello, posteriormente se realizaron las curvas de degradación fotocatalítica.



Figura 30. Diagrama de pruebas fotocatalíticas

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

4.1 Análisis DRX

Es trascendental encontrar los parámetros de síntesis adecuados para obtener un compuesto que cuente con, la estructura cristalina, pureza y tamaño de cristalito deseados(as) para llevar a cabo una investigación científica y así, determinar el impacto que tendrá en la(s) aplicación(es) que se pudiera considerar. Como se ha mencionado, la técnica de DRX nos permite conocer estas características de nuestras muestras, por ello, en este proyecto se analizaron mediante DRX los materiales obtenidos.

Se exponen los patrones de DRX de las ferritas $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Zr_xFe_{2-x}O_4$ con $x=0.05$, 0.10 y 0.15 , en la figura 31. Se llevó a cabo en un rango de difracción en 2θ de 10° a 70° en el cual se muestran todas las señales bien indexadas en los planos (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) y (400) respectivamente, lo que confirma la estructura cúbica espinela para todas las composiciones de NP's de ferritas con grupo espacial $Fd-3m$ (ICDD #01-089-7551). La inexistencia de fases impuras y secundarias en el patrón de DRX de las muestras F1 y F2 confirmó la

naturaleza de fase pura y la alta cristalinidad de dichas composiciones de las ferritas sintetizadas. Por otro lado, la muestra F3 muestra una señal en $2\theta = 30.5^\circ$ que se atribuye al plano (-1 1 1) perteneciente al ZrO_2 según la ficha ICDD #00-007-0343; una posible razón de la manifestación de esta fase en F3 es porque tiene la mayor estequiometría en zirconio de los compuestos preparados. Adeel Ahmed y colaboradores [125] sintetizaron ferritas con fórmula química $Mn_{0.2}Co_{0.8}Zr_xFe_{2-x}O_4$ con diferentes estequiometrías, de las cuales la de mayor cantidad de zirconio ($x = 0.15$), también mostró una fase de ZrO_2 como en nuestro trabajo.

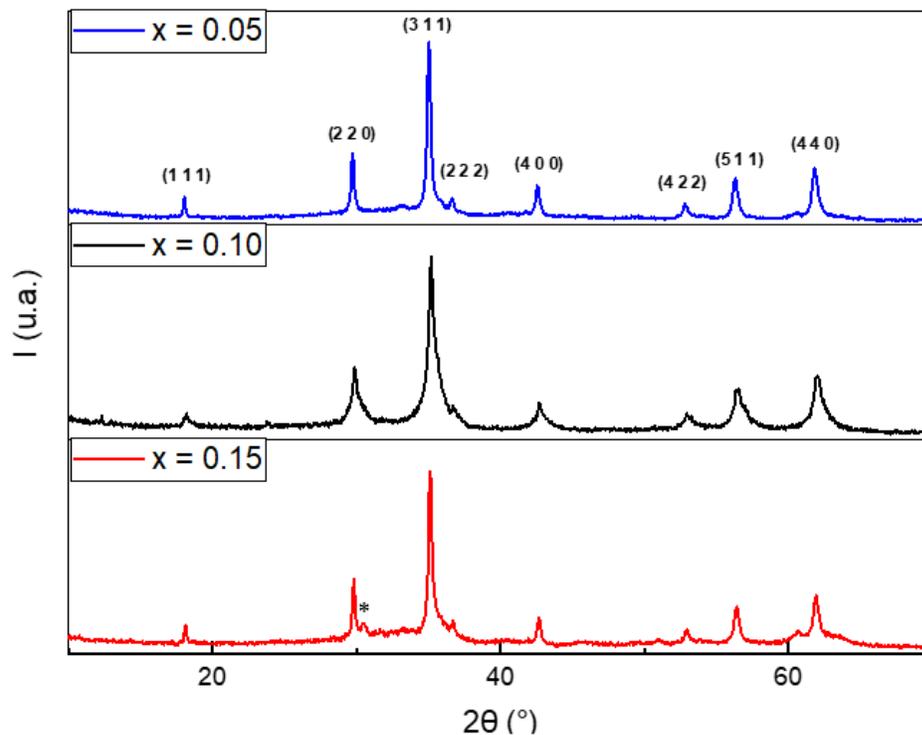


Figura 31. Patrones de DRX de las muestras $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Zr_xFe_{2-x}O_4$ con $x=0.05$, 0.10 y 0.15 , respectivamente

Se calculó el tamaño del cristalito promedio de cada composición de las ferritas $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Zr_xFe_{2-x}O_4$ con $x=0.05, 0.10$ y 0.15 , a partir de la ecuación de Debye Scherrer, que está dada por la ecuación (3).

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

donde D es el tamaño del cristalito en nm, k es la constante (≈ 0.94), λ es la longitud de onda de la radiación de los rayos X (0.15406 nm), β es la anchura total media máxima de la señal y θ representa el ángulo de difracción.

Los tamaños de cristalito promedio para cada composición química de ferritas variaron, en la muestra $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Zr_{0.05}Fe_{1.95}O_4$ (F1) fue de 12.47 nm, para la muestra $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Zr_{0.10}Fe_{1.90}O_4$ (F2) disminuyó a 7.73 nm y en la última muestra $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Zr_{0.15}Fe_{1.85}O_4$ (F3) el tamaño aumentó a 21.54 nm. El caso de la F2 que tiene un tamaño más pequeño de cristalito que las F1 y F3 se puede observar en los patrones de difracción, ya que sus señales se ven con una anchura mayor; esto ocurre porque la diferencia de camino entre los fotones de rayos X dispersados por los dos primeros átomos difieren sólo ligeramente de un número entero de λ entonces, como el cristal es muy pequeño no se produce la cancelación con el plano que dispersa la radiación y, por lo tanto, no queda dentro del cristal ocasionando la anchura.

El parámetro de red (a) y el volumen de celda unitaria (V) de las nanopartículas se determinaron a partir de las ecuaciones (4) y (5), respectivamente, basándose en la estructura cúbica de la espinela.

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (4)$$

$$V = a^3 \quad (5)$$

donde d es la distancia interplanar que se determinó con la Ley de Bragg (ecuación 6) y h , k y l son los índices del sistema de planos también conocidos como índices de Miller.

$$d = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta} \quad (6)$$

Los valores de los parámetros de red de F1, F2 y F3 son 4.9189 Å, 4.8753 Å y 4.8907 Å, respectivamente, y los volúmenes de celda unitaria 119.0156 Å³, 115.8788 Å³ y 116.9804 Å³. Estos resultados se pueden deber a diferentes factores, como lo son defectos de red, tamaño del cristalito o la sustitución del Zr⁴⁺ ya que cuenta con un radio iónico mayor que los iones Mn²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺ [126].

En la Figura 32 se muestran los patrones DRX de los compuestos OG y OGr, las distancias interplanares se calcularon con la ley de Bragg (ecuación 6) de la señal (0 0 1) en el caso del OG y la (0 0 2) del OGr, los valores obtenidos fueron de 7.55 Å y 3.68 Å, respectivamente, por lo tanto, el valor de la distancia interplanar disminuyó al momento de reducir químicamente el OG. Esto se explica por la existencia de grupos funcionales hidroxilo, epoxi y carbonilo en el OG, en

consecuencia, al obtener OGr estos grupos se reducen y así se confirma el restablecimiento de la red sp^2 . En la Tabla 3 se muestran las distancias interplanares de los compuestos OG y OGr de este trabajo en comparativa con la investigación de Zhuangjun Fan y colaboradores [127]. Además, la gran diferencia de intensidad de la señal en $2\theta = 11.7^\circ$ del patrón de DRX del OG comparado con el OGr, también es indicativa de que los grupos funcionales de oxígeno se redujeron un porcentaje muy considerable [128].

Tabla 3. Comparación con el trabajo de investigación de Low, F. W. y colaboradores del año 2015 [127], de distancias interplanares de los compuestos OG y OGr.

Muestra	Distancia interplanar (Å)	Distancia interplanar (Å) [127]
OG	7.55	8
OGr	3.68	3.75

Nuestro difractograma es muy similar al de la literatura de L. Stobinski y colaboradores donde se muestran los difractogramas de OG y OGr comerciales con 99% de pureza, en el caso del OG la señal (1 0 0) la obtuvieron en $2\theta = 42.26^\circ$, en cambio en nuestra investigación está en $2\theta = 42.73^\circ$; respecto al OGr de la literatura la señal (0 0 2) se encuentra en $2\theta = 23.76^\circ$ comparando con nuestro trabajo esa señal la observamos en $2\theta = 24.54^\circ$, la señal (1 0 0) del OGr en la literatura la obtuvieron en $2\theta = 42.74^\circ$ y es muy similar a nuestra señal en $2\theta = 43.06^\circ$ [129], por lo que podemos comprobar que se tienen los compuestos deseados, las diferencias de algunas décimas con la literatura se pueden deber al método de síntesis ya que ellos utilizaron compuestos comerciales.

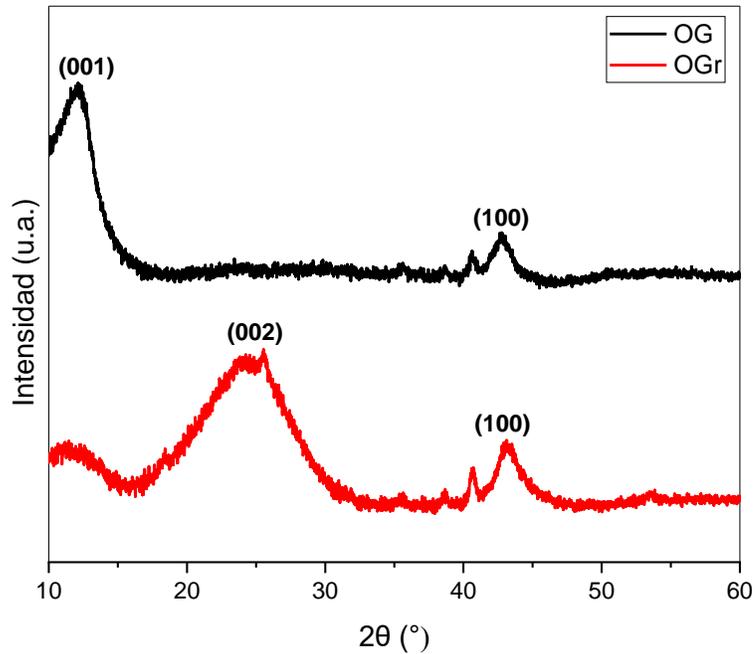


Figura 32. Patrones de DRX de las muestras OG y OGr, respectivamente

Los patrones de DRX de la comparación de la F1 con su nanocompuesto y el OGr, se muestran en la Figura 33. Se observa que las señales de la F1 coinciden con las del OGr/ $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Zr}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$, manteniendo así, la estructura cúbica espinela, como también se analiza que en el compuesto OGr/ferrita se ve una ligera adición del plano (0 0 2) del OGr, no obstante, con una intensidad muy baja y esto confirma el injerto de las NPFE's en las hojas de OGr. En la investigación de Adeel Ahmed y colaboradores en el año 2021, también comparan los patrones de DRX de su ferrita $\text{Mn}_{0.0}\text{Co}_{0.8}\text{Zr}_{0.15}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$ con el de su nanocompuesto OGr/ $\text{Mn}_{0.0}\text{Co}_{0.8}\text{Zr}_{0.15}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$ y a la vez con el OGr, obteniendo características muy similares al nuestro, aunque, en el caso del nanocompuesto, en el suyo no presenta ninguna señal del plano (0 0 2) del OGr en el nanocompuesto, sin embargo, sí presenta todas las señales de la estructura espinela. Ellos mencionan que en su nanocompuesto no se aprecia la señal (0 0 2), debido a la

dispersión de homogeneización de las nanopartículas entre las capas de OGr [125]. Por lo tanto, aunque nuestra señal del plano (0 0 2) en el nanocompuesto OGr/ $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Zr}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$ se alcanza a observar, cabe mencionar que la señal tiene muy baja intensidad, por lo que, podría decirse que no está totalmente homogénea la dispersión de las NP's en las láminas del OGr, pero no es tan preocupante debido a lo bajo de la intensidad, entonces, la mayoría de las partículas están bien dispersadas en las hojas de OGr, y más adelante en la sección 4.4 se mostrarán unas micrografías para constatarlo.

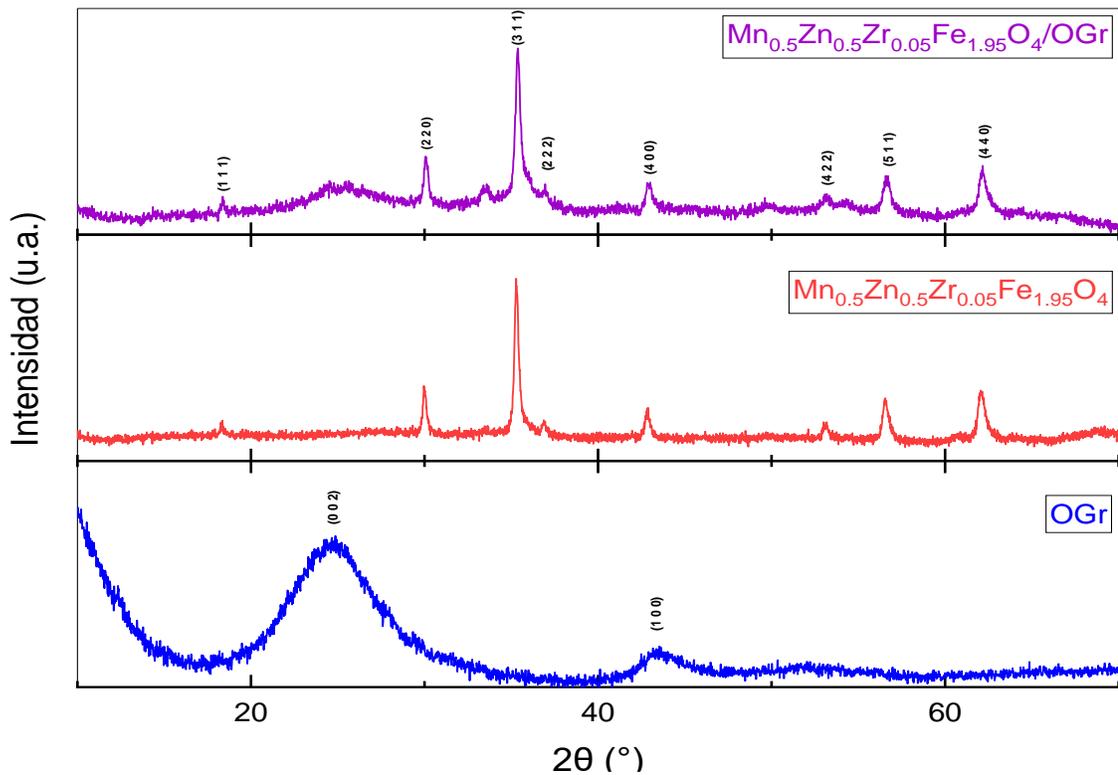


Figura 33. Patrones de DRX de las muestras OGr/ $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Zr}_{0.05}\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Zr}_{0.05}\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ y OGr, respectivamente

4.2 Análisis de FTIR de los compuestos OG y OGr

Los espectros FTIR del OG y su reducción se muestran en la Figura 34, los cuales revelan la presencia de grupos funcionales que contienen oxígeno en el OG. La banda de absorción en 3325 cm^{-1} es un estiramiento de un grupo hidroxilo, la señal de 1723 cm^{-1} se debe a un grupo carbonilo, la absorción en 1617 cm^{-1} está relacionada con el estiramiento del grupo alqueno, un grupo funcional alquilo se muestra en la señal 1376 cm^{-1} , en la absorción 1200 cm^{-1} observamos un grupo carboxílico y la señal 1607 cm^{-1} pertenece a un grupo epóxido. En nuestro espectro observamos que todas las señales correspondientes en el OGr tienen intensidades menores en comparación con el OG, por lo cual, se ratifica la reducción exitosamente [130]. En la Tabla 4 se muestra una comparación de las bandas de absorción obtenidas en este trabajo para el OG y las que registraron en su investigación Minitha Cherukutty Ramakrishnan y Rajendrakumar Ramasamy Thangavelu en el año 2013 [121], donde se aprecia que los valores que ellos mostraron son muy similares a los nuestros.

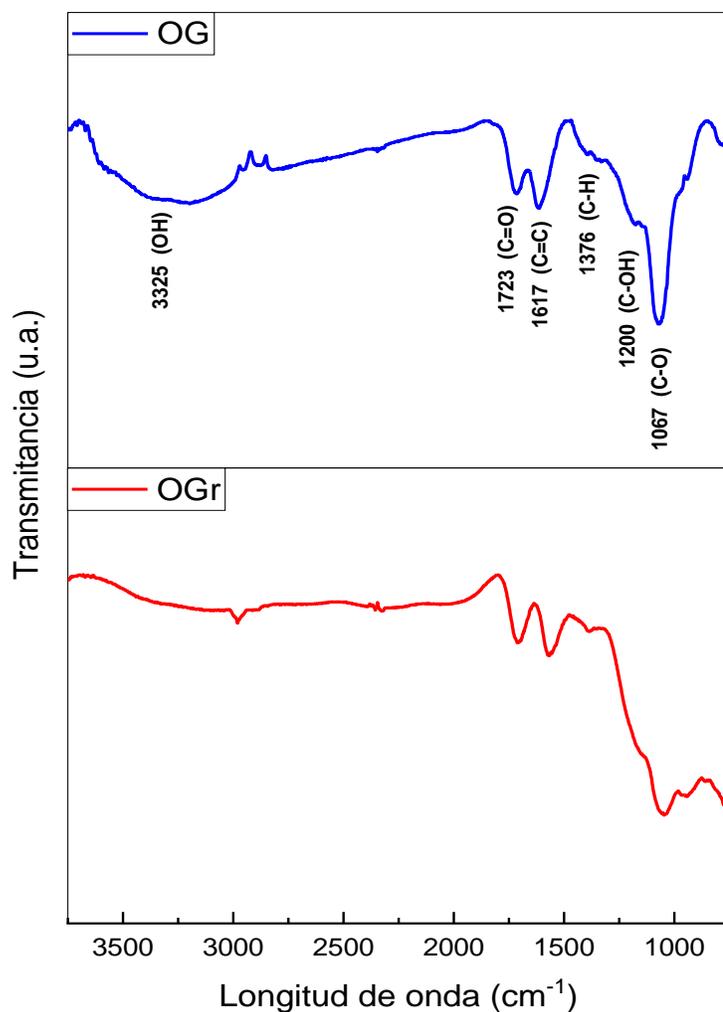


Figura 34. Espectros FTIR de OG y OGr, respectivamente

Tabla 4. Comparación de las bandas de absorción obtenidas del espectro IR de los compuestos OG con la investigación de Minitha Cherukutty Ramakrishnan y Rajendrakumar Ramasamy Thangavelu del año 2013 [121].

Muestra	Bandas de absorción (cm ⁻¹)	Bandas de absorción (cm ⁻¹) [121]
OG	1067	1067
OG	1200	1238
OG	1376	1377
OG	1617	1625
OG	1723	1729
OG	3325	3400

4.3 Análisis de Raman de los compuestos OG y OGr

Se utilizó la espectroscopia Raman para estudiar los cambios estructurales de las muestras a lo largo de los procesos de oxidación y reducción. En la Figura 35 se expone el espectro el cual revela la existencia de las dos bandas características del OG y OGr, que son las bandas D y G. La banda G caracteriza a todas las redes de carbono con hibridación sp^2 gracias a la dispersión de primer orden de los modos de fonones degenerados de doble cadena del grafeno en el centro de la región de Brillouin, así como el enlace de tracción de los pares de carbono sp^2 en los anillos y la cadena. La banda D se genera por la estructura desordenada del grafeno, que resulta de la unión de grupos funcionales al anillo de carbono. En nuestra investigación no hubo cambios de desplazamiento en las bandas características, ya que en ambos compuestos la banda D se encuentra en una posición del eje horizontal en 1320 cm^{-1} y la banda G en 1590 cm^{-1} . La relación de intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G) del OG y OGr varió en un rango pequeño, de 1.2755 a 1.236, lo cual sucede porque OGr contiene menos grupos de oxidación que OG [131, 132]. También se puede atribuir a que el porcentaje de reducción no fue muy grande.

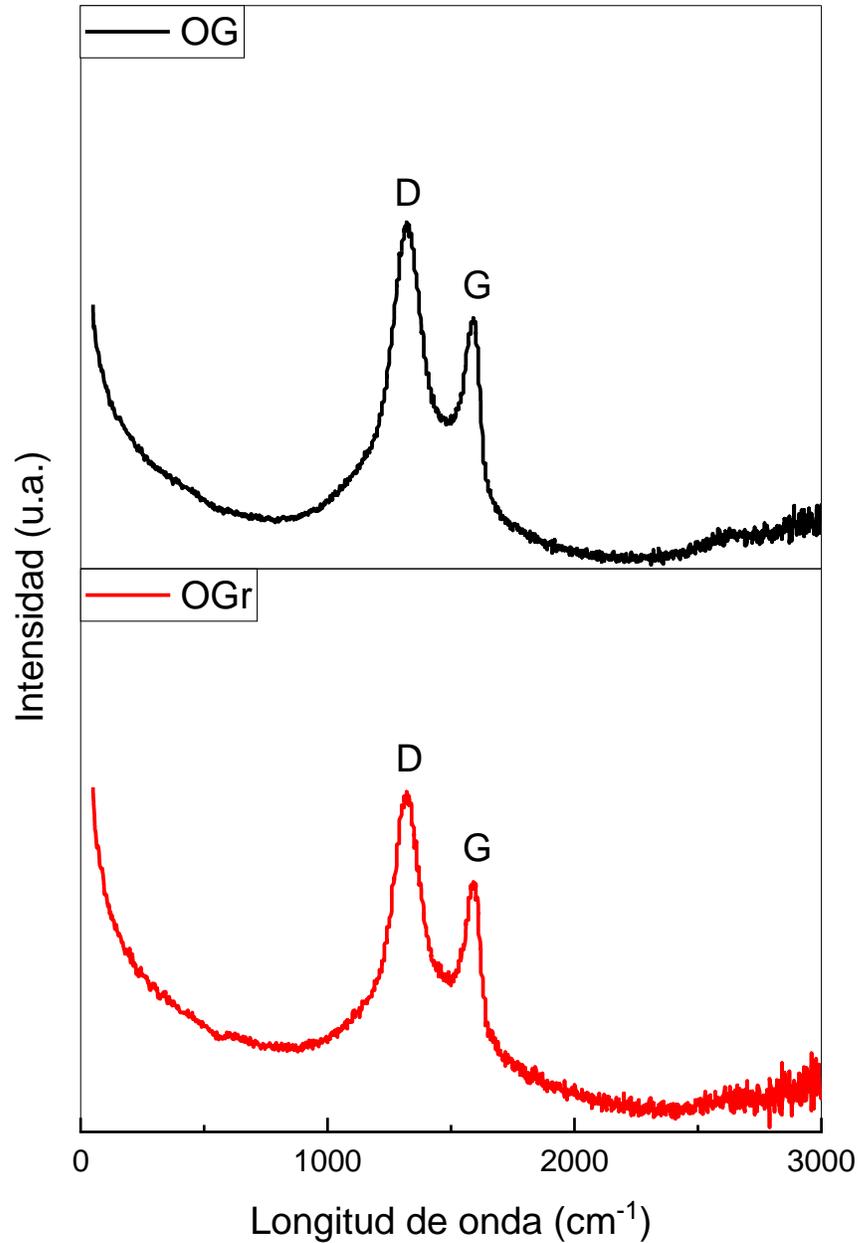


Figura 35. Espectro Raman de los compuestos OG y OGr, respectivamente

Estos resultados pueden verse en la Tabla 5. Realizamos una comparación mostrada en la Tabla 6, de la posición de las señales para ambos compuestos con la investigación de Iman Taheridoustabad y colaboradores publicada en el año 2021 [131]. Al analizar dicha comparación, se observa que no se encuentra

una variación considerable en la posición de las bandas ya que en las bandas D la mayor diferencia máxima es de 25 cm^{-1} y en las bandas G es de 3 cm^{-1} ; esto pudo ser debido a condiciones de síntesis ya que utilizaron el método de Hummer's modificado y después un método hidrotermal, en cambio, en nuestra investigación, solamente se utilizó el método de Hummer's y la reducción química para el OGr.

Tabla 5. Datos de los espectros Raman de los compuestos OG y OGr, respectivamente.

Muestras	Tipo de bandas	Posición (cm^{-1})	Intensidad de señales	I_D/I_G
OG	D	1320	338	1.2755
	G	1590	265	
OGr	D	1320	199	1.236
	G	1590	161	

Tabla 6. Comparación de las posiciones de las bandas D y G obtenidas en los compuestos OG y OGr del espectro Raman con la investigación de Iman Teheridoustabad y colaboradores del año 2021 [131].

Muestra	Tipo de bandas	Posición (cm^{-1})	Posición (cm^{-1}) [131]
OG	D	1320	1345
OGr	G	1590	1592
OG	D	1320	1340
OGr	G	1590	1587

4.4 Análisis de micrografías de MEB con modo STEM y EDS

Para determinar la morfología de las muestras se analizaron en un microscopio electrónico de barrido que cuenta con modo STEM y EDS, en la Figura 36 se presentan las micrografías STEM de las F1, F2 y F3, respectivamente. En los tres casos se tienen NP's con aglomeración, esto es debido a sus propiedades magnéticas, ya que tienden a atraerse. En cuestión a la forma, las tres composiciones de ferritas son esferoidales, por lo tanto, no influye la composición de zirconio en la forma que presentan. Las distribuciones de tamaños de partículas (Figura 37) de las ferritas varían en cada composición, sin embargo, no es una diferencia muy grande; en la muestra F1 podemos observar que la distribución Gaussiana se encuentra en el rango de 4 a 10 nm, para la F2 esta distribución se ubica en los tamaños de 4 a 10 nm y para la muestra F3 de 8 a 12 nm. Los promedios de tamaños de partículas se calcularon tomando en cuenta 50 datos de cada muestra, y los valores fueron, 7.8094 nm (F1), 8.6518 nm (F2) y 10.5165 nm (F3), con esto confirmamos que con la ruta de síntesis seleccionada se obtienen ferritas de tamaño nanométrico.

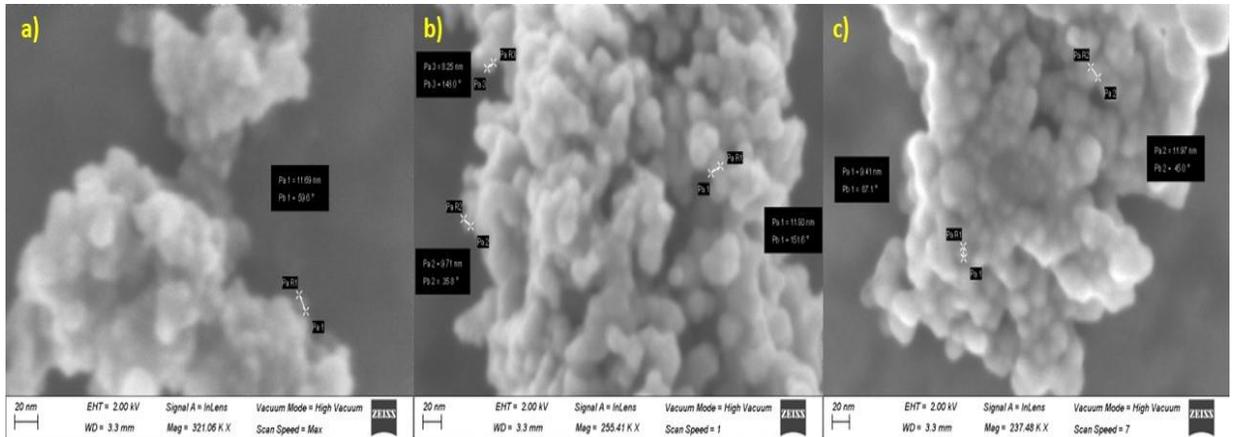


Figura 36. Micrografías STEM de a) F1, b) F2 y c) F3

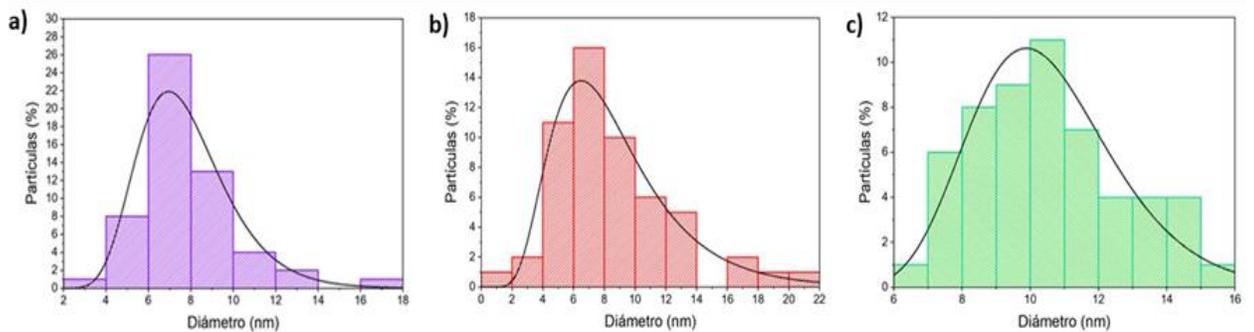


Figura 37. Distribución de tamaños de partículas de a) F1, b) F2 y c) F3

En la Figura 38 se expone la micrografía del OGr, dicho material presenta láminas apiladas con direcciones aleatorias y se confirma que cuentan con una estructura 2D. Contemplamos que las NPFE's se injertan en el OGr (Figura 39) conservando su naturaleza magnética, ya que están aglomeradas, sin embargo, también se observa que se dispersan en las láminas del OGr lo que nos hace confirmar que los nanocompuestos se formaron satisfactoriamente. En la Figura 40 a) observamos los resultados de la composición del nanocompuesto OGr/Mn_{0.5}Zn_{0.5}Zr_{0.05}Fe_{1.95}O₄ (N1) mediante el análisis de EDS, obteniendo el 71.4 % de carbono, 20.3 % de oxígeno, 5.7 % de hierro, 1.6 % de manganeso, 0.9 % de zinc y 0.2 % de zirconio, donde observando la Figura 37 b) que muestra el

mapeo elemental se confirma que es una amplia composición de carbono y es entendible, ya que, se utilizó una relación de 1:0.97 de ferrita a OGr.

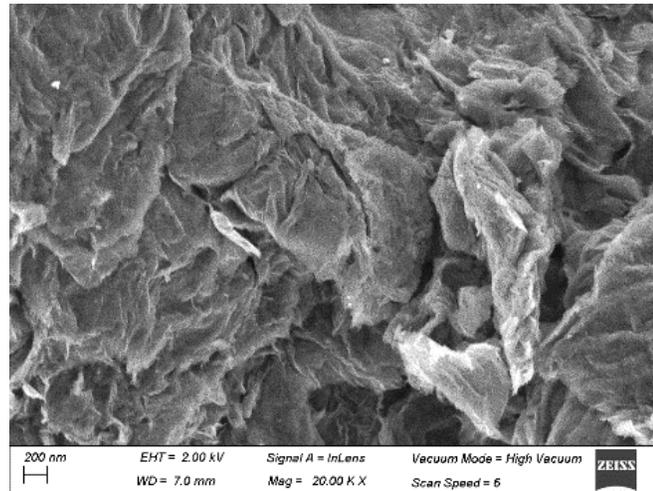


Figura 38. Micrografías MEB del OGr

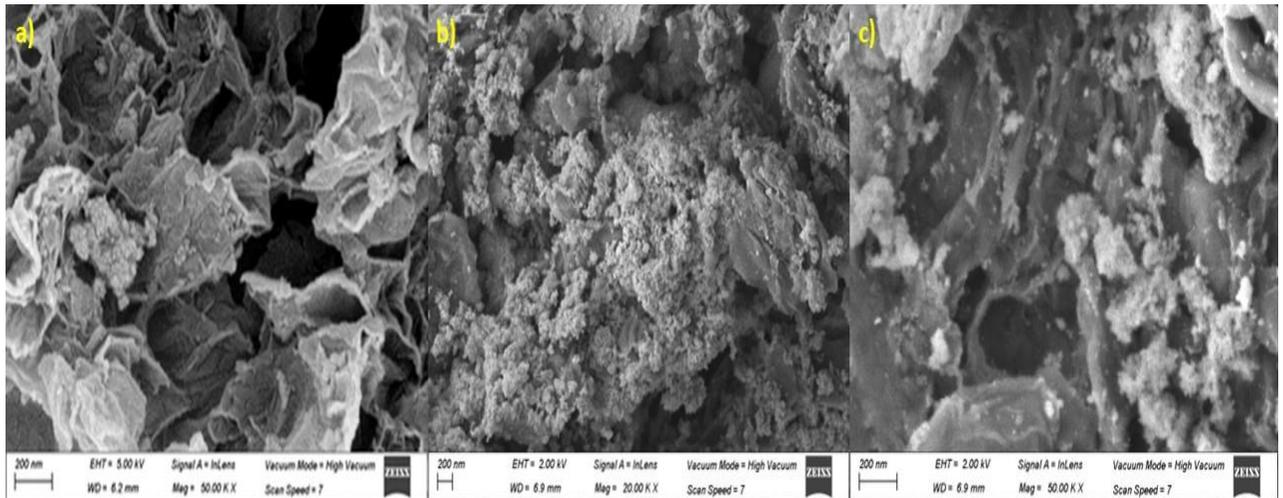
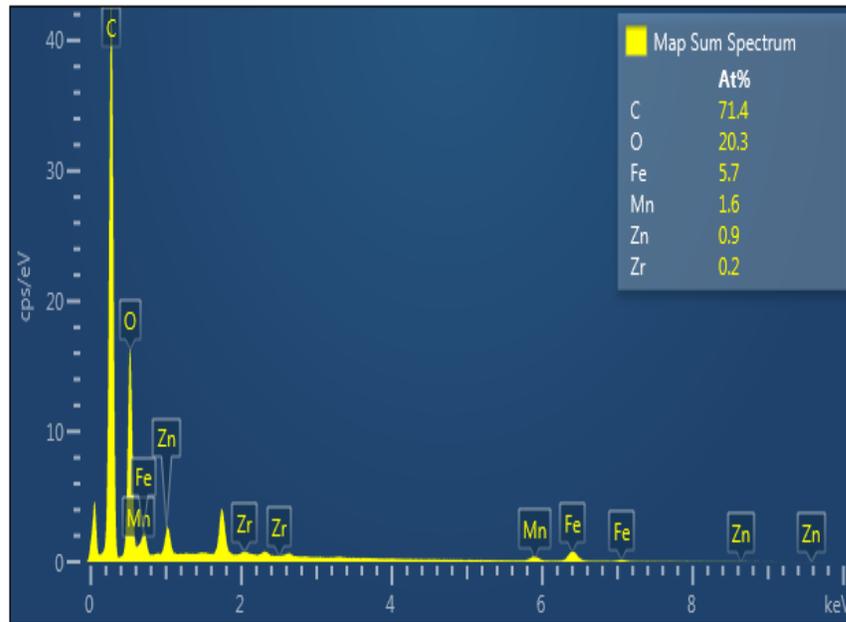


Figura 39. Micrografías MEB de a) N1, b) N2 y c) N3

a)



b)

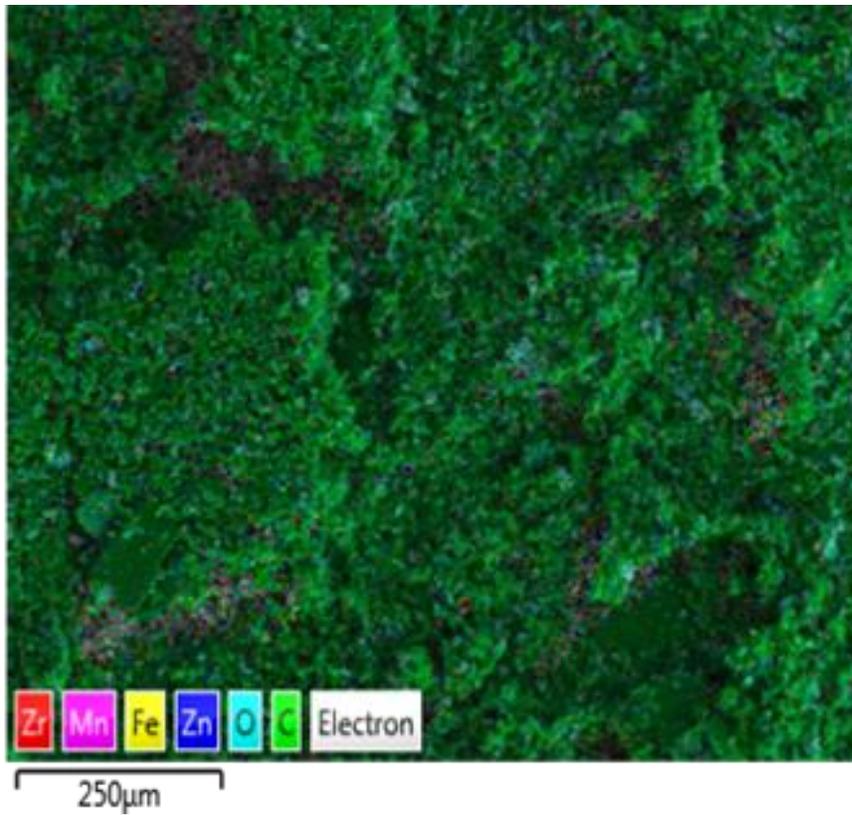


Figura 40. a) Análisis EDS de N1 y b) mapeo elemental de N1

4.5 Análisis de espectroscopía UV-Vis

La espectroscopía UV-Vis por reflectancia difusa (EDR) se utiliza para calcular la E_g en muestras de polvos como es nuestro caso. Mediante la ecuación de Kubelka-Munk (ecuación 7) se calculó la E_g , esta teoría es válida para un tamaño de partícula comparable o inferior a la longitud de onda de la luz incidente [133].

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} \equiv F(R_\infty) \quad (7)$$

donde K es el coeficiente de absorción y S el coeficiente de dispersión, R_∞ es la reflectancia difusa y por lo tanto $F(R_\infty)$ es la función de reflectancia difusa, que es lo que llamamos función de Kubelka-Munk.

En la Figura 41 se muestran los espectros de EDR de las muestras F1, F2 y F3, en los cuales, mediante un ajuste lineal se calcula el ancho de energía de banda prohibida (E_g), los valores obtenidos de cada muestra fueron de, 1.4 eV, 1.18 eV y 1.49 eV, respectivamente. En los nanocompuestos OGr/Mn_{0.5}Zn_{0.5}Zr_{0.05}Fe_{1.95}O₄ (N1), OGr/Mn_{0.5}Zn_{0.5}Zr_{0.10}Fe_{1.90}O₄ (N2) y OGr/Mn_{0.5}Zn_{0.5}Zr_{0.15}Fe_{1.85}O₄ (N3) las E_g fueron de 1.09 eV, 0.97 eV y 1.07 eV, respectivamente; lo cual se puede analizar la observar la Figura 42. En nuestra investigación, al injertar las ferritas en las láminas del OGr, disminuye el valor de E_g , lo cual puede atribuirse a la generación de nuevos niveles de energía por encima de la banda de valencia como resultado de la introducción del OGr [134]. Nuestro material confirma que es un semiconductor, ya que cuenta con una E_g menor a 3.0 eV y, por lo tanto, es un

material potencial como fotocatalizador. Mostramos en la Tabla 7 los valores de las E_g de las ferritas y los nanocompuestos basados en OGr con injerto de ferritas.

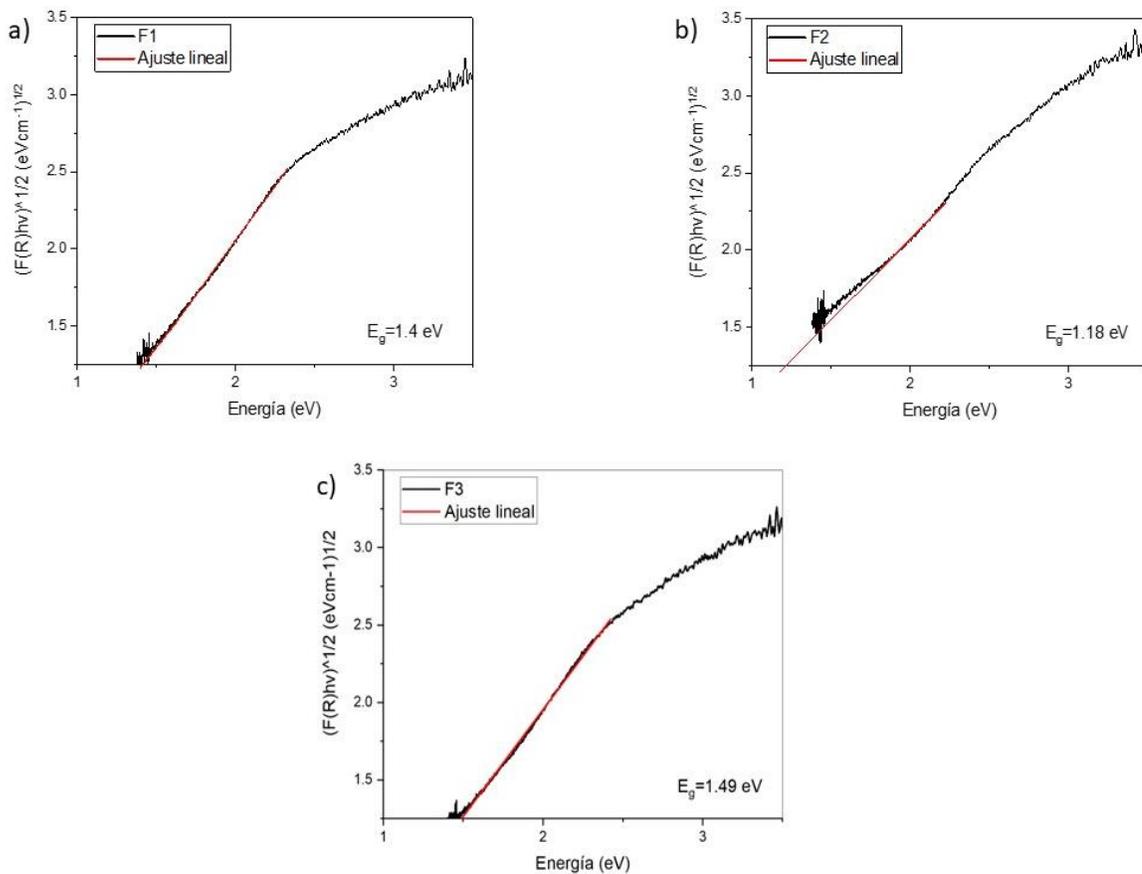


Figura 41. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de a) F1, b) F2 y c) F3 con la función de Kubelka-Munk para estimar la E_g

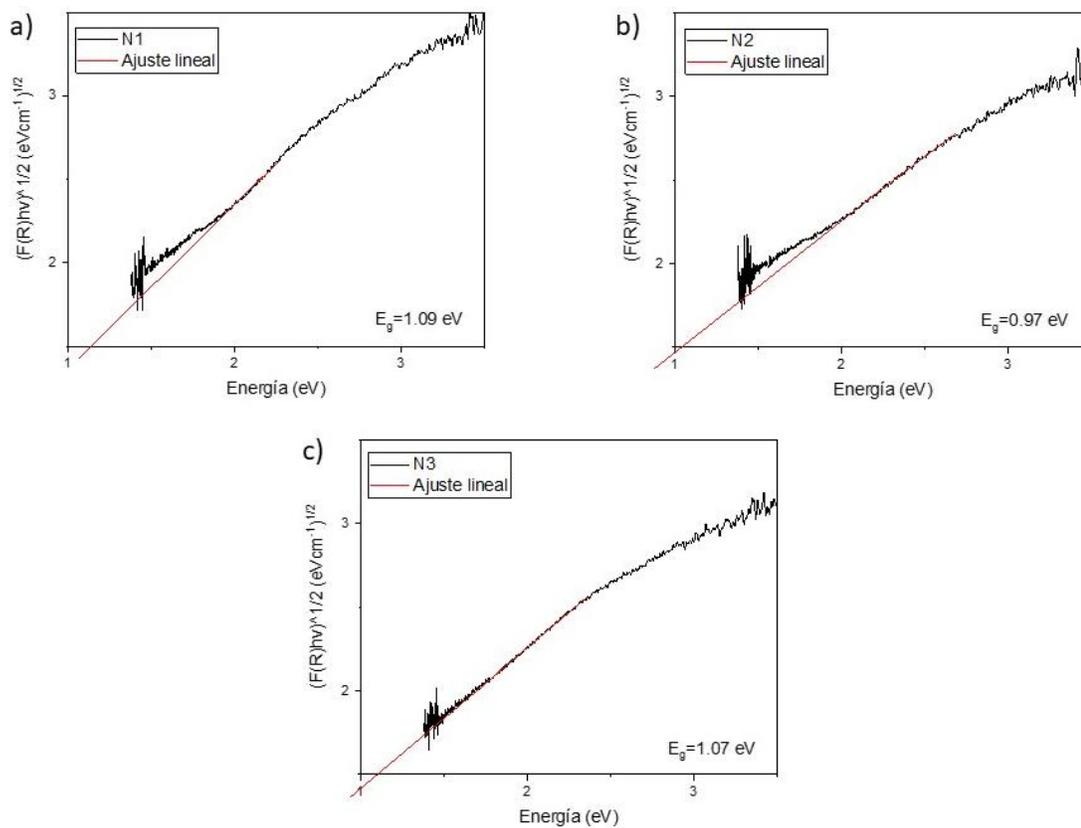


Figura 42. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de a) N1, b) N2 y c) N3 con la función de Kubelka-Munk para estimar la E_g

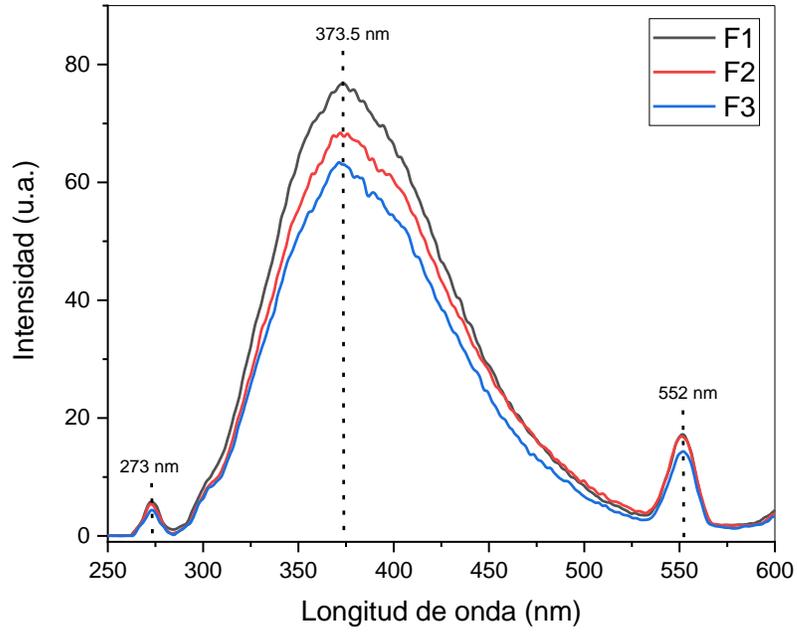
Tabla 7. Valores de E_g de las muestras F1, F2, F3, N1, N2 y N3, obtenidas por EDR.

Muestra	E_g (eV)
F1	1.4
F2	1.18
F3	1.49
N1	1.09
N2	0.97
N3	1.07

4.6 Análisis de PL

Se utilizó esta técnica de caracterización para establecer las tasas de recombinación de electrón-hueco. A mayor intensidad de emisión PL, mayor tasa de recombinación electrón-hueco y menor eficiencia fotocatalítica [135]. En las muestras F1, F2 y F3 como se ve en la Figura 43 a), presentan tres señales, en 273 nm, 552 nm y el máximo en 373.5 nm y observamos que entre más composición de Zr^{4+} presenta el material, menos intensidad de PL va presentando, esto se interpreta, que el Zr^{4+} nos beneficia para que tenga una mayor actividad fotocatalítica. Por otro lado, en la Figura 43 b), se muestra casi en la misma posición el máximo, solo con una diferencia de desplazamiento hacia la izquierda de 1 nm, así como las otras 2 señales en 273.5 nm y 552.5 nm; al analizar estos espectros y compararlos con los de las ferritas, tenemos que presentan mayor intensidad y el N3 tiene una intensidad mayor que el N2 y casi la misma intensidad que N1, esto se debe al injerto en de las NP's en el OGr y, pueden ser diferentes factores; como los defectos de oxígeno, el tamaño de cristalito de las F2 que son los más pequeños de las tres muestras de ferritas y la relación en la que se sintetizaron los compuestos que fue de 1:0.97 de ferrita a OGr, ya que, debido a la conductividad electrónica del OGr debería de suprimir la recombinación de cargas fotogeneradas en la superficie de las ferritas [136]. Entre los seis materiales analizados en fotoluminiscencia el que presuntamente muestra mejor rendimiento fotocatalítico es el $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Zr_{0.15}Fe_{1.85}O_4$, ya que muestra una menor intensidad en el máximo comparado con los demás compuestos.

a)



b)

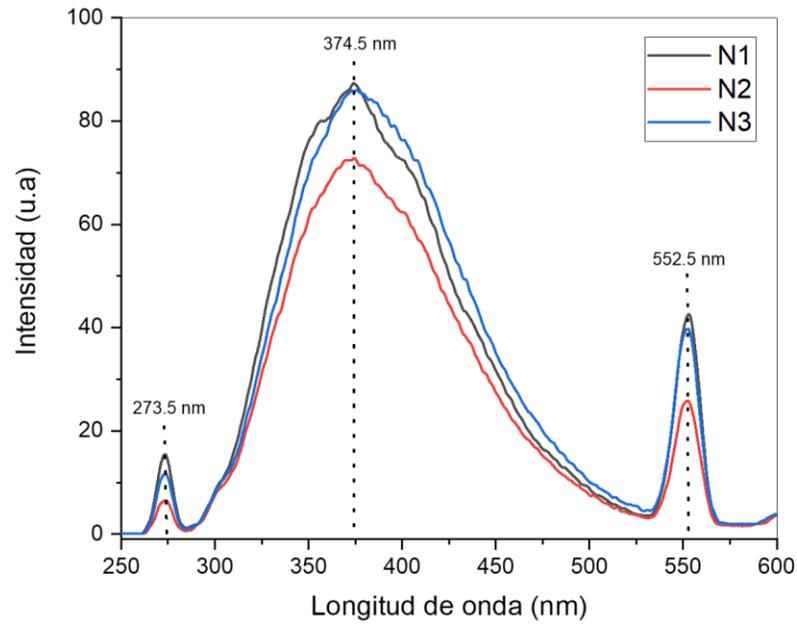


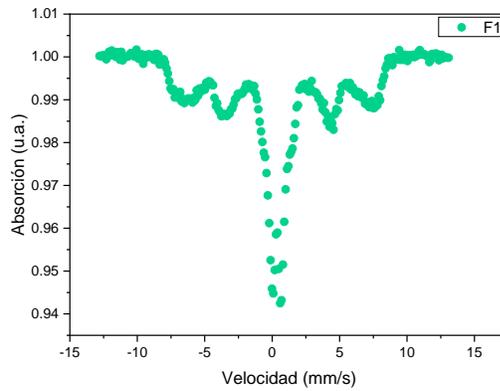
Figura 43. Espectros de emisión de fotoluminiscencia de a) F1, F2 y F3 b) N1, N2 y N3

4.7 Análisis de Mössbauer

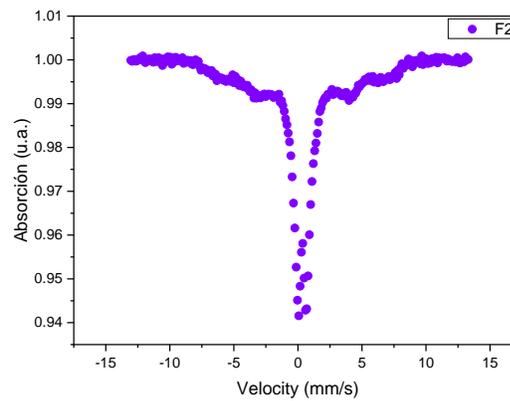
Las muestras F1, F2 y F3 fueron analizadas a temperatura ambiente mediante espectroscopía Mössbauer, mostrándose los espectros obtenidos en la Figura 44. En la muestra F1 podemos observar que cuenta con un doblete y un sextete, los parámetros del componente doblete son típicos de los cationes Fe^{3+} coordinados octaédricamente en la fase espinela normal ZnFe_2O_4 , y van más ligados al comportamiento paramagnético, sin embargo, en nuestro caso sería un comportamiento superparamagnético (SPM) debido a la distribución de tamaños más pequeños de las NP's. Los parámetros de los sextetes son propios de MnFe_2O_4 magnéticamente ordenado con naturaleza ferrimagnética, donde los cationes Fe^{3+} ocupan sitios A y B en la estructura espinela [137,138], esto está relacionado con las NP's de tamaños un poco más grandes que las que son SPM. Los sextetes magnéticos en los sitios A y B indican que la simetría de la muestra es cercana a la cúbica [139]. Es muy posible que exista preferencia de los iones Fe^{3+} y exista una reducción de interacción magnética debido a que los iones Zn^{+2} y Zr^{+4} . Lo que nosotros tenemos claro en nuestras muestras es que el Zn tiene estado de oxidación +2 y se pone en posición A, el Mn es también +2 y se pondría en posición B, lo cual estaría compensando el balance energético. Al posicionarse los cationes Mn^{+2} en los sitios B, ciertos Fe^{+3} se pondrían en A y, al tener el Mn^{+2} , el momento magnético neto se maximizaría. Entonces, la incorporación de Mn^{+2} baja mucho la interacción de canje y caería mucho la temperatura de Neel. Como ya mencionamos, al incorporar Zr a la muestra, debido a que es más grande su radio que el del Mn y el del Zn, esto aumenta las

distancias entre elementos magnéticos y así, aumenta el canje hasta que pueda ser magnético por encima de ambiente. Nosotros consideramos que las muestras al tener dos comportamientos magnéticos (SPM y ferrimagnéticos) se debe a los tamaños y a la no continuidad de las partículas magnéticas.

a)



b)



c)

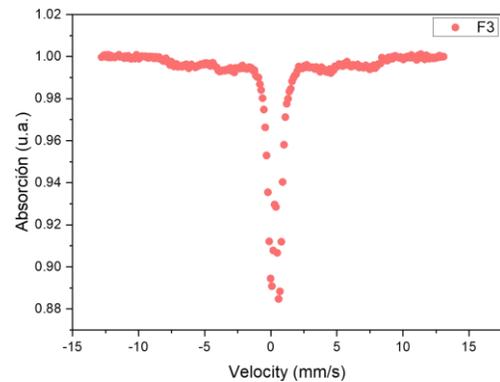


Figura 44. Espectro Mössbauer de a) F1, b) F2 y c) F3

4.8 Análisis de propiedades magnéticas (VSM y SQUID)

Las propiedades magnéticas desempeñan un papel importante en la aplicación de las ferritas. Estas propiedades dependen de la microestructura, la composición química, las condiciones de síntesis y los iones sustituyentes. La variación de magnetización (M) con el campo magnético aplicado (H) para las ferritas F1, F2 y F3 se presentan en la Figura 45 donde se muestran las curvas de histéresis (M-H) de cada muestra, se llevaron a cabo en un magnetómetro de muestra vibrante a temperatura ambiente. En este trabajo nos interesa que los materiales sean separables mediante un imán para su reutilización en la remoción de colorantes de aguas.

En la Figura 45 se aplicó un campo de 10 kOe, el gráfico muestra que tenemos una mezcla de comportamientos ferrimagnético y SPM. Así, vemos que la imanación prácticamente satura. Entonces, esto es, como si hubiese una fase ferrimagnética que satura y una SPM que da la contribución de no saturar. Además, la coercitividad (H_c) en las muestras se consideran casi nulas, excepto en el caso de la F1. Hay un claro decremento en la $M_{m\acute{a}x}$ a medida que se incrementa la composición de Zr, lo cual es razonable debido al decremento de la estequiometría del hierro. Esta tendencia se observa en el trabajo de Ahmed y colaboradores en sus NP's con fórmula química $Mn_{0.2}Co_{0.8}Zr_xFe_{2-x}O_4$ al cambiar su contenido de Zr [125]. La contribución de SPM se ve más relevante en la F2 ya que tiene una pendiente mayor que las F1 y F3. En la Tabla 8 se pueden apreciar los valores de las propiedades magnéticas de las ferritas.

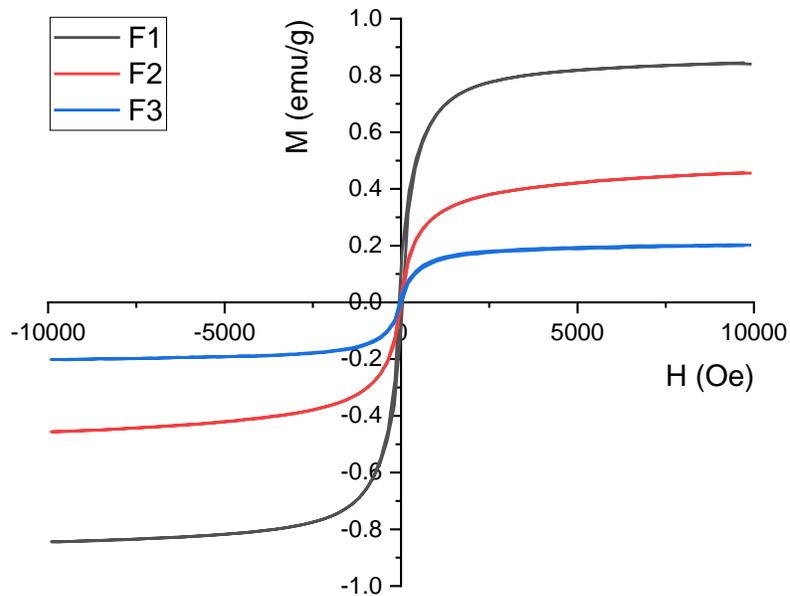


Figura 45. Curvas M-H de las ferritas F1, F2 y F3 a temperatura ambiente y un campo aplicado de 10 kOe

Tabla 8. Parámetros magnéticos analizados a 300 K con un campo aplicado de 10 kOe de las ferritas F1, F2 y F3.

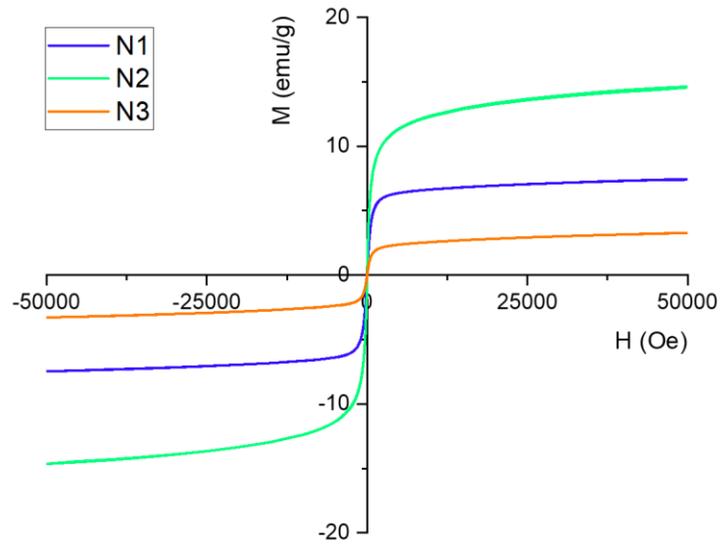
Muestra	$M_{\text{máx}}$ (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)	$M_r/M_{\text{máx}}$
F1	0.84	0.11	53.37	0.13
F2	0.45	0.026	31.37	0.05
F3	0.20	0.018	34.51	0.09

Las propiedades magnéticas de N1, N2 y N3 fueron examinadas a temperaturas de 300 K y 5 K con la aplicación de un campo magnético de -50 kOe a 50 kOe, los datos obtenidos se muestran resumidos en las Tablas 9 y 10, mientras que las curvas M-H de las tres composiciones se muestran en la Figura 46 a) 300 K y b) 5 K, respectivamente; para realizar los gráficos se normalizó con el peso del material magnético para la magnetización (emu/g), de acuerdo a la relación 1:0.97 de ferrita a OGr mencionada en la sección 3.3, ya que así se analizan con

mayor exactitud los resultados. Los parámetros magnéticos a 300 K, incluyendo $M_{m\acute{a}x}$, M_r , H_c y la cuadratura del ciclo M_r/M_s se calcularon a partir de las curvas M-H y se muestran en la Tabla 9 y los datos obtenidos a baja temperatura (5 K) se muestran en la Tabla 10. A partir de nuestros resultados, tenemos que el N2 muestra una mayor magnetización máxima en ambas temperaturas, esto puede deberse al injerto de las ferritas en el OGr y a su tamaño de cristalito, ya que es posible que tenga más dominios magnéticos que N1 y N3. Los 3 compuestos muestran una combinación de comportamientos SPM y ferrimagnético, de forma análoga a lo observado en las ferritas iniciales. Sin embargo, la reducción en la $M_{m\acute{a}x}$ es observada inclusive, aunque fueron normalizados con la masa nominal de las ferritas, esto pudiera ser por una transferencia electrónica entre el OGr y las ferritas o, tal vez, al hecho de que la razón entre el OGr y las ferritas es más grande que la nominal. Cabe destacar que en vez de ser la muestra N1 la que da la mayor $M_{m\acute{a}x}$, es la N2 la que muestra una mayor $M_{m\acute{a}x}$ en ambas temperaturas ya que el tamaño de las partículas afecta su comportamiento magnético, si bien, viendo su ciclo, que está lejos de saturar a 300 K, indica una fuerte contribución SPM. En cambio, a temperatura ambiente las muestras N1 y N3 están muy cercanas a una saturación de magnetización por lo que sea muy posible que predomine la naturaleza ferrimagnética. Ahora, en el caso de la temperatura a 5 K, presentan un pequeño, pero mayor campo coercitivo (H_c) y, el inicio y final de la curva se muestra con una mayor pendiente. El aumento de coercitividad es esperable al bajar la temperatura, sin embargo, el aumento de la pendiente resulta curioso (cabría esperar que las partículas SPM estuviesen bloqueadas y que su comportamiento fuese más próximo al ferrimagnético). De todas formas,

se busca que se puedan eliminar los compuestos de la solución usando un imán y, con la mezcla de comportamientos ferri-SPM esto es posible.

a)



b)

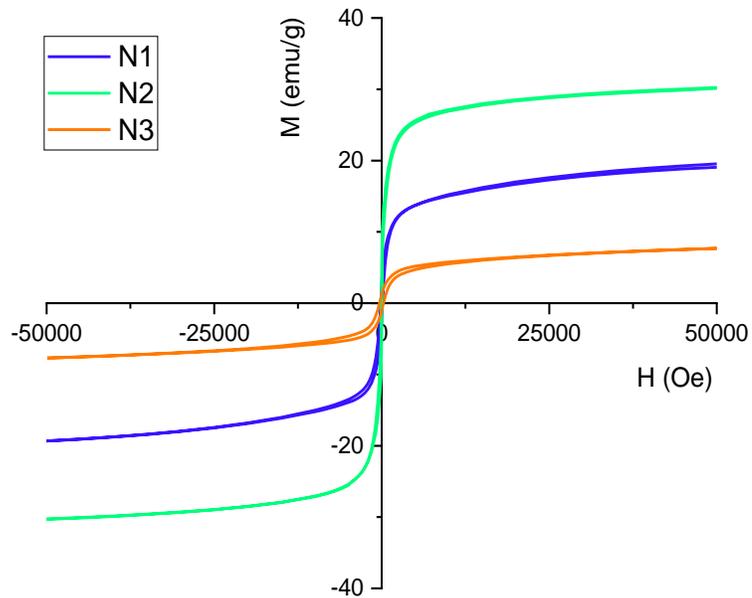


Figura 46. Curvas M-H de los nanocompuestos N1, N2 y N3 a una temperatura de a) 300 K y b) 5K

Tabla 9. Parámetros magnéticos analizados a 300 K con un campo aplicado de 50 kOe de los nanocompuestos N1, N2 y N3.

Muestra	M_{máx} (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)	M_r/M_{máx}
N1	7.41	0.33	29.43	0.04
N2	14.64	0.09	0.2	6.14 X 10 ⁻³
N3	3.28	0.087	21.82	0.02

Tabla 10. Parámetros magnéticos analizados a 5 K con un campo aplicado de 50 kOe de los nanocompuestos N1, N2 y N3.

Muestra	M_{máx} (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)	M_r/M_{máx}
N1	19.52	2.87	152.26	0.147
N2	30.23	5.84	55.51	0.19
N3	7.68	1.24	336.55	0.16

4.9 Propiedades fotocatalíticas

Los nanocompuestos N1, N2 y N3 se evaluaron a partir de la intensidad máxima de absorción del colorante NM que fue medida desde el espectrofotómetro UV-Vis y dio un valor de 465 nm. El tiempo de remoción del colorante en las muestras para los tres nanocompuestos fue de 120 minutos en total obteniendo así, diferentes porcentajes de remoción como se muestra en la Figura 47 el espectro de absorción de NM. Podemos analizar a partir de estos espectros, que el compuesto con mayor remoción de colorante fue el N1 ya que contiene las curvas con menor absorción respecto a N2 y N3. La eficiencia de remoción del contaminante fue para el N1 del 91.03 %, para el N2 del 80 % y el N3 alcanzó el 70 %, siendo el de menor cantidad de Zr el que muestra mejores resultados.

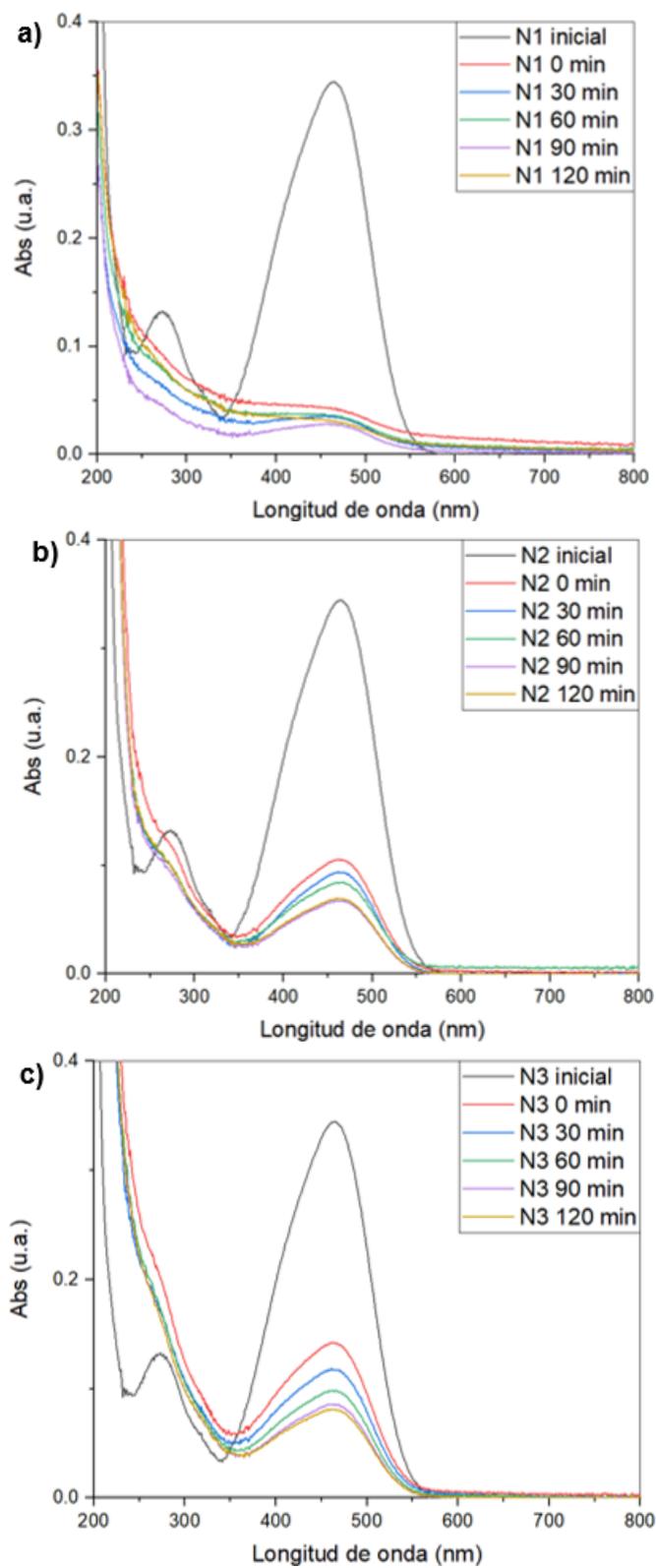


Figura 47. Espectros de absorción de la solución de NM a diferentes intervalos de tiempo en presencia de nanocompuestos a) N1, b) N2 y c) N3

Las curvas de remoción del colorante NM en nuestras muestras, se ven en la Figura 48, donde se puede analizar que en los 30 minutos de oscuridad se removi6 una gran cantidad del contaminante, esto es debido a la gran 6rea superficial de nuestros compuestos N1, N2 y N3 por el injerto de NP's de ferrita espinela en l6minas de OGr. Sin embargo, se observa que s6 sigue habiendo una peque6a actividad fotocatal6tica. Cabe destacar, que el objetivo de remover el contaminante se cumple para estos nanocompuestos. Para los porcentajes de remoci6n utilizamos la ecuaci6n (7).

$$\% \text{ de remoci6n} = \left(\frac{C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (7)$$

donde C_0 es la concentraci6n inicial de la soluci6n y C_t es la final. Estos porcentajes se encuentran en la Tabla 11 y se consideran buenos resultados, ya que Hafsa Javed y colaboradores utilizaron los compuestos OGr/ $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ para la remoci6n del colorante azul de metileno del agua y obtuvieron un 95 % de remoci6n y lo se atribuyeron a la separaci6n efectiva de los pares electr6n-hueco fotogenerados [124]. Adem6s, Ahmed y colaboradores removieron el colorante AYR un 92.49% con sus compuestos a base de OGr/ $\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Zr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ [125].

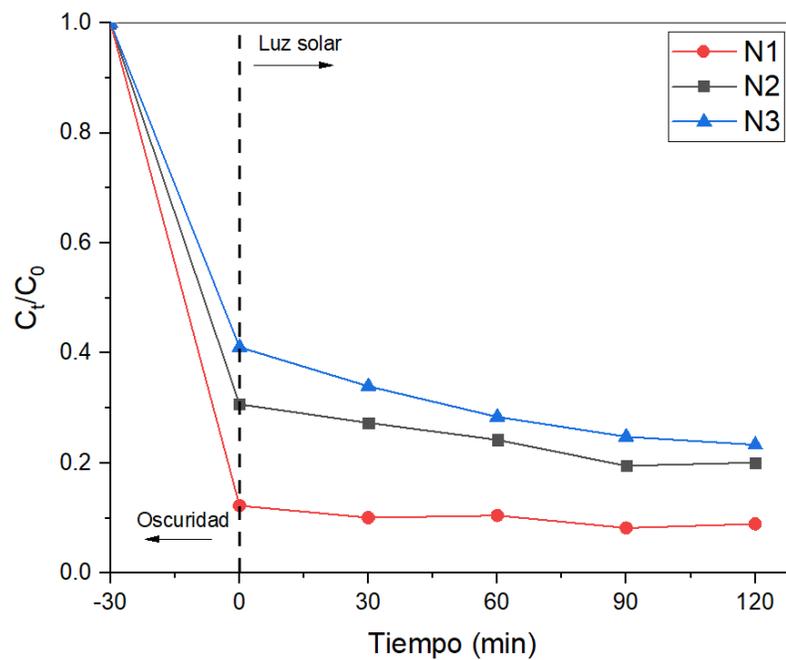


Figura 48. Curvas de remoción del colorante NM utilizando N1, N2 y N3

Tabla 11. Porcentaje de remoción del contaminante de los nanocompuestos N1, N2 y N3 en la solución de NM (5 ppm).

Muestra	% Remoción
N1	91.03
N2	80
N3	77

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones respecto a los objetivos propuestos

- Se obtuvieron satisfactoriamente las tres ferritas $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Zr}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$, $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Zr}_{0.10}\text{Fe}_{1.90}\text{O}_4$ y $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Zr}_{0.15}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$ por el método de auto combustión sol-gel asistido por CTAB, ya que mostraron los planos característicos a la ferrita tipo espinela bien indexados en DRX.
- Es crucial la razón de nitratos a combustible a surfactante, así como la elección del combustible, para sintetizar una ferrita tipo espinela, se afirma que la relación 1:0.5:0.1 con urea como combustible, con un calentamiento a baja temperatura de 250 °C por una hora y posteriormente realizando un tratamiento térmico a 100 °C se obtiene la fase pura de espinela. Cabe mencionar, que se obtuvieron tamaños de cristalito de 7.73 nm a 21.54 nm, así como tamaños de partículas de 7.8094 nm a 10.5165 nm.
- Se observa que el pH desempeña un papel significativo en la supresión de

la formación de fases secundarias en la ruta de síntesis por auto combustión sol-gel. Los resultados indican que un pH de 10 resulta ser la condición óptima para evitar la formación de fases secundarias.

- Se logró conseguir OGr por el método Hummer's modificado y posteriormente realizando una reducción química con ácido ascórbico. Las bandas D y G en el Raman, los espectros de DRX, la MEB y el EDS nos confirmaron que el compuesto se llevó a cabo con éxito.
- El injerto de las NP's en las láminas de OGr se realizó mediante el método de ultrasonido y se confirmó en MEB la dispersión en las láminas, aunque con aglomeración por su naturaleza magnética.
- Los materiales son semiconductores ya que su E_g es menor que 3.0 eV, inclusive es muy pequeño teniendo valores de 0.97 eV a 1.49 eV, donde los nanocompuestos mostraron valores menores que las ferritas. Sin embargo, la PL nos indica que el mejor material para la fotocatalisis es la F3.
- Mediante Mössbauer se determinó que las ferritas y los nanocompuestos cuentan con propiedades, tanto, ferrimagnéticas como superparamagnéticas, lo cual coincide con los datos analizados de las curvas de histéresis medidas con un VSM y un SQUID, esto confirma que el material puede ser separado con un imán para su reutilización.

- También mediante la espectroscopía Mössbauer se determinó que los iones Fe^{+3} posiblemente son los que predominan en la estructura cristalina, y al tener interacciones con los iones diamagnéticos del zinc y el zirconio, los materiales pierden magnetización.
- En los espectros MS también se determina que los cationes Zn^{+2} se encuentran en los sitios A y los Mn^{+2} en los sitios B.
- En la remoción del colorante NM el material que obtuvo mayor porcentaje de eficiencia fue el N1 con un 91.03 % en 120 minutos, sin embargo, el mayor porcentaje de remoción se alcanzó en los primeros 30 minutos en oscuridad y agitación magnética del material en la solución del colorante. Además, se relaciona que entre menor Zr en el material es mayor la remoción del NM en el agua.

5.2 Recomendaciones para futuras investigaciones

- Se recomienda determinar una razón de ferrita a OGr más favorable para que los nanocompuestos mejoren sus propiedades ópticas, una opción sería utilizar menor porcentaje de OGr respecto a las NP's de ferrita.

- Considerar realizar pruebas de remoción con más colorantes para hacer una mejor comparación de eficacia.
- Realizar los cálculos necesarios e investigar más a fondo algún software para determinar la posición exacta de los cationes de zirconio.
- Probar dopar con un elemento magnético en lugar del zirconio para comparar los resultados.
- Realizar pruebas de reutilización de los compuestos y medir su eficacia.
- Hacer pruebas con diferentes valores de pH de las soluciones con colorante y comparar los resultados.
- Hacer pruebas con diferentes concentraciones de colorante.
- Calcular el índice de reducción del OGr.
- Realizar diferentes rutas de reducción del OG a OGr para elegir la que lleve a una mayor reducción.

CAPÍTULO 6

REFERENCIAS

[1] Hulla, J. E., Sahu, S. C., & Hayes, A. W. (2015). Nanotechnology: History and future. *Human & experimental toxicology*, 34(12), 1318-1321.

[2] Ealia, S. A. M., & Saravanakumar, M. P. (2017, November). A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. In *IOP conference series: materials science and engineering* (Vol. 263, No. 3, p. 032019). IOP Publishing.

[3] Kefeni, K. K., Mamba, B. B., & Msagati, T. A. (2017). Application of spinel ferrite nanoparticles in water and wastewater treatment: a review. *Separation and Purification Technology*, 188, 399-422.

[4] Kefeni, K. K., & Mamba, B. B. (2020). Photocatalytic application of spinel ferrite nanoparticles and nanocomposites in wastewater treatment. *Sustainable materials and technologies*, 23, e00140.

- [5] Almessiere, M. A., Slimani, Y., Trukhanov, A. V., Sadaqat, A., Korkmaz, A. D., Algarou, N. A., ... & Toprak, M. S. (2021). Review on functional bi-component nanocomposites based on hard/soft ferrites: structural, magnetic, electrical and microwave absorption properties. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 26, 100728.
- [6] 4 N. F. M. Henry and K. Lonsdale (eds.), *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. I. Kynoch Press, Birmingham, England, 1952.
- [7] Sickafus, K. E., Wills, J. M., & Grimes, N. W. (1999). Structure of spinel. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(12), 3279-3292.
- [8] Thakur, P., Chahar, D., Taneja, S., Bhalla, N., & Thakur, A. (2020). A review on MnZn ferrites: Synthesis, characterization and applications. *Ceramics international*, 46(10), 15740-15763.
- [9] Ghone, D. M., Mathe, V. L., Patankar, K. K., & Kaushik, S. D. (2018). Microstructure, lattice strain, magnetic and magnetostriction properties of holmium substituted cobalt ferrites obtained by co-precipitation method. *Journal of Alloys and Compounds*, 739, 52-61.
- [10] Andhare, D. D., Patade, S. R., Kounsalye, J. S., & Jadhav, K. M. (2020). Effect of Zn doping on structural, magnetic and optical properties of cobalt ferrite nanoparticles synthesized via. Co-precipitation method. *Physica B: Condensed Matter*, 583, 412051.

[11] Andhare, D. D., Jadhav, S. A., Khedkar, M. V., Somvanshi, S. B., More, S. D., & Jadhav, K. M. (2020, October). Structural and chemical properties of ZnFe_2O_4 nanoparticles synthesised by chemical co-precipitation technique. In *Journal of Physics: Conference series* (Vol. 1644, No. 1, p. 012014). IOP Publishing.

[12] Tiwari, R., De, M., Tewari, H. S., & Ghoshal, S. K. (2020). Structural and magnetic properties of tailored NiFe_2O_4 nanostructures synthesized using auto-combustion method. *Results in Physics*, 16, 102916.

[13] Khairy, M., Bayoumy, W. A., Selima, S. S., & Mousa, M. A. (2020). Studies on characterization, magnetic and electrochemical properties of nano-size pure and mixed ternary transition metal ferrites prepared by the auto-combustion method. *Journal of Materials Research*, 35(20), 2652-2663.

[14] Kaur, H., Singh, A., Kumar, V., & Ahlawat, D. S. (2019). Structural, thermal and magnetic investigations of cobalt ferrite doped with Zn^{2+} and Cd^{2+} synthesized by auto combustion method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 474, 505-511.

[15] Yousuf, M. A., Baig, M. M., Waseem, M., Haider, S., Shakir, I., Khan, S. U. D., & Warsi, M. F. (2019). Low cost micro-emulsion route synthesis of Cr-

substituted MnFe_2O_4 nanoparticles. *Ceramics International*, 45(17), 22316-22323.

[16] Yousuf, M. A., Jabeen, S., Shahi, M. N., Khan, M. A., Shakir, I., & Warsi, M. F. (2020). Magnetic and electrical properties of yttrium substituted manganese ferrite nanoparticles prepared via micro-emulsion route. *Results in Physics*, 16, 102973.

[17] Noor ul Huda Khan Asghar, H. M., Khalid, M., Gilani, Z. A., Shifa, M. S., Parveen, A., Ahmed, M. S., ... & Sheikh, F. A. (2021). Structural and magnetic properties of Co–Cd–Zn spinel ferrite nanoparticles synthesized through micro-emulsion method. *Optical and Quantum Electronics*, 53(12), 1-12.

[18] Hakeem, A., Alshahrani, T., Muhammad, G., Alhossainy, M. H., Laref, A., Khan, A. R., ... & Khosa, R. Y. (2021). Magnetic, dielectric and structural properties of spinel ferrites synthesized by sol-gel method. *Journal of Materials Research and Technology*, 11, 158-169.

[19] Elayakumar, K., Manikandan, A., Dinesh, A., Thanrasu, K., Raja, K. K., Kumar, R. T., ... & Baykal, A. (2019). Enhanced magnetic property and antibacterial biomedical activity of Ce^{3+} doped CuFe_2O_4 spinel nanoparticles synthesized by sol-gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 478, 140-147.

[20] Sonia, M. M. L., Anand, S., Vinosel, V. M., Janifer, M. A., Pauline, S., & Manikandan, A. (2018). Effect of lattice strain on structure, morphology and magneto-dielectric properties of spinel $\text{NiGd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ferrite nano-crystallites synthesized by sol-gel route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 466, 238-251.

[21] Nhlapo, T. A., Msomi, J. Z., & Moyo, T. (2021). Temperature-dependent magnetic behavior of Mn-Mg spinel ferrites with substituted Co, Ni & Zn, synthesized by hydrothermal method. *Journal of Molecular Structure*, 1245, 131042.

[22] Saha, M., Mukherjee, S., Bera, P., Seikh, M. M., & Gayen, A. (2022). Structural, optical, dielectric, and magnetic properties of spinel MFe_2O_4 (M= Co and Zn) nanoparticles synthesized by CTAB-assisted hydrothermal method. *Ceramics International*.

[23] Phong, P. T., Nam, P. H., Phuc, N. X., Huy, B. T., Lu, L. T., Manh, D. H., & Lee, I. J. (2019). Effect of zinc concentration on the structural, optical, and magnetic properties of mixed Co-Zn ferrites nanoparticles synthesized by low-temperature hydrothermal method. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 50(3), 1571-1581.

[24] Rafienia, M., Bigham, A., & Hassanzadeh-Tabrizi, S. A. (2018). Solvothermal synthesis of magnetic spinel ferrites. *Journal of medical signals and sensors*, 8(2), 108.

[25] Zhang, X., Chen, Z., Wu, C., Zhang, J., & Wang, F. (2019). Solvothermal synthesis of spinel ZnFe_2O_4 nanoparticles with enhanced infrared radiation property. *Chemical Physics Letters*, 732, 136647.

[26] Kalam, A., Al-Sehemi, A. G., Assiri, M., Du, G., Ahmad, T., Ahmad, I., & Pannipara, M. (2018). Modified solvothermal synthesis of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) magnetic nanoparticles photocatalysts for degradation of methylene blue with H_2O_2 /visible light. *Results in Physics*, 8, 1046-1053.

[27] Ahmad, S., Ali, S., Ullah, I., Zobaer, M. S., Albakri, A., & Muhammad, T. (2021). Synthesis and characterization of manganese ferrite from low grade manganese ore through solid state reaction route. *Scientific Reports*, 11(1), 1-9.

[28] Mulyawan, A., & Adi, W. A. (2021). Synthesis of $\text{NiCe}_x\text{Fe}_{(2-x)}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.05$) as microwave absorbing materials via solid-state reaction method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 532, 167985.

[29] Hu, J., Liu, X., Kan, X., Feng, S., Liu, C., Yang, Y., & Lv, Q. (2020). Synthesis, analysis and characterization of Co substituted NiZnTi spinel ferrite. *Journal of Alloys and Compounds*, 828, 154181.

- [30] Almessiere, M. A., Slimani, Y., Korkmaz, A. D., Guner, S., Sertkol, M., Shirsath, S. E., & Baykal, A. (2019). Structural, optical and magnetic properties of Tm³⁺ substituted cobalt spinel ferrites synthesized via sonochemical approach. *Ultrasonics sonochemistry*, 54, 1-10.
- [31] Almessiere, M. A., Slimani, Y., Guner, S., Sertkol, M., Korkmaz, A. D., Shirsath, S. E., & Baykal, A. (2019). Sonochemical synthesis and physical properties of Co_{0.3}Ni_{0.5}Mn_{0.2}Eu_xFe_{2-x}O₄ nano-spinel ferrites. *Ultrasonics sonochemistry*, 58, 104654.
- [32] Patil, K., Kadam, S., Lokhande, P., Balgude, S., & More, P. (2021). The effects of cobalt and magnesium co-doping on the structural and magnetic properties of ZnFe₂O₄ synthesized using a sonochemical process. *Solid State Communications*, 337, 114435.
- [33] Magdalane, C. M., Priyadharsini, G. M. A., Kaviyarasu, K., Jothi, A. I., & Simiyon, G. G. (2021). Synthesis and characterization of TiO₂ doped cobalt ferrite nanoparticles via microwave method: Investigation of photocatalytic performance of congo red degradation dye. *Surfaces and Interfaces*, 25, 101296.
- [34] Reddy, D. H. K., & Yun, Y. S. (2016). Spinel ferrite magnetic adsorbents: alternative future materials for water purification?. *Coordination Chemistry Reviews*, 315, 90-111.

[35] Zayani, W., Azizi, S., El-Nasser, K. S., Othman Ali, I., Molière, M., Fenineche, N., & Lamloumi, J. (2021). Electrochemical behavior of a spinel zinc ferrite alloy obtained by a simple sol-gel route for Ni-MH battery applications. *International Journal of Energy Research*, 45(4), 5235-5247.

[36] Zhang, Y., Zhang, Y., Cao, Y., Xie, M., Li, J., Balzer, A., ... & John Zhang, Z. (2021). Calcination-Free Synthesis of Well-Dispersed and Sub-10 nm Spinel Ferrite Nanoparticles as High-Performance Anode Materials for Lithium-Ion Batteries: A Case Study of CoFe_2O_4 . *Chemistry—A European Journal*, 27(50), 12900-12909.

[37] Thieu, Q. Q. V., Kidanu, W. G., Nguyen, H. D., Nguyen, T. L. T., Le, M. L. P., Nguyen, D. Q., ... & Nguyen, T. L. (2022). Spinel Ni-ferrite advanced high-capacity anode for Li-ion batteries prepared via coprecipitation route. *Ceramics International*, 48(21), 31470-31477.

[38] Akhtar, M. N., Yousaf, M., Lu, Y., Khan, M. A., Sarosh, A., Arshad, M., ... & Khallidoon, M. U. (2021). Physical, structural, conductive and magneto-optical properties of rare earths (Yb, Gd) doped Ni–Zn spinel nanoferrites for data and energy storage devices. *Ceramics International*, 47(9), 11878-11886.

[39] Aman, S., Tahir, M. B., & Ahmad, N. (2022). Study of Europium substituted spinel ferrites for microwave devices. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33(27), 21995-22006.

[40] Zheng, Z., Li, Y., Liu, T., & Feng, Q. (2018). Novel high-frequency magneto-dielectric properties of CaO–SiO₂ Co-doped NiZnCo spinel ferrites for RF and microwave device applications. *IEEE Transactions on Magnetics*, 54(11), 1-4.

[41] Gonçalves, J. M., de Faria, L. V., Nascimento, A., Germscheidt, R. L., Patra, S., Hernández-Saravia, L. P., ... & Angnes, L. (2022). Sensing performances of spinel ferrites MFe₂O₄ (M= Mg, Ni, Co, Mn, Cu and Zn) based electrochemical sensors: A review. *Analytica Chimica Acta*, 340362.

[42] El-Denglawey, A., Angadi, V. J., Manjunatha, K., Chethan, B., & Somvanshi, S. B. (2021). Role of dysprosium in enhancing the humidity sensing performance in manganese zinc ferrites for sensor applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(18), 23554-23565.

[43] Deepty, M., Ch, S., Ramesh, P. N., Mohan, N. K., Singh, M. S., Prajapat, C. L., ... & Sastry, D. L. (2020). Evaluation of structural and dielectric properties of Mn²⁺-substituted Zn-spinel ferrite nanoparticles for gas sensor applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 316, 128127.

- [44] Asadi, R., Abdollahi, H., Gharabaghi, M., & Boroumand, Z. (2020). Effective removal of Zn (II) ions from aqueous solution by the magnetic MnFe₂O₄ and CoFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles with focuses on synthesis, characterization, adsorption, and desorption. *Advanced Powder Technology*, 31(4), 1480-1489.
- [45] Tatarchuk, T., Naushad, M., Tomaszewska, J., Kosobucki, P., Myslin, M., Vasylyeva, H., & Ścigalski, P. (2020). Adsorption of Sr (II) ions and salicylic acid onto magnetic magnesium-zinc ferrites: isotherms and kinetic studies. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(21), 26681-26693.
- [46] Bugarčić, M., Lopičić, Z., Šoštarić, T., Marinković, A., Rusmirovic, J. D., Milošević, D., & Milivojević, M. (2021). Vermiculite enriched by Fe (III) oxides as a novel adsorbent for toxic metals removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 106020.
- [47] Hong, D., Yamada, Y., Sheehan, M., Shikano, S., Kuo, C. H., Tian, M., ... & Fukuzumi, S. (2014). Mesoporous nickel ferrites with spinel structure prepared by an aerosol spray pyrolysis method for photocatalytic hydrogen evolution. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2(11), 2588-2594.
- [48] Dojcinovic, M. P., Vasiljevic, Z. Z., Pavlovic, V. P., Barisic, D., Pajic, D., Tadic, N. B., & Nikolic, M. V. (2021). Mixed Mg–Co spinel ferrites: structure, morphology, magnetic and photocatalytic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 855, 157429.

[49] Van Tran, C., La, D. D., Hoai, P. N. T., Ninh, H. D., Hong, P. N. T., Vu, T. H. T., ... & Ngo, H. H. (2021). New TiO₂-doped Cu–Mg spinel-ferrite-based photocatalyst for degrading highly toxic rhodamine B dye in wastewater. *Journal of hazardous materials*, 420, 126636.

[50] Gul, S., Yousuf, M. A., Anwar, A., Warsi, M. F., Agboola, P. O., Shakir, I., & Shahid, M. (2020). Al-substituted zinc spinel ferrite nanoparticles: Preparation and evaluation of structural, electrical, magnetic and photocatalytic properties. *Ceramics International*, 46(9), 14195-14205.

[51] Jadhav, S. A., Somvanshi, S. B., Khedkar, M. V., Patade, S. R., & Jadhav, K. M. (2020). Magneto-structural and photocatalytic behavior of mixed Ni–Zn nano-spinel ferrites: visible light-enabled active photodegradation of rhodamine B. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(14), 11352-11365.

[52] Mushtaq, S., Shahzad, K., Saeed, T., Ul-Hamid, A., Abbasi, B. H., Ahmad, N., ... & Abbasi, R. (2021). Biocompatibility and cytotoxicity in vitro of surface-functionalized drug-loaded spinel ferrite nanoparticles. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 12(1), 1339-1364.

[53] Kanagesan, S., Hashim, M., AB Aziz, S., Ismail, I., Tamilselvan, S., Alitheen, N. B., ... & Purna Chandra Rao, B. (2016). Evaluation of antioxidant and cytotoxicity activities of copper ferrite (CuFe₂O₄) and zinc ferrite (ZnFe₂O₄)

nanoparticles synthesized by sol-gel self-combustion method. *Applied Sciences*, 6(9), 184.

[54] Iacovita, C., Florea, A., Scorus, L., Pall, E., Dudric, R., Moldovan, A. I., ... & Lucaciu, C. M. (2019). Hyperthermia, cytotoxicity, and cellular uptake properties of manganese and zinc ferrite magnetic nanoparticles synthesized by a polyol-mediated process. *Nanomaterials*, 9(10), 1489.

[54] Singh, V., Joung, D., Zhai, L., Das, S., Khondaker, S. I., & Seal, S. (2011). Graphene based materials: past, present and future. *Progress in materials science*, 56(8), 1178-1271.

[55] Hansora, D. P., Shimpi, N. G., & Mishra, S. (2015). Graphite to graphene via graphene oxide: an overview on synthesis, properties, and applications. *Jom*, 67(12), 2855-2868.

[56] Wyckoff, R. W. G., & Wyckoff, R. W. (1963). *Crystal structures* (Vol. 1, p. 312). New York: Interscience publishers.

[57] Inagaki, M. (1998). Graphite intercalation compounds-synthesis, structure and application. *Journal Japan Institute of Energy*, 77, 849-857.

[58] Chung, D. D. L. (1987). Exfoliation of graphite. *Journal of materials science*, 22(12), 4190-4198.

- [59] Chung, D. D. L. (2002). Review graphite. *Journal of materials science*, 37(8), 1475-1489.
- [60] Srivastava, S. K., & Pionteck, J. (2015). Recent advances in preparation, structure, properties and applications of graphite oxide. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 15(3), 1984-2000.
- [61] Hummers Jr, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the american chemical society*, 80(6), 1339-1339.
- [62] Jeong, H. K., Lee, Y. P., Jin, M. H., Kim, E. S., Bae, J. J., & Lee, Y. H. (2009). Thermal stability of graphite oxide. *Chemical physics letters*, 470(4-6), 255-258.
- [63] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D. E., Zhang, Y., Dubonos, S. V., & Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696), 666-669.
- [64] Slonczewski, J. C., & Weiss, P. R. (1958). Band structure of graphite. *Physical review*, 109(2), 272.
- [65] Zhang, Y., Tan, Y. W., Stormer, H. L., & Kim, P. (2005). Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *nature*, 438(7065), 201-204.

[66] Novoselov, K. S., Jiang, Z., Zhang, Y., Morozov, S. V., Stormer, H. L., Zeitler, U., ... & Geim, A. K. (2007). Room-temperature quantum Hall effect in graphene. *science*, 315(5817), 1379-1379.

[67] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva, I. V., ... & Firsov, A. (2005). Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *nature*, 438(7065), 197-200.

[68] K. Wang, M. Xu, Y. Gu, et al., Low-temperature plasma exfoliated n-doped graphene for symmetrical electrode supercapacitors, *Nano Energy*, 2017, 31, 486–494

[69] V. Singh, D. Joung, Z. Lei, et al., Graphene based materials: past, present and future, *Prog. Mater. Sci.*, 2011, 56(8), 1178– 1271.

[70] D. R. Dreyer, A. D. Todd and C. W. Bielawski, Harnessing the chemistry of graphene oxide, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 39(1), 228–240.

[71] C. Berger, Z. Song, T. Li, et al., Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphenebased Nanoelectronics, *J. Phys. Chem.*, 2004, 108(52), 19912–19916.

- [72] Y. Zhang, L. Zhang and C. Zhou, Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications, *Chem. Res.*, 2013, 46(10), 2329–2339.
- [73] S. Stankovich, R. D. Piner, X. Chen, N. Wu, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff, Stable Aqueous Dispersions of Graphitic Nanoplatelets via the Reduction of Exfoliated Graphite Oxide in the Presence of Poly(sodium 4-styrenesulfonate), *J. Mater. Chem.*, 2006, 16(2), 155–158.
- [74] J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solis-Fernandez, et al., Preparation, characterization and fundamental studies on graphenes by liquid-phase processing of graphite, *J. Alloys Compd.*, 2012, 536(supp_S1), S450–S455.
- [75] C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, et al., Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics, *Nat. Nanotechnol.*, 2010, 5(10), 722–726.
- [76] A. S. Mayorov, R. V. Gorbachev, S. V. Morozov, et al., Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature, *Nano Lett.*, 2011, 11, 2396.
- [77] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, et al., Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene, *Science*, 2008, 320, 1308.

- [78] Yu, W., Sisi, L., Haiyan, Y., & Jie, L. (2020). Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: A review. *RSC advances*, 10(26), 15328-15345.
- [79] Razaq, A., Bibi, F., Zheng, X., Papadakis, R., Jafri, S. H. M., & Li, H. (2022). Review on graphene-, graphene oxide-, reduced graphene oxide-based flexible composites: From fabrication to applications. *Materials*, 15(3), 1012.
- [80] Zhu, Y., James, D. K., & Tour, J. M. (2012). New routes to graphene, graphene oxide and their related applications. *Advanced materials*, 24(36), 4924-4955.
- [81] Kumar, S. S. A., Bashir, S., Ramesh, K., & Ramesh, S. (2021). New perspectives on Graphene/Graphene oxide-based polymer nanocomposites for corrosion applications: The relevance of the Graphene/Polymer barrier coatings. *Progress in Organic Coatings*, 154, 106215.
- [82] Eda G, Chhowalla M. Chemically derived graphene oxide: towards large-area thin-film electronics and optoelectronics. *Adv Mater* 2010;22(22):2392–415.
- [83] Pei, S., & Cheng, H. M. (2012). The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 50(9), 3210-3228.

[84] Agarwal, V., & Zetterlund, P. B. (2021). Strategies for reduction of graphene oxide—A comprehensive review. *Chemical Engineering Journal*, 405, 127018.

[85] Riaz, K., Nadeem, S., Chrouda, A., Iqbal, S., Mohyuddin, A., Hassan, S. U., ... & Ibrahim, H. A. (2022). Coupling of Se-ZnFe₂O₄ with rGO for spatially charged separated nanocomposites as an efficient photocatalyst for degradation of organic pollutants in natural sunlight. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 649, 129332.

[86] Odio, O. F., & Reguera, E. (2017). Nanostructured spinel ferrites: Synthesis, functionalization, nanomagnetism and environmental applications. *Magnetic spinels-synthesis, properties and applications*, 185-216.

[87] Yadav, R. S., Kuřitka, I., Vilčáková, J., Machovský, M., Škoda, D., Urbánek, P., ... & Havlica, J. (2019). Polypropylene nanocomposite filled with spinel ferrite NiFe₂O₄ nanoparticles and in-situ thermally-reduced graphene oxide for electromagnetic interference shielding application. *Nanomaterials*, 9(4), 621.

[88] Song, T., Kang, X., Guo, C., He, Z., & Ge, M. (2022). Recent advances in persulfate activation by magnetic ferrite-carbon composites for organic contaminants degradation: Role of carbon materials and environmental application. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 109087.

[89] Mariappan, C. R., Gajraj, V., Gade, S., Kumar, A., Dsoke, S., Indris, S., ... & Jose, R. (2019). Synthesis and electrochemical properties of rGO/polypyrrole/ferrites nanocomposites obtained via a hydrothermal route for hybrid aqueous supercapacitors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 845, 72-83.

[90] Stephen, J. P., & Hemanth, D. J. (2019). An investigation on specific absorption rate reduction materials with human tissue cube for biomedical applications. *International Journal of RF and Microwave Computer-Aided Engineering*, 29(12), e21960.

[91] Olama, N., Dehghani, M., & Malakootian, M. (2018). The removal of amoxicillin from aquatic solutions using the TiO₂/UV-C nanophotocatalytic method doped with trivalent iron. *Applied Water Science*, 8, 1-12.

[92] Touati, A., Hammedi, T., Najjar, W., Ksibi, Z., & Sayadi, S. (2016). Photocatalytic degradation of textile wastewater in presence of hydrogen peroxide: Effect of cerium doping titania. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 35, 36-44.

[93] Kushniarou, A., Garrido, I., Fenoll, J., Vela, N., Flores, P., Navarro, G., ... & Navarro, S. (2019). Solar photocatalytic reclamation of agro-waste water polluted with twelve pesticides for agricultural reuse. *Chemosphere*, 214, 839-845.

- [94] Guo, Y., Qi, P. S., & Liu, Y. Z. (2017, May). A review on advanced treatment of pharmaceutical wastewater. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 63, No. 1, p. 012025). IOP Publishing.
- [95] Eyvaz, M. (Ed.). (2019). *Water and Wastewater Treatment*. BoD–Books on Demand.
- [96] Koe, W. S., Lee, J. W., Chong, W. C., Pang, Y. L., & Sim, L. C. (2020). An overview of photocatalytic degradation: photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 2522-2565.
- [97] Khalid, N. R., Majid, A., Tahir, M. B., Niaz, N. A., & Khalid, S. (2017). Carbonaceous-TiO₂ nanomaterials for photocatalytic degradation of pollutants: A review. *Ceramics International*, 43(17), 14552-14571.
- [98] Ibhaddon, A. O., & Fitzpatrick, P. (2013). Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications. *Catalysts*, 3(1), 189-218.
- [99] Mills, A., & Le Hunte, S. (1997). An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 108(1), 1-35.

[100] Al-Rasheed, R. A. (2005, May). Water treatment by heterogeneous photocatalysis an overview. In *4th SWCC Acquired experience symposium* (Vol. 19, pp. 1-14). Saudi Arabia: Jeddah.

[101] Šíma J, Hasal P (2013) Photocatalytic degradation of textile dyes in a TiO₂/UV system. *Chem Eng Trans* 32:79–84.

[102] Hickman R, Walker E, Chowdhury S (2018) TiO₂-PDMS composite sponge for adsorption and solar mediated photodegradation of dye pollutants. *J Water Process Eng* 24:74–82.

[103] Ye Z, Kong L, Chen F et al (2018b) A comparative study of photocatalytic activity of ZnS photocatalyst for degradation of various dyes. *Optik (Stuttg)* 164:345–354.

[104] Saravanan R, Gracia F, Stephen A (2017) Basic principles, mechanism, and challenges of photocatalysis. In: Khan M., Pradhan D. SY (ed) *Nanocomposites for visible light-induced photocatalysis*. Springer Series on Polymer and Composite Materials. Springer, Cham, pp 19–40.

[105] Isari AA, Payan A, Fattahi M et al (2018) Photocatalytic degradation of rhodamine B and real textile wastewater using Fe-doped TiO₂ anchored on reduced graphene oxide (Fe-TiO₂/rGO): Characterization and feasibility, mechanism and pathway studies. *Appl Surf Sci* 462: 549–564.

[106] Khataee AR, Kasiri MB (2010) Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: influence of the chemical structure of dyes. *J Mol Catal A Chem* 328:8–26.

[107] Shekofteh-Gohari, M., & Habibi-Yangjeh, A. (2017). Fe₃O₄/ZnO/CoWO₄ nanocomposites: Novel magnetically separable visible-light-driven photocatalysts with enhanced activity in degradation of different dye pollutants. *Ceramics International*, 43(3), 3063-3071.

[108] S.D. Kulkarni, S. Kumbar, S.S.G. Menon, K.S. Choudhari, C. Santhosh, S. Chella, Magnetically separable core-shell ZnFe₂O₄@ZnO nanoparticles for visible light photo degradation of methyl orange, *Mater. Res. Bull.* 77 (2016) 70–77.

[109] Demirelli, M., Karaoglu, E., Baykal, A., & Sozeri, H. (2013). M-hexaferrite–APTES/Pd (0) Magnetically Recyclable Nano Catalysts (MRCs). *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 23, 1274-1281.

[110] Dom, R., Subasri, R., Radha, K., & Borse, P. H. (2011). Synthesis of solar active nanocrystalline ferrite, MFe₂O₄ (M: Ca, Zn, Mg) photocatalyst by microwave irradiation. *Solid State Communications*, 151(6), 470-473.

[111] Singh, S., & Singhal, S. (2019). Transition metal doped cobalt ferrite nanoparticles: efficient photocatalyst for photodegradation of textile dye. *Materials Today: Proceedings*, 14, 453-460.

[112] Kurian, M., & Nair, D. S. (2015). Heterogeneous Fenton behavior of nano nickel zinc ferrite catalysts in the degradation of 4-chlorophenol from water under neutral conditions. *Journal of Water Process Engineering*, 8, e37-e49.

[113] Casbeer, E., Sharma, V. K., & Li, X. Z. (2012). Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: a review. *Separation and Purification Technology*, 87, 1-14.

[114] Wang, D., & Astruc, D. (2017). The recent development of efficient Earth-abundant transition-metal nanocatalysts. *Chemical Society Reviews*, 46(3), 816-854.

[115] Aziz, C., & Azhdar, B. (2022). Synthesis of dysprosium doped cobalt ferrites nanoparticles by solgel auto-combustion method and influence of grinding techniques on structural, Morphological, and magnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 542, 168577.}

[116] Salunkhe, A. B., Khot, V. M., Phadatare, M. R., Thorat, N. D., Joshi, R. S., Yadav, H. M., & Pawar, S. H. (2014). Low temperature combustion synthesis and

magnetostructural properties of Co–Mn nanoferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 352, 91-98.

[117] Jalaiah, K., Babu, K. V., & Rao, P. S. (2018). Effect on the structural, DC resistivity and magnetic properties of Zr and Cu co-Substituted $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ using sol-gel auto-combustion method. *Physica B: Condensed Matter*, 534, 125-133.

[118] Jadhav, S. A., Somvanshi, S. B., Khedkar, M. V., Patade, S. R., & Jadhav, K. M. (2020). Magneto-structural and photocatalytic behavior of mixed Ni–Zn nano-spinel ferrites: visible light-enabled active photodegradation of rhodamine B. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31, 11352-11365.

[119] Haritha, T., Ramji, K., Murthy, K. K., Nagasree, P. S., & Nagesh, D. B. (2020). Synthesis and microwave absorption properties of MnZn ferrite nanocomposite. In *Recent Trends in Mechanical Engineering: Select Proceedings of ICIME 2019* (pp. 419-429). Singapore: Springer Singapore.

[120] El ttayef Abbas, M. (2022). A recent study of the structural properties between of $\text{Mn-Zn-Fe}_2\text{O}_4$ and $\text{Mn-Zn-Fe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ nanocomposite. *Eurasian Journal of Physics, Chemistry and Mathematics*, 5, 23-32.

[121] Minitha, C. R., & Rajendrakumar, R. T. (2013). Synthesis and characterization of reduced graphene oxide. In *Advanced materials research* (Vol. 678, pp. 56-60). Trans Tech Publications Ltd.

[122] Alam, S. N., Sharma, N., & Kumar, L. (2017). Synthesis of graphene oxide (GO) by modified hummers method and its thermal reduction to obtain reduced graphene oxide (rGO). *Graphene*, 6(1), 1-18.

[123] Oliveira, A. E. F., Braga, G. B., Tarley, C. R. T., & Pereira, A. C. (2018). Thermally reduced graphene oxide: synthesis, studies and characterization. *Journal of Materials Science*, 53(17), 12005-12015.

[124] Javed, H., Rehman, A., Mussadiq, S., Shahid, M., Khan, M. A., Shakir, I., ... & Warsi, M. F. (2019). Reduced graphene oxide-spinel ferrite nano-hybrids as magnetically separable and recyclable visible light driven photocatalyst. *Synthetic Metals*, 254, 1-9.

[125] Ahmed, A., Usman, M., Wang, S., Yu, B., Shen, Y., & Cong, H. (2021). Facile synthesis of Zr^{4+} substituted $Mn_{0.2}Co_{0.8}Fe_{2-x}O_4$ nanoparticles and their composites with reduced graphene oxide for enhanced photocatalytic performance under visible light irradiation. *Synthetic Metals*, 277, 116766.

[126] Supriya, S., Kumar, S., & Kar, M. (2017). Electrical properties and dipole relaxation behavior of zinc-substituted cobalt ferrite. *Journal of Electronic Materials*, 46, 6884-6894.

[127] Fan, Z., Wang, K., Wei, T., Yan, J., Song, L., & Shao, B. (2010). An environmentally friendly and efficient route for the reduction of graphene oxide by aluminum powder. *Carbon*, 48(5), 1686-1689.

[128] Low, F. W., Lai, C. W., & Abd Hamid, S. B. (2015). Easy preparation of ultrathin reduced graphene oxide sheets at a high stirring speed. *Ceramics International*, 41(4), 5798-5806.

[129] Stobinski, L., Lesiak, B., Malolepszy, A., Mazurkiewicz, M., Mierzwa, B., Zemek, J., ... & Bieloshapka, I. (2014). Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 195, 145-154.

[130] Sharma, N., Sharma, V., Jain, Y., Kumari, M., Gupta, R., Sharma, S. K., & Sachdev, K. (2017, December). Synthesis and characterization of graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO) for gas sensing application. In *Macromolecular Symposia* (Vol. 376, No. 1, p. 1700006).

[131] Taheridoustabad, I., Khosravi, M., & Yaghoubinezhad, Y. (2021). Fabrication of GO/RGO/TiC/TiB₂ nanocomposite coating on Ti-6Al-4V alloy

using electrical discharge coating and exploring its tribological properties. *Tribology International*, 156, 106860.

[132] Sharma, N., Sharma, V., Jain, Y., Kumari, M., Gupta, R., Sharma, S. K., & Sachdev, K. (2017, December). Synthesis and characterization of graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO) for gas sensing application. In *Macromolecular Symposia* (Vol. 376, No. 1, p. 1700006).

[133] Abdullahi, S. S., Güner, S., Musa, Y. K. I. M., Adamu, B. I., & Abdulhamid, M. I. (2016). Simple method for the determination of band gap of a nanopowdered sample using Kubelka Munk theory. *NAMP J*, 35, 241-246.

[134] Meng, X., Zhuang, Y., Tang, H., & Lu, C. (2018). Hierarchical structured ZnFe₂O₄@SiO₂@TiO₂ composite for enhanced visible-light photocatalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds*, 761, 15-23.

[135] Jo, W. K., Moru, S., & Tonda, S. (2020). Magnetically responsive SnFe₂O₄/g-C₃N₄ hybrid photocatalysts with remarkable visible-light-induced performance for degradation of environmentally hazardous substances and sustainable hydrogen production. *Applied Surface Science*, 506, 144939.

[136] Ai, J., Hu, L., Zhou, Z., Cheng, L., Liu, W., Su, K., ... & Li, W. (2020). Surfactant-free synthesis of a novel octahedral ZnFe₂O₄/graphene composite with

high adsorption and good photocatalytic activity for efficient treatment of dye wastewater. *Ceramics International*, 46(8), 11786-11798.

[137] Isfahani, M. N., Myndyk, M., Šepelák, V., & Amighian, J. (2009). A Mössbauer effect investigation of the formation of MnZn nanoferrite phase. *Journal of Alloys and Compounds*, 470(1-2), 434-437.

[138] Naik, S. R., Salker, A. V., Yusuf, S. M., & Meena, S. S. (2013). Influence of Co^{2+} distribution and spin-orbit coupling on the resultant magnetic properties of spinel cobalt ferrite nanocrystals. *Journal of alloys and compounds*, 566, 54-61.

[139] Kim, H. J., Hyun, S. W., Kim, S. H., & Choi, H. (2021). Mn–Zn ferrite nanoparticles for application in magnetic hyperthermia. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 330(2), 445-454.

[140] Naik, P. P., Tangsali, R. B., Meena, S. S., Bhatt, P., Sonaye, B., & Sugur, S. (2014). Gamma radiation roused lattice contraction effects investigated by Mössbauer spectroscopy in nanoparticle Mn–Zn ferrite. *Radiation Physics and Chemistry*, 102, 147-152.

[141] Geetha Bai, R., Muthoosamy, K., Manickam, S., & Hilal-Alnaqbi, A. (2019). Graphene-based 3D scaffolds in tissue engineering: fabrication, applications, and future scope in liver tissue engineering. *International journal of nanomedicine*, 5753-5783.

[142] Rudrapati, R. (2020). *Graphene: Fabrication methods, properties, and applications in modern industries* (Vol. 1). London, UK: IntechOpen.

[143] Hanson, A. W. (1973). The crystal structure of methyl orange monohydrate monoethanolate. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 29(3), 454-460.

[144] Cano, O. A., González, C. R., Paz, J. H., Madrid, P. A., Casillas, P. G., Hernández, A. M., & Pérez, C. M. (2017). Catalytic activity of palladium nanocubes/multiwalled carbon nanotubes structures for methyl orange dye removal. *Catalysis Today*, 282, 168-173.

[145] Lai, C. W., Hamid, S. B. A., Tan, T. L., & Lee, W. H. (2015). Rapid formation of 1D titanate nanotubes using alkaline hydrothermal treatment and its photocatalytic performance. *Journal of Nanomaterials*, 2015, 1-1.

[146] Georgakilas, V., Tiwari, J. N., Kemp, K. C., Perman, J. A., Bourlinos, A. B., Kim, K. S., & Zboril, R. (2016). Noncovalent functionalization of graphene and graphene oxide for energy materials, biosensing, catalytic, and biomedical applications. *Chemical reviews*, 116(9), 5464-5519.

[147] A. Abdel-Latif, I. (2019). Perovskite Strontium Doped Rare Earth Manganites Nanocomposites and Their Photocatalytic Performances. IntechOpen. doi: 10.5772/intechopen.79479

[148] Issa, Bashar, Ihab M. Obaidat, Borhan A. Albiss, and Yousef Haik. 2013. "Magnetic Nanoparticles: Surface Effects and Properties Related to Biomedicine Applications" *International Journal of Molecular Sciences* 14, no. 11: 21266-21305. <https://doi.org/10.3390/ijms141121266>