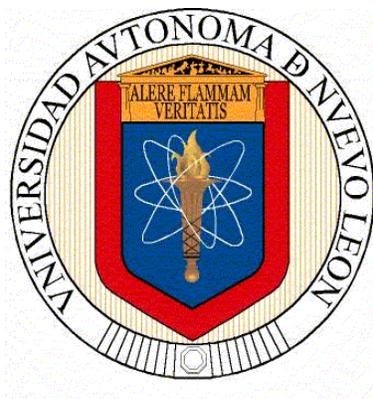


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



TESIS

**“SÍNTESIS POR PRECURSORES ORGANOMETÁLICOS DE
COMPOSITOS ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO – NANOPARTÍCULAS
DE $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($0 < x < 1$) COMO AGENTES DE CONTRASTE T_2 ”.**

**QUE PRESENTA
JAVIER ZORRILLA SILLER**

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN
EN QUÍMICA DE LOS MATERIALES**

MAYO 2024

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO
LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS:

“Síntesis por precursores organometálicos de compositos óxido de grafeno reducido - nanopartículas de $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($0 < x < 1$) como agentes de contraste T_2 ”.

POR

Javier Zorrilla Siller

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

Febrero, 2024

**Síntesis por precursores organometálicos de
compositos óxido de grafeno reducido - nanopartículas
de $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($0 < x < 1$) como agentes de contraste T₂.**

Aprobación de la Tesis:



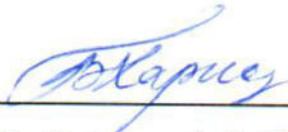
Dr. Tomás Constantino Hernández García

Presidente



Dr. Israel Alejandro López Hernández

Secretario



Dr. Boris Ildusovich Kharissov

Vocal



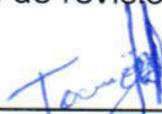
Dra. Ma. Elena Cantú Cárdenas

Subdirectora de estudios de posgrado

**Síntesis por precursores organometálicos de
compositos óxido de grafeno reducido - nanopartículas
de $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($0 < x < 1$) como agentes de contraste T₂.**

Los miembros del comité de tesis aprueban la tesis realizada por el
alumno Javier Zorrilla Siller con matrícula 2125614.

Comité de revisión de tesis:



Dr. Tomás Constantino Hernández García

Director de la Tesis

LOPEZ ANTON RICHARDO - 30649985R
Firmado digitalmente por LOPEZ ANTON RICHARDO - 30649985R
Fecha: 2024.06.26 20:52:06 +02'00'

Dr. Ricardo López Antón

Co- director de la Tesis



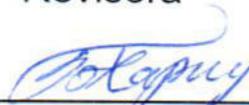
Dr. Israel Alejandro López Hernández

Revisor



Dra. Thelma Elizabeth Serrano Quezada

Revisora



Dr. Boris Ildusovich Kharissov

Revisor



Dra. Ma. Elena Cantú Cárdenas

Subdirectora de estudios de posgrado

RESUMEN

I.B. Javier Zorrilla Siller

Febrero 2024

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: Síntesis por precursores organometálicos de compositos óxido de grafeno reducido - nanopartículas de $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($0 < x < 1$) como agentes de contraste T_2

Número de páginas: 115

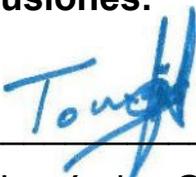
Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Química de los materiales.

Área de estudio: Materiales magnéticos.

Propósito y método de estudio: El objetivo de la investigación está en desarrollar un agente de contraste T_2 del nanocomposito $Zn_xFe_{3-x}O_4$ -óxido de grafeno reducido por medio de la sustitución de zinc por hierro en distintas cantidades estequiométricas (0.3, 0.7 y 1.0) por medio de la síntesis de microemulsión inversa para modificar dicha propiedad magnética y el método de hummers para la obtención del óxido de grafeno reducido. Al obtener dichos compuestos con comportamiento superparamagnético estas tendrán un potencial para una aplicación biomédica para imagenología.

Contribuciones y conclusiones:

FIRMA DEL ASESOR:



Dr. Tomás Constantino Hernández García

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

Se 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 becario 619319.

ESTANCIA REALIZADA

La estancia realizada en Ciudad Real, España, en la Universidad de Castilla – La Mancha, con el asesoramiento del Dr. Ricardo López Antón aportó al proyecto de investigación las caracterizaciones de propiedades magnéticas mediante un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) para las nanopartículas de ferrita dopadas con diferentes estequiometrías de zinc, al igual que las de sus nanocompositos injertados en óxido de grafeno reducido (OGr) llevado a cabo en un dispositivo superconductor de interferencia cuántica (SQUID). Asimismo, se realizaron otras técnicas de caracterización como lo son, difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (SEM). Paralelamente, se caracterizaron los materiales sintetizados en espectroscopía Mössbauer en la Universidad del País Vasco, colaborando con el Dr. José Javier Sainz Garitaonandia.

AGRADECIMIENTOS

Siempre que inicio a indagar sobre aspectos de mi persona, me es entretenido el reflexionar sobre mi situación actual. Sucede que nosotros, las personas al llegar el momento de culminación de una etapa, en otras palabras, obtener un logro. Este logro es algo que no solamente le pertenece al individuo al cual se le fue premiado; este es un bien compartido, dado que el proceso de aprendizaje y experiencias vividas que tuvo este individuo fueron gracias, a pudieran llamarse: enseñanzas, consejos, correcciones, sabiduría, tiempo y esfuerzo que le fueron dedicados a este individuo.

Por eso mismo, tengo mucho que agradecer. A mi asesor el Dr. Tomás C. Hernández Garcia, quién muy amablemente me ayudo cuando llegué a la FCQ y me explicó varios aspectos de cómo funcionaban los equipos de laboratorio, me dio consejo para mejorar el trabajo que hacía y me hizo sentir incluido en el laboratorio donde trabajé; a mi co-asesor el Dr. Ricardo López Antón, una persona muy amable y con experiencia en su campo, que me ayudo a comprender aspectos que desconocía del proyecto y que fue un apoyo cuando viaje a España a hacer la estancia, y no menos importante al equipo de trabajo de la UCLM e IRICA, sin ellos nada hubiera sido posible; a mis maestros y autoridades de la universidad, les agradezco de igual forma por el conocimiento que me brindaron. A mi comité tutorial, al Dr. Boris Ildusovich Kharissov, Dr. Israel Alejandro López Hernández y Dra. Thelma Elizabeth Serrano Quezada, por sus

correcciones tan acertadas, paciencia y recomendaciones que me han dado sobre el trabajo que he desempeñado en la maestría y tesis a lo largo de mi proceso de formación.

De igual forma, estoy y estaré eternamente agradecido a mi familia, mis padres que me motivaron a continuar con mis estudios y ayudaron cuando lo necesité; a mi esposa, a quién conocí en la maestría, iniciamos como compañeros de laboratorio, después pasamos a ser amigos y finalmente formamos una hermosa pareja, volviéndote en mi más grande aliada y orgullo, tu amor me fortalece y me engrandece, te has vuelto en un pilar en mí vida, te estaré agradecido por siempre por todo lo que me has enseñado y continuas haciendo. Sigamos esta historia tan hermosa que hemos emprendido. A la familia de mí esposa, quienes me aceptaron en sus vidas, permitiéndome vivir junto con ustedes y no tardaron en incluirme dentro de su familia. También agradezco a mis amigos por estar para mí cuando necesitaba despejarme y descansar la mente de los deberes. Mi amigo Santiago Barrientos, a quien nunca le faltaba esa pizca de diversión y anécdotas divertidas. A Leopoldo Peña, mi amigo con quien siempre era una aventura el divertirnos y pasar tiempo juntos. Edwin Bueno, mi amigo, vecino y socio de negocios, con quien era divertido planear proyectos y compartir anécdotas referidas a la vida. Y a muchos más amigos que he conocido en Monterrey, no hay palabras en mi vocabulario que puedan expresar lo agradecido que estoy con ustedes.

Espero y no olvidarme de nadie. Sólo quiero darles a conocer, que todo este tiempo y experiencias han sido en exceso, fructíferas.

Gracias a todos por no desistir, creyendo en mí persona y capacidades.

DEDICATORIA

A mi esposa Sheila, que, sin tu cariño, ayuda, apoyo incondicional e infinito amor. El haberte conocido fue un parte aguas en mí vida. Aprendí y sigo aprendiendo constantemente a tu lado, llegando a percatarme de aspectos, que, antes desconocía, llegando a inclusive a conocerme más, porque me haces dar lo mejor de mí, animándome cuando no le encontraba ni pies, ni cabeza a mí vida. No me hubiera podido ser posible el haber concluido este bellissimo momento de mi historia que denomino: “Cuando entre a la maestría en Química de los materiales en Monterrey”. Hasta el momento de las experiencias más vividas y hermosas de mi existencia. Eres la luz de mis ojos, te amo. Además, agradezco y dedico esta tesis a nuestra familia. Siendo esta, mis padres, hermana, cuñado, sobrinos y abuela, y tus padres, hermanos, sobrinos, primos, tíos y abuelos. Sin olvidarnos claro esta de nuestras mascotas.

Tabla de contenido

CAPÍTULO 1	1
1. Introducción.....	1
1.1. Nanopartículas en la medicina.....	1
1.1.1. Clasificación.....	2
1.2. Ferritas.....	7
1.2.1. Tipos de ferritas	7
1.3. Propiedades magnéticas.....	13
1.3.1. Momento magnético	14
1.3.2. Anisotropía magnética	15
1.3.2. Dominio magnético	19
1.3.3. Curvas de histéresis	20
1.3.4. Curvas Zero-Field Cooling y Field Cooling (ZFC-FC).....	22
1.3.5. Clasificación de los materiales magnéticos	25
1.4. Agentes de contraste	32
1.4.1. Mecanismo de acción de la imagenología por resonancia magnética.....	32
1.4.2. Mecanismo de acción de los agentes de contraste	33

Capítulo 2.....	34
2. Antecedentes	34
2.1. Síntesis de $Zn_xFe_{2-x}O_4$ ($x=0.3,0.7,1.0$)	34
2.2. Síntesis del rGO.....	37
2.3. Síntesis del $Zn_xFe_{2-x}O_4$ ($x=0.3,0.7,1.0$) @ rGO	38
2.4. Hipótesis	40
2.5. Objetivos	41
2.5.1. Objetivo general.....	41
2.5.2. Objetivos específicos	41
2.6. Metas	42
2.6.1. Académicas	42
2.6.2. Científicas.....	42
Capítulo 3.....	44
3. Metodología	44
3.1. Síntesis de $Zn_xFe_{2-x}O_4$ ($x=0.3,0.7,1.0$) por micro emulsión inversa.....	44
3.2. Síntesis de óxido de grafeno reducido (rGO) por el método de Hummers modificado.....	48
3.2.1. Síntesis de óxido de grafito.....	48

3.2.2. Exfoliación del óxido de grafito y la obtención del óxido de grafeno (GO)	50
3.2.3. Reducción del GO y la obtención del rGO	51
3.3. Síntesis de los nanocompositos de $Zn_xFe_{2-x}O_4$ ($x=0.3,0.7,1.0$) @ rGO	52
3.4. Técnicas de caracterización	56
3.4.1. Difracción de rayos X (DRX)	56
3.4.2. Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR)	57
3.4.3. Espectroscopía RAMAN	57
3.4.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	58
3.4.8 Dispositivo superconductor de interferencia cuántica (SQUID)	59
3.4.9. Espectroscopía Mössbauer (MS)	60
Capitulo 4	61
4. Análisis de resultados	61
4.1. Análisis por Difracción de Rayos X (DRX) de las muestras obtenidas	61
4.1.1. Análisis por DRX de las muestras de $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.3,0.7,1.0$) obtenidas	62
4.1.2. Análisis por DRX de las muestras de GO y rGO obtenidas	64

4.1.3. Análisis por DRX de las muestras de $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.3,0.7,1.0$) @ rGO	66
4.2. Análisis por Espectroscopía Mössbauer (MS) de las muestras obtenidas.	68
4.2.1. Análisis por espectroscopía Mössbauer de las muestras de $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.3,0.7,1.0$) obtenidas	68
4.3. Análisis por Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR) de las muestras obtenidas	70
4.3.1. Análisis por FTIR de las muestras de $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.3,0.7,1.0$) obtenidas	70
4.3.2. Análisis por FTIR de las muestras de óxido de grafito, GO y rGO obtenidas	72
4.4. Análisis por Espectroscopia RAMAN de las muestras obtenidas	73
4.4.1. Análisis por RAMAN de las muestras GO y rGO	73
4.5. Análisis de propiedades morfológicas de las muestras obtenidas	76
4.5.1. Análisis por Microscopia Electrónica de Barrido y Transmisión (STEM) de las muestras $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.3,0.7,1.0$) obtenidas	76
4.5.2. Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de las muestras rGO obtenidas	78

4.5.3. Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de las muestras $Zn_xFe_{2-x}O_4$ ($x=0.3,0.7,1.0$) @ rGO obtenidas	79
4.6. Análisis de las propiedades magnéticas de las muestras obtenidas	89
4.6.1. Ciclos de histéresis en SQUID de $Zn_xFe_{2-x}O_4$ ($x=0.3,0.7,1.0$) @ rGO a 300 K	90
4.7. Curvas de magnetización Zero-Field Cooling (ZFC).....	95
Capítulo 5	100
5. Conclusiones	100
Bibliografía.....	105

Lista de figuras

Figura	Página
Figura 1. Ilustración de la estructura cristalina de una ortoferrita o perovskita.....	11
Figura 2. Origen de dipolos magnéticos: a) El espín del electrón produce un campo magnético cuya dirección depende del número cuántico m_s , b) Los electrones que orbitan alrededor del núcleo crean un campo magnético alrededor del átomo [27].....	15
Figura 3. Diagrama de las “direcciones fáciles” de una estructura cristalina centrada en las caras (fcc) que muestra sus diferentes saturaciones magnéticas [14].....	17
Figura 4. Laminación en frío de isoperm _{TM} y curva de magnetización resultante [25].....	19
Figura 5. Diagrama del ciclo de histéresis [24].....	21
Figura 6. Curvas de magnetización de diferentes materiales [18].....	22
Figura 7. Diagrama de la curva ZFC-FC [29].....	25
Figura 8. Diagrama donde se muestra el comportamiento de un material diamagnético [28].....	26
Figura 9. Diagrama donde se muestra el comportamiento de un material paramagnético [28].....	27
Figura 10. Diagrama donde se muestra el comportamiento de un material ferromagnético [28].....	28
Figura 11. Estructura cristalina del MnO, compuesto antiferromagnético [27].....	29
Figura 12. Estructura cristalina de un compuesto ferrimagnético [36].....	30
Figura 13. Comparación de un ciclo de histéresis superparamagnético, paramagnético y ferromagnético [40].....	31
Figura 14. DRX de CoFe ₂ O ₄ sintetizadas por el método de micro emulsión inversa por Ibrahim S. y col. [43].....	35
Figura 15. DRX (CoFe ₂ O ₄ y ZnFe ₂ O ₄) y ciclos de histéresis (VSM) de ZnFe ₂ O ₄ por Pardo A. y col. [34].....	36
Figura 16. Espectroscopía FTIR del GO y rGO sintetizados por Ning Cao y col. [44].....	37
Figura 17. DRX de GO y rGO por Alam, S. N. y col. [45].....	38
Figura 18. Curva de magnetización VSM de ZnFe ₂ O ₄ y ZnFe ₂ O ₄ @ rGO por Ahmed, M. A. y col. [46].....	39
Figura 19. Curvas ZFC-FC de CoFe ₂ O ₄ @ rGO a diferentes concentraciones de rGO por Alazmi, A. [47].....	40

Figura 20. Diagrama esquemático de los pasos a seguir para sintetizar las ferritas de zinc por el método de micro emulsión inversa.....	46
Figura 21. Diagrama esquemático de los pasos a seguir para sintetizar el rGO por el método de Hummers modificado.....	52
Figura 22. Diagrama esquemático de los pasos a seguir para sintetizar los nanocompositos $Zn_xFe_{2-x}O_4$ ($x=0.3,0.7,1.0$) @ rGO por método ultrasónico.....	54
Figura 23. DRX de a) $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$, b) $Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4$, c) $ZnFe_2O_4$ y d) ficha técnica ICDD 01-080-6581.....	62
Figura 24. DRX del a) óxido de grafeno (GO), b) óxido de grafeno reducido (rGO) y c) DRX obtenido por Stobinski, L y col [49].....	64
Figura 25. DRX de a) N1= $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4@rGO$ (0.3:1.0), b) N2= $Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4@rGO$ (0.3:1.0), c) N3= $ZnFe_2O_4@rGO$ (0.3:1.0), d) N4= $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4@rGO$ (0.5:1.0), e) N5= $Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4@rGO$ (0.5:1.0), f) N6= $ZnFe_2O_4@rGO$ (0.5:1.0), g) N7= $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4@rGO$ (0.7:1.0), h) N8= $Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4@rGO$ (0.7:1.0) y i) N9= $ZnFe_2O_4@rGO$ (0.7:1.0).....	66
Figura 26. DRX de a) GO, b) rGO, c) $ZnFe_2O_4$ y d) $ZnFe_2O_4@OGr$ reportado por Ahmed, M. A. y col. [46].....	67
Figura 27. Espectroscopía Mössbauer de a) $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$, b) $Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4$ y c) $ZnFe_2O_4$	68
Figura 28. Espectroscopia FTIR de a) $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$, b) $Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4$ y c) $ZnFe_2O_4$	71
Figura 29. Espectroscopia FTIR del a) óxido de grafito, b) GO y c) rGO.....	72
Figura 30. Espectroscopia RAMAN de a) GO y b) rGO.....	73
Figura 31. a) STEM de $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$, b) histograma de $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$, c) STEM de $Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4$, d) histograma de $Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4$, e) STEM de $ZnFe_2O_4$ y f) histograma de $ZnFe_2O_4$	76
Figura 32. SEM del rGO con diferentes magnificaciones, a) 5.00 K X, b)10.00 K X, c) 20.00 K X y d) 50.00 K X.....	78
Figura 33. SEM del $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4@rGO$ (N1 = 1:0.3) con diferentes magnificaciones, a)10.00 K X y b) 20.00 K X.....	80
Figura 34. SEM del $Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4@rGO$ (N2 = 1:0.3) con diferentes magnificaciones, a)10.00 K X y b) 20.00 K X.....	81
Figura 35. SEM del $ZnFe_2O_4@rGO$ (N3 = 1:0.3) con diferentes magnificaciones, a)10.00 K X y b)20.00KX.....	82
Figura 36. SEM del $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4@rGO$ (N4 = 1:0.5) con diferentes magnificaciones, a)10.00 K X y b) 20.00 K X.....	83
Figura 37. SEM del $Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4@rGO$ (N5 = 1:0.5) con diferentes magnificaciones, a)10.00 K X y b) 20.00 K X.....	84
Figura 38. SEM del $ZnFe_2O_4@rGO$ (N6 = 1:0.5) con diferentes magnificaciones, a)10.00 K X y b)20.00KX.....	85
Figura 39. SEM del $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4@rGO$ (N7 = 1:0.7) con diferentes magnificaciones, a)10.00 K X y b) 20.00 K X.....	86

Figura 40. SEM del $Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4@rGO$ ($N8 = 1:0.7$) con diferentes magnificaciones, a)10.00 K X y b) 20.00 K X.....	87
Figura 41. SEM del $ZnFe_2O_4@rGO$ ($N9 = 1:0.7$) con diferentes magnificaciones, a)10.00 K X y b)20.00KX.....	88
Figura 42. Ciclos de histéresis SQUID de los compuestos $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ y $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4 @ rGO$ ($rGO:Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ $N1 = 1:0.3$, $N4 = 1:0.5$ y $N7 = 1:0.7$) a 50 kOe a temperatura ambiente (300 K).....	90
Figura 43. Ciclos de histéresis SQUID de los compuestos $Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4$ y $Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4 @ rGO$ ($rGO:Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4$ $N1 = 1:0.3$, $N4 = 1:0.5$ y $N7 = 1:0.7$) a 50 kOe a temperatura ambiente (300 K).....	92
Figura 44. Ciclos de histéresis SQUID de los compuestos $ZnFe_2O_4$ y $ZnFe_2O_4 @ rGO$ ($rGO:ZnFe_2O_4$ $N3 = 1:0.3$, $N6 = 1:0.5$ y $N9 = 1:0.7$) a 50 kOe a temperatura ambiente (300 K).....	93
Figura 45. Curva ZFC de los compuestos $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ y $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4 @ rGO$ ($rGO:Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ $N1 = 1:0.3$, $N4 = 1:0.5$ y $N7 = 1:0.7$).....	95
Figura 46. Curva ZFC de los compuestos $Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4$ y $Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4 @ rGO$ ($rGO:Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4$ $N2 = 1:0.3$, $N5 = 1:0.5$ y $N8 = 1:0.7$).....	96
Figura 47. Curva ZFC de los compuestos $ZnFe_2O_4$ y $ZnFe_2O_4 @ rGO$ ($rGO:ZnFe_2O_4$; $N3 = 1:0.3$, $N6 = 1:0.5$ y $N9 = 1:0.7$).....	97

Lista de tablas

Tabla	Página
Tabla I. Proceso en la síntesis de temperaturas y tiempos usados en la calcinación de $Zn_xFe_{2-x}O_4$ ($x=0.3, 0.7, 1.0$).....	47
Tabla II. Estequiometrías y relaciones molares utilizadas en la síntesis de los nanocompositos $Zn_xFe_{2-x}O_4$ ($x=0.3, 0.7, 1.0$) @ rGO.....	54
Tabla III. Disposición de residuos de acuerdo al reglamento de la FCQ, UANL.....	55
Tabla IV. Comparación de los I_D/I_G del OGr y OG.....	75

Lista de abreviaturas

VSM	Magnetómetro de muestra vibrante
GO	Óxido de grafeno
rGO	Óxido de grafeno reducido
nm	Nanómetro
mL	Mililitro
SQUID	Dispositivo superconductor de interferencia cuántica
DRX	Difracción de rayos X
SEM	Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo
sp ²	Hibridación
sp ³	Hibridación
SWCNT	Nanotubos de carbono de una sola capa
MWCNT	Nanotubos de carbono con múltiples capas
M _s	Saturación magnética
Me	Metal bivalente
Ra	Ion trivalente de tierras raras
S	Bloque de dos capas de oxígeno (O ₄ - O ₄)
R	Bloque de tres capas de oxígeno (O ₄ - BaO ₃ - O ₄)
T	Bloque de cuatro capas de oxígeno (O ₄ - BaO ₃ - BaO ₃ - O ₄)
FCC	Face-centered-cube (cúbica centrada en las caras)
A	Catión de metales de transición divalente en sitio tetraédrico
B	Catión de metales de transición trivalente en sitio octaédrico
X	Anión (O, S, Se)
p	Fuerza
l	Distancia
θ	Ángulo
H	Campo magnético

μ_B	Magnetón de Bohr
M	Flujo magnético
M_r	Remanencia magnética
H_c	Coercitividad
ZFC-FC	Curvas Zero-Field Cooling y Field Cooling
T_B	Temperatura de bloqueo
T_{max}	Temperatura máxima
T_{bra}	Temperatura de ramificación
T_{sat}	Temperatura de saturación
X_m	Susceptibilidad magnética
C	Constante dependiente del material (Ley Curie-Weiss)
T_c	Temperatura de Curie
T	Temperatura
IRM	Imagenología por resonancia magnética
M_z	Magnetización longitudinal
M_{xy}	Magnetización transversal
CRC	Ciclado Rápido de Campo
T1	Relajación intrínseca longitudinal
T2	Relajación intrínseca transversa
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier
MS	Espectroscopía Mössbauer
D	Tamaño de cristalito
k	Constante de Scherrer
λ	Longitud de onda
β	Ancho completo a la mitad del máximo
d	Distancia interplanar
n	Entero
N1	$Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4@rGO$ (0.3:1)

N2	$\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_{2.3}\text{O}_4@\text{rGO}$ (0.3:1)
N3	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$ (0.3:1)
N4	$\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2.7}\text{O}_4@\text{rGO}$ (0.5:1)
N5	$\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_{2.3}\text{O}_4@\text{rGO}$ (0.5:1)
N6	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$ (0.5:1)
N7	$\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2.7}\text{O}_4@\text{rGO}$ (0.7:1)
N8	$\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_{2.3}\text{O}_4@\text{rGO}$ (0.7:1)
N9	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$ (0.7:1)

CAPÍTULO 1

1. Introducción

1.1. Nanopartículas en la medicina

A lo largo de los años, la medicina ha tenido que lidiar con múltiples enfermedades que han surgido en el mundo, se ha apoyado de la ciencia para ello, por ejemplo, en la elaboración de fármacos, la manufactura de materiales dirigidos a la industria, el cuidado del medio ambiente, la fabricación de electrónicos y la obtención de energías. Todo este complejo proceso inició en 1959, cuando Richard Feynman desarrollo una visión en la que se hablaba de la manipulación y el control de los materiales en una escala pequeña. Las nanopartículas son una amplia clase de materiales que incluyen sustancias particuladas, con dimensiones y límites de 0.1 - 100 nanómetros (nm), donde $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$. Ahora, el término de nanotecnología proviene del latín "*nanus*" y el griego "*nanos*" que significa "*enano*". A partir de ello se ha continuado con

múltiples avances desde lo que son: sistemas ópticos, electrónicos, químicos, ingenieriles y la “*medicina*”.

Para la *nanomedicina*, se han obtenido crear terapias y métodos de diagnóstico que en contraste con lo convencional (cirugía, radiación y quimioterapia), donde el objetivo era la eliminación de las células enfermas de forma más apresurada que las sanas. En cambio, se han descubierto propiedades diferentes, cualitativamente nuevas en materiales cuando hay una reducción en su tamaño a una escala nanométrica. La nanomedicina tiene por intención el usar acercamientos sofisticados para eliminar a un grupo específico de células o repararlas, una célula a la vez; del mismo modo que la hipertermia, agentes de contraste o andamios para regeneración tisular. Concluyendo con los objetivos de la *nanomedicina*, se habla de la creación de un nuevo concepto, “*medicina personalizada*”. Toma como pauta la farmacoterapia para cada paciente, teniendo su perfilación, permitiendo un aprovechamiento a de la nuevas terapias y métodos de diagnóstico para un vasto número de enfermedades [1,2].

1.1.1. Clasificación

En seguida, es exponen las distintas variaciones existentes de materiales nanoparticulados, teniendo en cuenta su origen.

1.1.1.1. Orgánicas

Dentro de este grupo de nanopartículas se encuentran dendrímeros, micelas, liposomas y ferritinas. Son partículas que son biodegradables y no tóxicas. También, tienen la característica de ser huecas (dendrímeros y micelas), comportándose como nanocápsulas que pueden actuar como sistemas de suministro de medicamentos, debido a su sensibilidad a la radiación electromagnética y termal. Las aplicaciones de suministro o absorción de medicamentos les brindan oportunidades a estas nanopartículas en el campo de la biomédica [3].

1.1.1.2. Inorgánicas

Las nanopartículas inorgánicas tienen la particularidad de conformarse de metales u óxidos de metales. Las nanopartículas metálicas cuentan con tamaños que rondan los 10 a 100 nm. Debido a su composición (elementos involucrados en su estructura), muestran parámetros específicos en características como; área superficial, tamaño de poro, densidad de carga superficial, cristalinidad, diversidad morfológica, que no comparten con otra clase de materiales, y reaccionan de manera particular a los distintos factores ambientales. Por otra parte, los óxidos metálicos, en respuesta a su interacción con el oxígeno, se modifica su estructura, su reactividad y eficiencia aumenta. Esto les proporciona la posibilidad de poder ser utilizadas en una gran variedad de propósitos [3].

1.1.1.3. Basadas en carbono

Las nanopartículas basadas en carbono, como su nombre lo indica, están compuestas completamente por el elemento “*carbono*”. Se clasifican en fullerenos, grafeno, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, carbon black y en nanopartículas de carbón activado [3,4,5].

1.1.1.3.1. Grafeno. Básicamente el grafeno se compone de una red de enlaces de átomos de carbono en forma de hexágonos en dos dimensiones (arreglo de panal de abeja), consistiendo de un grosor de un sólo átomo que se encuentran unidos por enlaces con una hibridación sp^2 (enlace carbón – carbón) y sp^3 (enlace carbón – oxígeno) [3,4]. Se ha comprobado que exhibe propiedades eléctricas y magnéticas inusuales, que confiere un comportamiento de semiconductor tipo gapless; sucede cuando el umbral de energía necesario para excitar un electrón y movilizarlo de su estado ocupado en la banda de valencia a niveles desocupados de la banda conducción es cero, y efecto ambipolar. La resistencia a la rotura del grafeno es de $\sim 42 \text{ N/m}$, y la resistencia a la tracción (módulos de Young) es de 1,0 TPa. Es el componente básico para todas las demás dimensionalidades de los nanomateriales de alótropos de grafeno (óxido

de grafeno y óxido de grafeno reducido) [5]. Descubierta por Andre Gem y Konstantin Novoselov en el 2010 [7, 8].

1.1.1.3.2. Fullerenos. Consisten en estructuras esféricas (estructuras cerradas) conformadas por 60 átomos de carbono. Al principio fueron llamadas “*Buckminsterfullerene*” en honor al arquitecto “*Buckminster Fuller*”, creador de estructuras geodésicas (domos) [6-8].

1.1.1.3.2.1. Óxido de grafeno (GO). Siendo un derivado del grafeno, al este oxidarse grupos funcionales oxigenados (hidroxilo, epoxi, carboxilo, cetonas y aldehídos) se anclan a su superficie [3]. Dichos grupos funcionales oxigenados pueden utilizarse como centros activos de catálisis para una modificación de diseño covalente/no covalente, que al igual que el grafeno cuenta con una hibridación sp^2 (enlace carbón – carbón) y sp^3 (enlace carbón – oxígeno), lo anterior facilita su dispersión acuosa, sin embargo, reduce su conductividad. Además, el GO tiene un tamaño promedio de 100-300 nm [5, 9-11].

1.1.1.3.2.2. Óxido de grafeno reducido (rGO). Sintetizado a partir del GO por medio de una reducción física o química del mismo. Los grupos funcionales con oxígeno son eliminados parcialmente para crear el rGO con una relación carbón a oxígeno (C/O) [12]. El rGO presenta óptimas propiedades parecidas a las del GO, además de la absorción de espectros electromagnéticos

(abarca desde la luz visible y se acerca a infrarrojo), para cualquier aplicación lineal o no lineal de nanocompuestos de polímero conductivos. Estos esfuerzos de minimizar el número de grupos funcionales con oxígeno son para lograr acercarse a las propiedades del grafeno prístino [13]. Ahora bien, el óxido de grafeno reducido se puede obtener tratando óxido de grafeno con agentes reductores, como hidracina, hidrato de hidracina, ácido L ascórbico [14,15].

1.1.1.3.3. Nanotubos de carbono. Son estructuras semiabiertas, con la característica de poseer 1 átomo de espesor (una capa de grafeno), la cual se encuentra enrollada, permitiéndole tener una cavidad hueca en su interior (1 nm de diámetro aproximadamente). A la vez, este tipo de estructura se divide en dos subtipos de estructuras: los nanotubos de carbono de una sola capa (SWCNT) y los nanotubos de carbono con múltiples capas (MWCNT) [7].

1.1.1.3.4. Nanofibras de carbono. Parecidos a la SWCNT, diferenciándose por la curvatura (ángulo) que toma capa con el espesor de un átomo de carbono. Esto para terminar en una forma cónica [16].

1.1.1.3.5. Carbon black. Partículas que conservan generalmente una estructura amorfa, aunque pueden llegar a ser esféricas con diámetros de entre 20 a 70 nm. Su tendencia a la agregación es tal, que pueden formar agregados de hasta 500 nm. Además, tiene una capacidad oxidativa innata que es dependiente de su área superficial, siendo más notoria en partículas de menor tamaño [3, 17].

1.2. Ferritas

Prosiguiendo, se profundizó en el estudio de materiales que exhiben comportamientos magnéticos que satisficieran los propósitos de la investigación, tales como las “*ferritas*”. La palabra “ferrita” deriva del término en latín “*ferrum*”, el cual tenía como significado hierro. Estas son materiales cerámicos homogéneos compuestos de varios óxidos, con el óxido de hierro como uno de sus mayores componentes. Presentan propiedades magnéticas, de entre ellos, los más conocidos son la magnetita (Fe_3O_4) y la hematita (Fe_2O_3) [18].

1.2.1. Tipos de ferritas

Se definen a continuación la diversidad de materiales que entran dentro del grupo de a lo que se refiere con: “*ferritas*”.

1.2.1.1. Ferritas blandas

Las ferritas suaves son materiales cerámicos y electromagnéticos, que no tienen la capacidad de mantener una saturación magnética (M_s) significativa.

Estos materiales se caracterizan por tener una estructura cristalina cúbica y una fórmula general $MeO \cdot Fe_2O_3$, donde Me es un metal bivalente como el Mg, Mn o Ni. Presentan una estructura tipo espinela inversa con una estructura cristalina cúbica, que se compone de óxido de hierro con óxidos metálicos bivalentes, siendo esa localización en donde los iones metálicos que ocupan ciertas posiciones relativas a los iones de oxígeno generando dominios magnéticos. Estos son regiones magnetizadas de tamaño microscópico, sin embargo, sólo presentan una M_s al haber un campo magnético externo, si no, los dominios magnéticos se vuelven aleatorios la contribución de flujo magnético se vuelve nula, independientemente de que los dominios estén magnetizados [18, 19].

1.2.1.2. Ferritas duras

Las ferritas duras, también conocidas como magnetos permanentes, muestran una M_s con o sin un campo magnético externo, mostrando así un comportamiento “ferromagnético”. Hay 2 tipos de ferritas duras, anisotrópicas (con orientación) e isotrópicas (sin orientación). Las ferritas duras de mayor relevancia son la ferrita de bario y la ferrita de estroncio, esto se debe a que presentan una fuerza coercitiva mayor a otros materiales magnéticos [18,19].

1.2.2. Tipos de estructuras cristalinas

1.2.2.1 Granate

Uno de los tipos de ferritas existentes, teniendo dos iones metálicos principalmente Fe (hierro) en conjunto con tierras raras Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Lu o Y, su fórmula química es representada por la siguiente nomenclatura: $3Ra_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$, donde *Ra* representa un ion trivalente de una tierra rara. Usualmente tienen sitios tetraédricos, octaédricos y dodecaédricos (el sitio dodecaédrico contiene la tierra rara). Magnéticamente duras y contando con una estructura cristalina ortorómbica. Las interacciones entre los sitios tetraédricos y octaédricos son antiparalelas y el promedio de los momentos magnéticos son antiparalelos a los sitios dodecaédricos [18,20,21].

1.2.3. Hexaferrita

También conocidas como *ferritas hexagonales* u *óxidos romboédrico ferromagnéticos*. Son compuestos magnéticos con una alta coercitividad, dado este hecho son popularmente usados como imanes permanentes. Tienen una

estructura tipo magnetoplumbita. Su nomenclatura correspondiente se presenta como $MeFe_{12}O_{19}$, donde Me es Ba, Sr, Ca o Pb. Tiene una estructura cristalina hexagonal compacta, siendo de donde empieza a subcategorizarse, debido a lo complejo de su estructura cristalina, mostrando superposiciones de sus bloques S , R y T ; Bloque S consiste en dos capas de oxígeno ($O_4 - O_4$) con Fe_6O_8 ; Bloque R consiste en un bloque de tres capas de oxígeno ($O_4 - BaO_3 - O_4$) con $BaFe_6O_{11}$; Bloque T consiste en un bloque de cuatro capas de oxígeno ($O_4 - BaO_3 - BaO_3 - O_4$) con $Ba_2Fe_8O_{14}$. En cuanto a las subcategorías existentes, está el tipo M ($BaFe_{12}O_{19}$, $SrFe_{12}O_{19}$ o $BaFe_{12x}Co_xTi_xO_{19}$), tipo Z ($Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$), tipo Y ($Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$), tipo W ($BaMe_2Fe_{16}O_{27}$), tipo X ($Ba_2Me_2Fe_{28}O_{46}$) y tipo U ($Ba_4Me_2Fe_{36}O_{60}$), donde Me son metales bivalentes como Co, Ni o Zn, que pueden ser sustituidos por Ba o Sr [18,20,22].

1.2.4. Ortoferrita

Las ortoferritas, son óxidos tipo perovskitas. Cuentan con una estructura cristalina ortorrómbica, aunque algunas tienen arreglos moleculares complicados consistentes con una estructura cúbica y la mayoría de ellas tienen comportamientos ferromagnéticos débiles o antiferromagnéticos, en el caso de

las ortoferritas dopadas con tierras. Las ortoferritas cuentan con una nomenclatura correspondiente a $RaMeO_3$, donde Ra es uno o varios elementos de tierras raras y Me pueden ser elementos como Fe o Ti. Se muestra una ilustración de la estructura de las ortoferritas/ perovskitas, donde los sitios A (en las esquinas de la estructura cúbica) contienen iones grandes con números de oxidación de +2 o +3, los sitios B (en el centro de la estructura cúbica) contienen iones pequeños con números de oxidación de +3 o +4 y los iones de oxígeno se sitúan centralmente en las facetas de la estructura cúbica. Se ha descubierto que estos compuestos tienen propiedades semiconductoras, como $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $YFeO_3$, $GdFeO_3$, $LaFeO_3$ y $DyFeO_3$ [18, 20, 23, 24]. Representado como en la Figura 1.

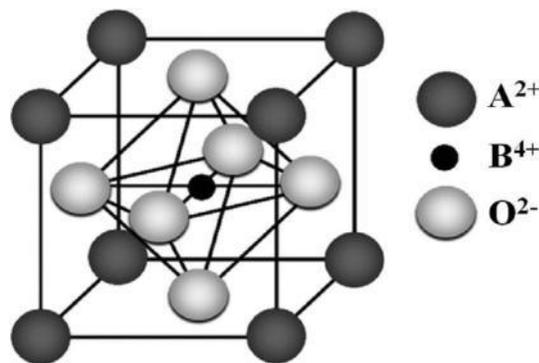


Figura 1. Ilustración de la estructura cristalina de una ortoferrita [24].

1.2.5. Espinela

Las espinelas tienen estructura cristalina FCC (face-centered-cube o cubo centrado en las caras), con una fórmula: AB_2X_4 , siendo A y B cationes (metales de transición) y X es un anión ($X = O, S, Se$). Remontando un poco a la historia, la estructura de las espinelas deriva del mineral $MgAl_2O_4$ (espinela). Se hayan tres distintos tipos de compuestos: espinelas de óxido o ferrita ($X_4 = O$), sulfoespinelas ($X_4 = S$) y selenoespinelas ($X_4 = Se$). Su forma magnética (espinelas de óxido) tiene una nomenclatura que consiste en $MeO \cdot Fe_2O_3$ o $MeFe_2O_4$, donde *Me* puede equivaler a elementos metálicos con número de oxidación +2. Otras características que posee son: es su estructura cristalina cúbica compacta de aniones, forma parte del grupo de simetría espacial $Fd\bar{3}m$, tiene una alta resistividad eléctrica y baja histéresis. Dentro del grupo de espinelas de óxido o ferritas, se subdivide en tres grupos: ferritas tipo espinela normales, en la que los sitios tetraédricos A contienen cationes con un número de oxidación de +2 y los sitios octaédricos B contienen cationes con un número de oxidación de +3, al tener los sitios tetraédricos una valencia más baja que la de los sitios octaédricos, genera una polarización de los O^{2-} hacia los sitios B, favoreciendo las estructuras cristalinas de ferritas tipo espinela normales de baja energía como la ferrita de zinc o cadmio; ferritas tipo espinela inversas: Los sitios tetraédricos A contienen cationes con un número de oxidación de +3, y los

sitios B contienen los cationes con un número de oxidación de +2 y los cationes con un número de oxidación de +3 restantes, un ejemplo de este tipo de ferritas son las de níquel y cobalto. La distribución de sus cationes puede expresarse de la siguiente manera: $(\text{Fe})^{\text{A}}[\text{Me Fe}]^{\text{B}}\text{O}_4$; y las ferritas tipo espinela aleatorias, donde tanto los sitios tetraédricos A como los sitios octaédricos B contienen cationes con un número de oxidación de +2 y +3. La distribución de sus cationes puede expresarse de la siguiente manera: $(\text{Me}_{1-x}\text{Fe}_x)^{\text{A}}[\text{Me}_x\text{Fe}_{2-x}]^{\text{B}}\text{O}_4$ [18, 20, 25].

1.3. Propiedades magnéticas

Desde el momento en que el ser humano descubrió materiales como la *magnetita*, que muestran fuerzas de atracción / repulsión entre materiales, causadas por el movimiento de cargas eléctricas (electrones) en los mismos. Se inició la observación y estudio de las características y propiedades de dichos tipos de materiales.

1.3.1. Momento magnético

El momento magnético es caracterizado por ser la fuerza magnética y la orientación que un magneto u objeto presenta para producir un campo magnético. Considerando un magneto con dos polos (dipolar), cada polo con una fuerza p , que se encuentra localizada en los extremos de dicho magneto y que son separados por una distancia l . En el caso de que el magneto se localice a un ángulo θ dentro de un campo magnético H . Entonces, la influencia del campo magnético H sobre el magneto genera un torque, el cual lo girará paralelamente al campo magnético H [19, 26,27]. Este fenómeno se expresa (1):

$$(pH \sin \theta) \frac{l}{2} + (pH \sin \theta) \frac{l}{2} = pHl \sin \theta \quad (1)$$

Cuando $H = 1 \text{ Oe}$ y $\theta = 90^\circ$, entonces el momento es dado por $pl = m$.

Ahora, visto desde el punto de vista atómico. En lo que respecta al electrón (e^-), este cuenta con dos movimientos fundamentales de carácter magnético, su movimiento orbital que presenta alrededor del núcleo y el de su espín (ligado al momento intrínseco del electrón), ambos movimientos contribuyen al comportamiento magnético que los materiales tienen (Figura 2). El momento magnético presente en el e^- que se asocia a su espín se conoce como “*magnetón de Bohr*” (μ_B) [28]. Se encuentra definido por (2):

$$\mu_B = \frac{qh}{4\pi m_e} = 9.274 \times 10^{-24} \text{A} \cdot \text{m}^2 \quad (2)$$

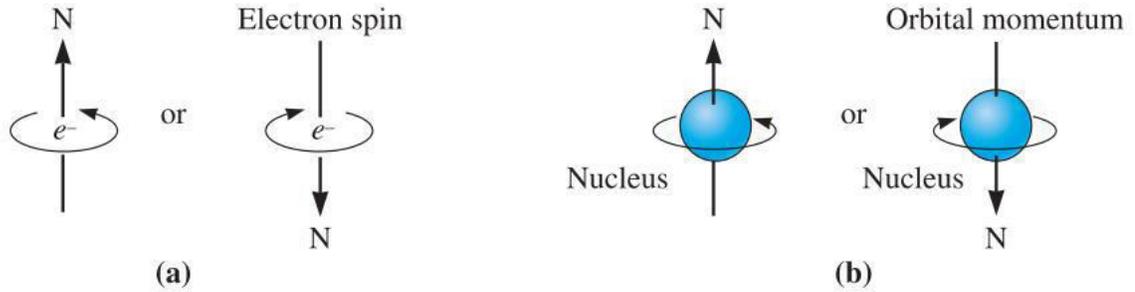


Figura 2. Origen de dipolos magnéticos: a) El espín del electrón produce un campo magnético cuya dirección depende del número cuántico m_s , b) Los electrones que orbitan alrededor del núcleo crean un campo magnético alrededor del átomo [28].

1.3.2. Anisotropía magnética

De forma general, la anisotropía se refiere a la propiedad de un material de exhibir la variabilidad en dirección de una propiedad en un material o sistema [29, 30].

1.3.2.1. Anisotropía cristalina

La anisotropía cristalina representa la anisotropía de las propiedades magnéticas en algunos materiales magnéticos, esto es, que cuesta más o menos alinear la magnetización en una dirección o en otra en un material magnético, sobre todo en los ferromagnéticos, ferrimagnéticos y antiferromagnéticos. La energía interna del material depende del hecho anterior. La energía interna o de anisotropía cristalina también es definida como la diferencia por unidad de volumen que hay entre planos cristalográficos magnetizados a lo largo de la “*dirección fácil*” y la “*dirección difícil*”. Siendo los que saturan con campos magnéticos menores los de “*dirección fácil*” y, por el contrario, los que saturan con campos magnéticos mayores los de “*dirección difícil*” [26, 31].

En específico, para un material magnético con una estructura cristalina cúbica, sobre todo una FCC. Al dividirlo en diferentes planos cristalográficos, siendo: (111), (110) y (100); se presenta en la figura 3 que la “*dirección fácil*” está en la sección (111), la diagonal en el cuerpo de la celda unitaria. Siendo esta la “*dirección fácil*” de todas las ferritas cúbicas, excepto de las ferritas tipo espinela de cobalto y las ferritas tipo espinela aleatorias con altas concentraciones de cobalto. Siendo su “*dirección fácil*” para estas ferritas en particular la (100) [15, 19].

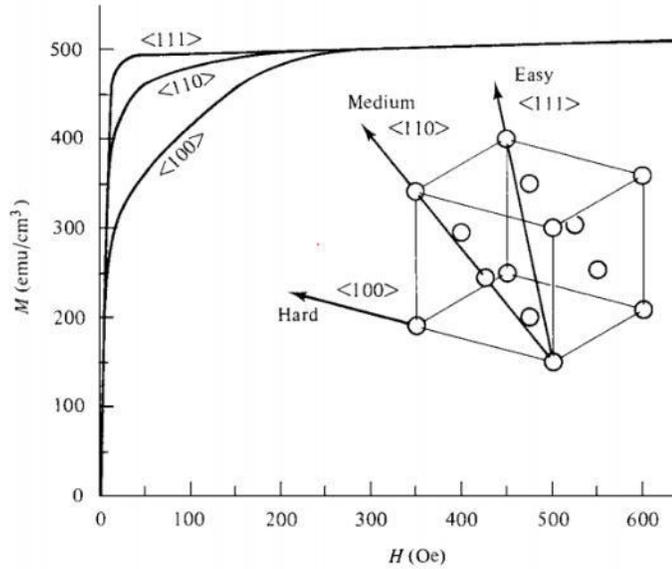


Figura 3. Diagrama de las “direcciones fáciles” de una estructura cristalina centrada en las caras (fcc) que muestra sus diferentes saturaciones magnéticas [15].

1.3.2.2. Anisotropía de la forma

Al tener un material policristalino sin una orientación determinada en la que magnetice, carecería de anisotropía cristalina, esto si tuviera una morfología esferoidal, ya que un campo magnético aplicado magnetizaría uniformemente el material. Sin embargo, al ser un material no esferoidal, este tenderá a magnetizarse fácilmente a lo largo de su eje mayor, a diferencia de su eje menor. La razón detrás es que el campo de desmagnetización es más fuerte a lo largo del eje menor, por lo tanto, el campo magnético aplicado debe ser lo suficientemente fuerte como para producir internamente un campo magnético efectivo [19, 26, 32].

1.3.2.3. Anisotropía inducida

Como se indica por su nombre, es una cualidad extrínseca al material. Puede ser generada mayoritariamente en materiales de aleaciones policristalinas donde se pueden modificar la magnitud de la anisotropía y su “*dirección fácil*”, a través de tratamientos al material, como el “*recocido magnético*” o “*rolado anisotrópico*” [26,32]. El “*recocido magnético*” también llamado “*tratamiento termomagnético*”, es el proceso en el cual se calienta la muestra y se enfría lentamente en presencia de un campo magnético aplicado. Este proceso crea una “*anisotropía uniaxial*” u “*orden direccional*” paralelo al campo magnético aplicado por medio de la “*dirección fácil*” de la muestra.

El “*rolado anisotrópico*” consiste en un rolado en frío a aleaciones de Fe-Ni para producir grandes anisotropías magnéticas. Por ejemplo, una aleación Fe-Ni 50:50 es rolada en frío hacia el plano (001) (plano cristalográfico) en la hoja metálica y [100] (dirección cristalográfica) como la dirección de rolado. Ya con todo esto, una anisotropía uniaxial grande es creada con la “*dirección fácil*” sobre el plano (001) de la hoja metálica y perpendicular a la dirección de rolado [26].

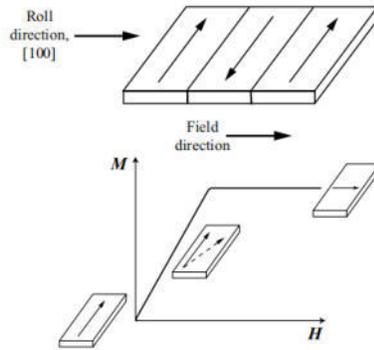


Figura 4. Laminación en frío de isoperm™ y curva de magnetización resultante [26].

1.3.2.4. Anisotropía aleatoria

Una característica notoria de la mayor parte de los materiales magnéticos es que sus “*direcciones fáciles*” locales son completa o parcialmente aleatorias, siendo a escala atómica (magnetos amorfos o de vidrio de espín) o micrométrica. Son fácilmente reproducibles, pudiéndose adaptar a comportamientos magnéticos suaves o duros. No obstante, en sistemas binarios de materiales magnéticos suaves o duros, el acoplamiento de intercambio entre granos orientados aleatoriamente da lugar a un aumento de la remanencia [32].

1.3.2. Dominio magnético

Cuando la magnetización es uniforme a lo largo de un material magnético (ferromagnético y ferrimagnético), se conceptualiza un escenario ideal para un dominio monomagnético, justificado sólo para partículas muy pequeñas. Pero, en

partículas de mayor tamaño sus interacciones magnetostáticas internas conducen a producir dominios magnéticos de direcciones magnéticas opuestas que se encuentran separadas por las “*paredes de dominio*”. Dentro de las “*paredes de dominio*” se suponen orientaciones energéticas de espín no favorables, siendo que, al yacer la magnetización que se encuentra dentro de los dominios a lo largo de la transición que existe entre “*direcciones fáciles*” [33].

1.3.3. Curvas de histéresis

En la Figura 5, se muestran las curvas de magnetización que se pueden tener de un material. Iniciando desde un estado de desmagnetización, se observa que desde el origen inicia un aumento en el campo magnético aplicado H y se obtiene la primera curva de magnetización que satura en el punto (M_s). Posterior a la saturación magnética del material en el primer cuadrante, hay una disminución en la densidad de flujo magnético M , disminuyendo el valor del campo magnético aplicado desde M_s , hasta llegar a indicar el valor de la “*remanencia*” del material M_r , cuando H sea igual a cero; la “*remanencia*” de un material describe en esencia la magnetización o flujo de densidad magnético residual de un material después de acabada su interacción con un campo magnético externo aplicado al material. Se continua ahora con la aplicación de un campo magnético aplicado negativo

para desmagnetizar al material (hacia el segundo cuadrante), llevando el flujo de densidad magnético del material a un valor de cero, en donde se mostrará la “coercitividad” del material H_c ; la “coercitividad” o fuerza de coercitividad es definido como el valor negativo del campo magnético aplicado que reduce la densidad de flujo magnético a cero; provee una medida de la dureza magnética de un material, a la vez de que también su pérdida de energía al concluir un ciclo de histéresis completo [34].

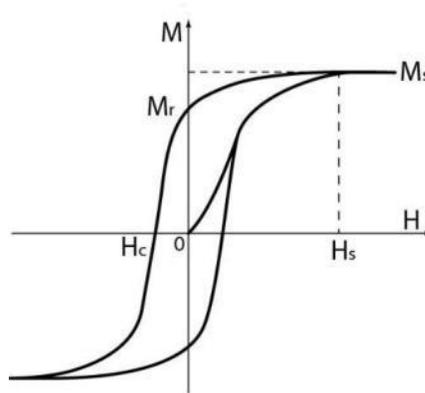


Figura 5. Diagrama del ciclo de histéresis [35]

En cuanto a la diferenciación de si es un material magnético suave o duro, si un campo magnético aplicado pequeño es suficiente para saturar a un material, se clasifica como un material magnético suave, tal y como se muestra en la Figura (6.a). Habrá otros materiales que requerirán de un mayor campo magnético aplicado para lograr saturarse, como puede apreciarse en la Figura (6.c), siendo clasificados como materiales magnéticos duros. Por último, puede que la curva

de saturación del material se encuentre en un punto intermedio, siendo un material magnético suave y duro a la vez (Figura (6.b)) [19].

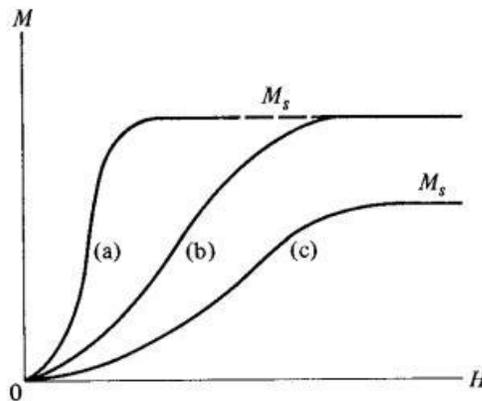


Figura 6. Curvas de magnetización de diferentes materiales [19].

1.3.4. Curvas Zero-Field Cooling y Field Cooling (ZFC-FC)

Las curvas de ZFC-FC son medidas magnetométricas en función de la temperatura, realizada habitualmente con campos magnéticos bajos que usualmente nos permiten obtener información sobre características físicas de partículas magnéticas. Sin embargo, ahondando de forma detallada, se determina la aparición de un comportamiento irreversible por debajo de una

temperatura en específico, también llamada temperatura de bloqueo (T_B). Característica que representa a las partículas superparamagnéticas..

La mecánica que es llevada a cabo en esta medición magnética, se empieza primero por la disminución de la temperatura de la muestra a caracterizar. Se enfría sin aplicar campo magnético desde una temperatura que se encuentre por encima de la T_B ; desde donde las partículas se encuentren en un estado superparamagnético, sin que se tenga que exponer la muestra a un campo magnético externo aplicado; la temperatura a la que se llega al enfriar la muestra debe ser lo suficientemente baja como para congelar los momentos magnéticos de las partículas, en dirección a una temperatura localizada por debajo de la T_B . Se prosigue con la aplicación de un pequeño campo magnético externo y se empieza a medir la magnetización en función de la temperatura; siendo lo anterior utilizado para la sección de la curva ZFC.

Por otro lado, este incremento de temperatura causará una inestabilidad termodinámica, debido a la energía de Zeeman (energía potencial contenida en el interior de un cuerpo magnético dentro de un campo magnético externo aplicado [32]). Escenario que no ocurriría si las partículas fueran isotrópicas, puesto que no tendrían barreras energéticas. Pero, al no ser este un caso ideal (las partículas son anisotrópicas), se tendrá un desequilibrio termodinámico en la partícula, dado por la baja temperatura y bajo campo magnético externo aplicado, entonces la energía presente en las barreras energéticas (energía Zeeman), darán pie a un proceso de volteado en el que los momentos magnéticos de las

partículas dirigirán sus espines en dirección al campo magnético externo aplicado, aumentando así su magnetización; puesto, que sólo las partículas aisladas (dominios monomagnéticos) tenían sus espines en dirección al campo magnético externo aplicado al inicio del ciclo de la curva ZFC y no las partículas que se encontraban en dominios polimagnéticos, aumentando su magnetización momentáneamente. Después, sucederán procesos de relajación de los núcleos de los protones (emisión de energía), para que las partículas puedan alcanzar un equilibrio termodinámico lentamente, a pesar de esto, la momentánea magnetización que ocasionó este aumento de energía térmica, decrementará la magnetización de la muestra al llegar una temperatura máxima (T_{max}), debido a que los momentos magnéticos de las partículas se empezarán a orientar aleatoriamente, para luego, disminuir la temperatura de nuevo, hasta una temperatura de ramificación (T_{bra}), en donde la muestra llegará a un equilibrio termodinámico [26, 28].

En cuanto a la sección de la curva FC, se realizará un proceso similar al anteriormente explicado, pero en presencia de un pequeño campo magnético aplicado desde un principio (empezándose a medir con estas condiciones desde un principio), donde se encontrará con la orientación de todas sus partículas en dirección al pequeño campo magnético externo aplicado, hasta pasado su temperatura de saturación (T_{sat}), desde donde se seguirá midiendo su magnetización hasta llegar a una T_{bra} [32, 33]. Dicho proceso es ilustrado en la Figura 7.

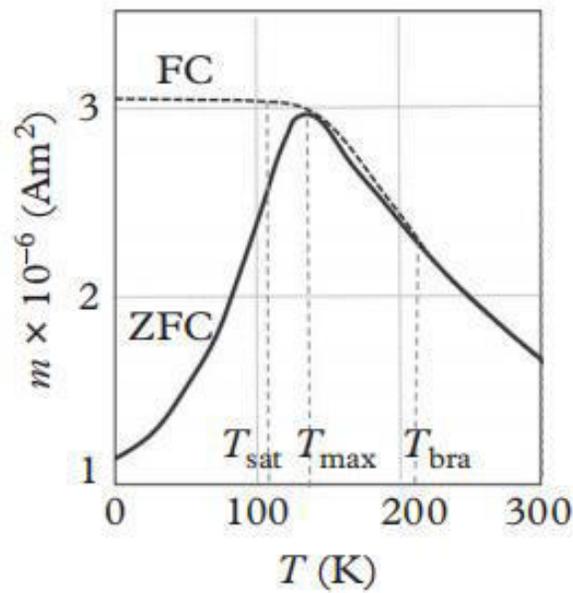


Figura 7. Diagrama de la curva ZFC-FC [32].

1.3.5. Clasificación de los materiales magnéticos

1.3.6.1. Diamagnetismo

Al haberse un momento magnético no efectivo y una baja susceptibilidad en un material o átomo, se dice que es un material con un comportamiento diamagnético. La razón es que la dirección de su magnetización se dirige en sentido opuesto (negativa) al campo magnético externo aplicado al encontrarse un material expuesto (Figura 8). Ocurre cuando un compuesto o átomo tiene sus orbitales llenos o parcialmente llenos; teniendo, por ejemplo; a gases nobles;

sólidos iónicos; o semiconductores con fuertes enlaces covalentes. En dichos materiales las cargas eléctricas de sus orbitales, tienen la tendencia de proteger el interior de su cuerpo de campos magnéticos externos. Debido a lo anterior, sus momentos magnéticos se mantienen fijos y se cancelan entre ellos, obteniendo como resultado un momento magnético promedio de cero [19,28,31, 36, 37].

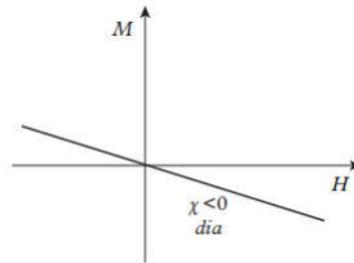


Figura 8. Diagrama donde se muestra el comportamiento de un material diamagnético [30].

1.3.6.2. Paramagnetismo

En un material paramagnético, cuando sus átomos tienen electrones sin aparear, se le asocia un momento magnético promedio a cada átomo debido al espín de su electrón. Otro aspecto importante, son las direcciones aleatorias a la que estos átomos magnéticos apuntan y como en conjunto presentan una magnetización promedio de cero. Sin embargo, al someterse a estos átomos magnéticos a un campo magnético externo aplicado, los átomos magnéticos tenderán a empezar a alinear sus dipolos magnéticos con dicho campo proporcionalmente a como la intensidad de este aumente; teniendo que ser un gran campo magnético para mostrar algo de magnetización con susceptibilidad

positiva, pero la energía térmica que se tiene mantiene la aleatoriedad de las direcciones de los átomos, entonces solamente se alinearán parcialmente hacia la dirección del campo magnético externo aplicado (Figura 9). Pese a ello, al retirarse el campo magnético tal efecto en los átomos magnéticos desaparece. Materiales ferromagnéticos o ferrimagnéticos pueden llegar a mostrar estas características si se calientan más allá de su temperatura de Curie [18, 27].

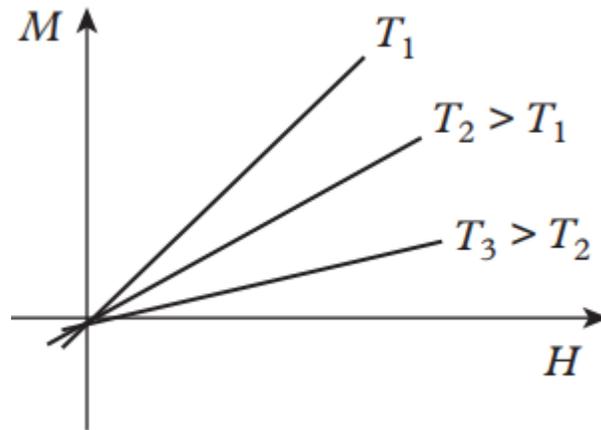


Figura 9. Diagrama donde se muestra el comportamiento de un material paramagnético [30].

1.3.6.3. Ferromagnetismo

En lo que refiere a ferromagnetismo, un átomo con dipolos permanentes no apareados se puede alinear con facilidad a un campo magnético externo aplicado debido al refuerzo mutuo dipolar, alcanzando grandes magnetizaciones influenciadas con campos magnéticos pequeños que rinde susceptibilidades de hasta 10^6 . La causa procede del nivel de energía $3d$, algunos elementos que lo

tienen son el Fe, Ni, Co y Gd. Otra característica fundamental es el ordenamiento de alto alcance de sus momentos atómicos inclusive sin un campo magnético aplicado. Arriba de su temperatura de Curie, debido a las vibraciones térmicas, un material ferromagnético pierde sus propiedades y se convierte en un material paramagnético (Figura 10), según la ley Curie-Weiss (3):

$$X_m = \frac{C}{(T - T_c)} \quad (3)$$

Donde, X_m es la susceptibilidad magnética, C es una constante dependiente del material, T_c es la temperatura de Curie y T es la temperatura que es más alta que la temperatura de Curie [27,30,35, 36].

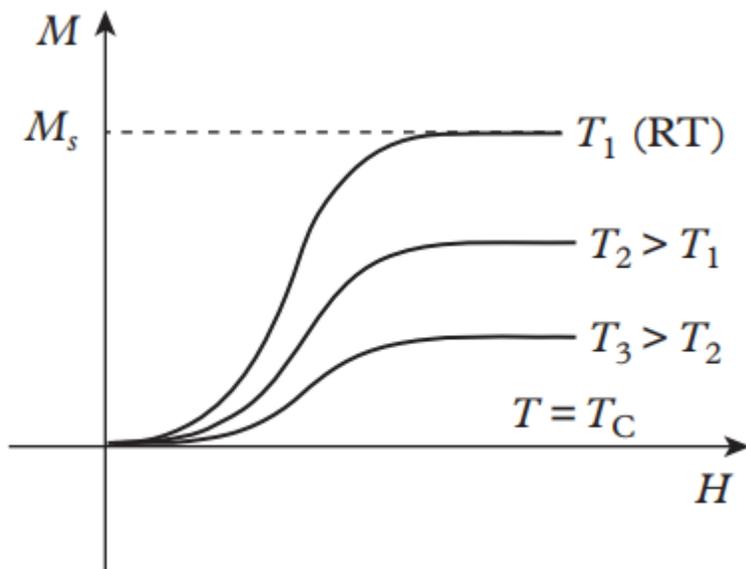


Figura 10. Diagrama donde se muestra el comportamiento de un material ferromagnético [31].

1.3.6.4. Antiferromagnetismo

Los momentos magnéticos que son generados por los dipolos de átomos vecinos se alinean en contra de otros dipolos dentro de un campo magnético externo aplicado; esto incluso aunque la fuerza de cada dipolo sea muy fuerte (Figura 11). La susceptibilidad de estos materiales es pequeña y positiva, con un momento magnético promedio de cero entre sus dipolos [28].

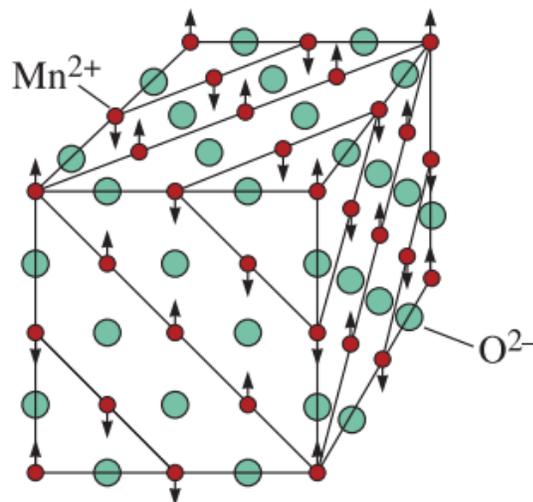


Figura 11. Estructura cristalina del MnO, compuesto antiferromagnético [28]

1.3.6.5. Ferrimagnetismo

Un caso especial de magnetismo en el cual se presentan dos diferentes tipos de iones, en este caso cationes localizados en sitios tetraédricos y de sitios octaédricos (sitios A y B respectivamente). Cuando interactúan con un campo magnético externo aplicado, los espines de los cationes en el sitio B son

alineados paralelamente con la dirección del campo magnético, sin embargo, los espines de los cationes en el sitio A se alinean de forma antiparalela, antagonizando el momento magnético del catión en el sitio B (Figura 12). Este tipo de comportamiento se asemeja mucho al antiferromagnético, en donde sus propios momentos magnéticos en el arreglo cristalino se oponen entre ellos, terminando en un momento magnético promedio de cero entre sus dipolos, la diferencia radica en que se puede tener hasta más de dos diferentes fases de sub-red con sus momentos magnéticos característicos cada uno, que conduce a un arreglo antiparalelo, generando una magnetización espontánea con una alta susceptibilidad positiva por debajo de la temperatura de Curie [28,29,36-39].

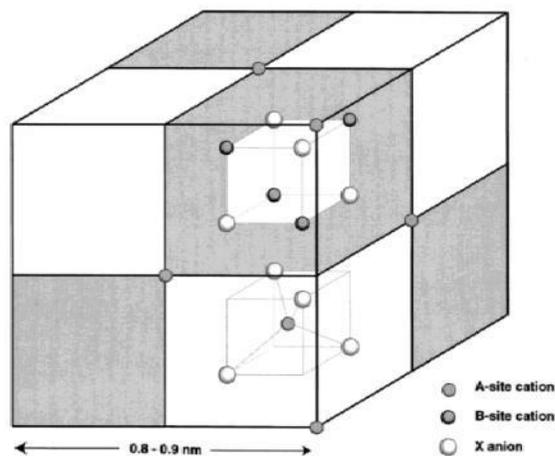


Figura 12. Estructura cristalina de un compuesto ferrimagnético [40].

1.3.6.6. Superparamagnetismo

En esencia es como el paramagnetismo, pero, en lugar de haber momentos magnéticos individuales, son dominios monomagnéticos por partícula, sin embargo, de mayor magnitud (partículas con tamaños menores a los 20 nm). Pese a su pequeño tamaño, la energía térmica del ambiente llega a ser

comparable a la del momento magnético presente en el dipolo, por lo que puede cambiar su susceptibilidad de un momento a otro, aspecto que también se liga con su anisotropía cristalina o de la forma, volviendo nula la remanencia de la partícula magnética [28,37].

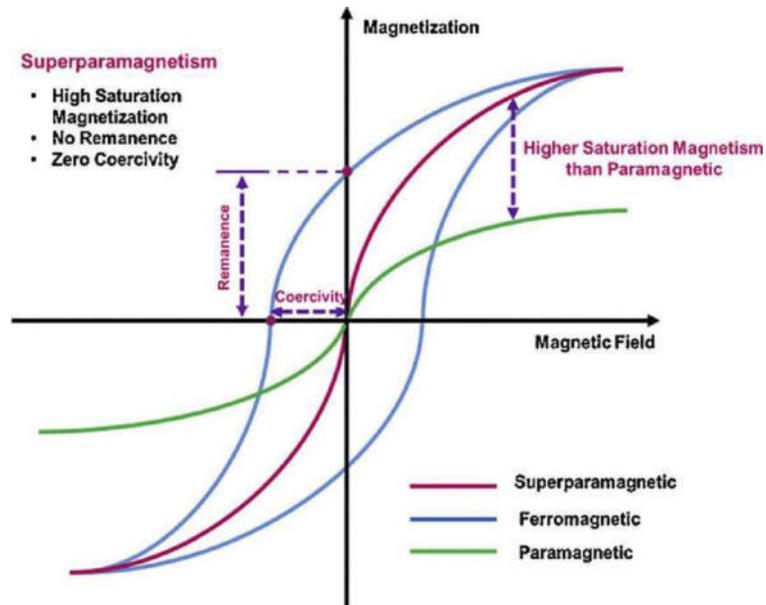


Figura 13. Comparación de un ciclo de histéresis superparamagnético, paramagnético y ferromagnético [41].

1.4. Agentes de contraste

La imagenología por resonancia magnética (IRM); es una técnica no invasiva de diagnóstico que digitaliza imágenes de la anatomía interna del cuerpo, no es ionizante. Genera imágenes de alta resolución con un excelente contraste entre diferentes tejidos blandos, sin embargo, su principal inconveniente es la limitada sensibilidad de sus sondas. Esta es la razón por la que los agentes de contrastes empezaron a tener más auge. Surgiendo de dos tipos diferentes; los agentes de contraste tipo T1 y tipo T2 [42].

1.4.1. Mecanismo de acción de la imagenología por resonancia magnética

La IRM se basa en la excitación y relajación (absorber y emitir energía) de los núcleos de los protones de hidrógeno los cuales abundan en el agua y tejido lipídicos. Lo medido por la IRM es la relajación de los núcleos de hidrógeno, es por medio de un método usado en la IRM llamado *eco del espín*. Consistie en el desfase del espín, lo cual sucede cuando un isocromático (ensamble de espines que precisan a una misma frecuencia Larmor) tiene una frecuencia de Larmor diferente a la frecuencia de Larmor inicial. Viéndose que hay un pulso de excitación a 90° y un pulso de reenfoque a 180° . El pulso de excitación cambia

su magnetización longitudinal (M_z) a una magnetización transversal (M_{xy}), presentándose este mismo fenómeno a M_{xy} , teniendo una señal que decae como desenlace [43].

1.4.2. Mecanismo de acción de los agentes de contraste

La producción de imágenes en IRM, se basa en el fenómeno de *Ciclado Rápido de Campo* (CRC), opera con frecuencias de Larmor fijas; esto puede tener un impacto negativo en la relación señal/ruido [44]. El CRC dicta que la relajación de los núcleos de hidrógeno, predominante en un sistema de espines $\frac{1}{2}$, se basa en fluctuaciones de los acoplamientos bipolares. Estas inducen transiciones cuánticas simples y dobles, utilizando tiempos de repetición muy cortos, reduciendo sus pulsos de excitación de ángulo de volteo. Se obtiene la dependencia de frecuencias en tiempos de relajación y llamamos a la curva obtenida “*perfil de dispersión de relajación*” [45, 46]. Existen dos tipos de relajaciones, la “*relajación intrínseca longitudinal*” (T1) y la “*relajación intrínseca transversa*” (T2). Los T1 se encuentran basados en el aumento de la magnetización por la alineación al campo magnético (basados típicamente en el gadolinio). Los T2 suceden cuando la magnetización en el plano XY se desvanece (basados en otros materiales magnéticos) [47].

Capítulo 2

2. Antecedentes

Dado el objetivo del proyecto, fue necesario indagar en la literatura con el fin de conocer los antecedentes en la síntesis y caracterizaciones de ferritas tipo espinela iguales o similares a las estudiadas en este proyecto. De igual forma con los distintos alótropos de carbono estudiados (GO y rGO) y nanocompositos resultantes de la combinación de ambas clases de materiales.

2.1. Síntesis de $Zn_xFe_{2-x}O_4$ ($x=0.3,0.7,1.0$)

Ibrahim S. y colaboradores [48], sintetizaron por 3 vías diferentes (coprecipitación, micro emulsión y micro emulsión inversa) $CoFe_2O_4$ en el 2012.

En la síntesis vía micro emulsión inversa se seleccionó un sistema triple de emulsión/isobutanol/H₂O. Utilizaron sales metálicas: FeCl₃ y CoCl₂·6 H₂O, que fueron preparadas en soluciones acuosas de 0.5M y 0.25M, respectivamente. Después, se preparó un 33,33% en peso de solución acuosa que contenía las sales precursoras y 11,11% en peso de isobutanol y se añadieron a la fase oleosa. Se mezcló la solución con FeCl₃ por 1h y la solución con CoCl₂·6 H₂O además se le había añadido una solución acuosa 4,0 M de NaOH como fase acuosa, procediendo a repetir el mismo mezclado que la solución anterior. Se continuó a calentar la solución a 80 °C con CoCl₂·6 H₂O y a administrarla gota a gota a la solución con FeCl₃ (tornando el tono de la solución a oscuro). Se continuó con el agitación a 80 °C por 4h, para luego centrifugarlo, haciendo lavados con agua destilada primero, y luego con etanol, hexano y acetona, a través de una decantación magnética. Finalizando, se dejó secar a 50 °C por una noche. Obteniéndose nanopartículas de ferrita tipo espinela de cobalto con picos de DRX similares a los caracterizados para este proyecto (Figura 14).

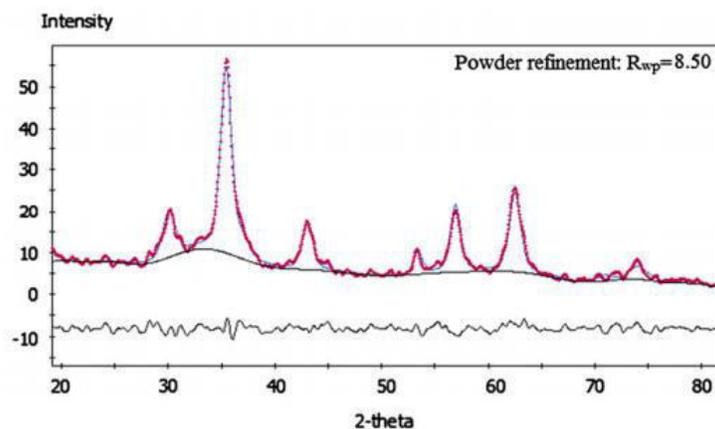


Figura 14. DRX de CoFe₂O₄ sintetizadas por el método de micro emulsión inversa por Ibrahim S. y col. [48].

Pardo A. y colaboradores [38], en el año de 2020, elaboraron ferritas con una morfología cúbica de cobalto y zinc (CoFe_2O_4 y ZnFe_2O_4) utilizando un tubo Schlenk, donde añadían precursores organometálicos ($\text{Fe}(\text{acac})_3$, $\text{Zn}(\text{acac})_3$ y $\text{Co}(\text{acac})_3$) junto con surfactantes, obteniendo a través de múltiples centrifugados y secados, el precipitado de los polvos de las ferritas con estructura cristalina cúbica. Se caracterizó por DRX y ciclos de histéresis (VSM) (Figura 15), observándose las similitudes en los patrones de DRX entre las ferritas tipo espinela de zinc sintetizadas en este trabajo con las de cobalto, y ciclos de histéresis con comportamiento ferrimagnético con saturaciones magnéticas de hasta 131.8 y 132.1 emu/g.

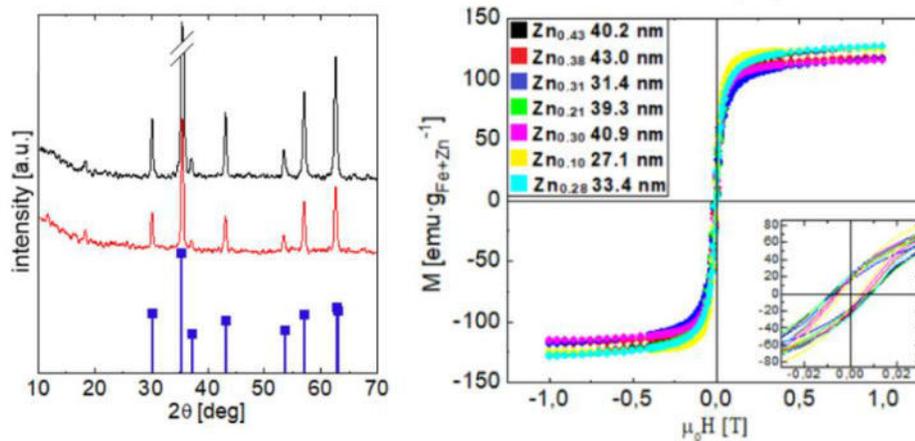


Figura 15. DRX (CoFe_2O_4 y ZnFe_2O_4) y ciclos de histéresis (VSM) de ZnFe_2O_4 por Pardo A. y col. [38].

2.2. Síntesis del rGO

En el 2015, Ning Cao y colaboradores [49], sintetizaron rGO. Primero a partir del método Hummers se obtiene el GO, continuando con la reacción reducción-oxidación y una proporción 10:7 de hidrato de hidracina y GO, terminan por reducir el GO, obteniendo rGO. Se muestra en la Figura 16, la espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR) de los grupos funcionales característicos del GO y rGO; *OH*, *C=O*, *C=C*, *C=OH* y *C-O*.

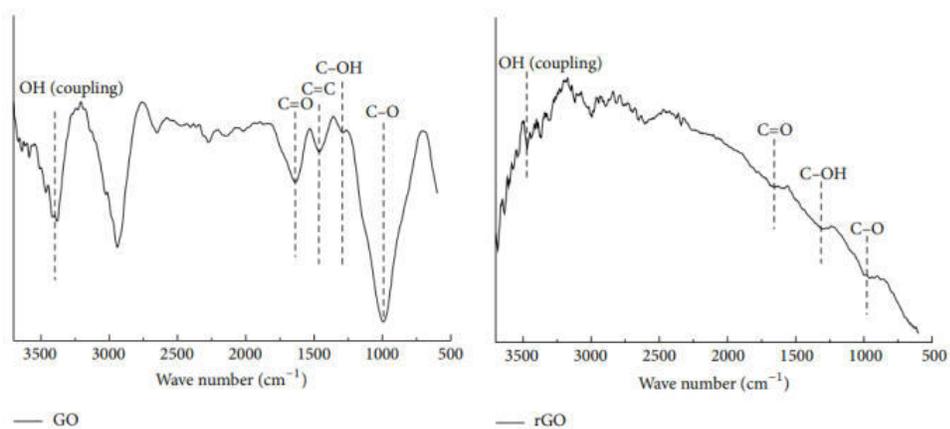


Figura 16. Espectroscopía FTIR del GO y rGO sintetizados por Ning Cao y col. [49].

Alam, S. N. y colaboradores [50], sintetizaron rGO en el 2017, primero obteniendo GO mediante el método de Hummers modificado y prosiguiendo con una reducción térmica. Se observa el DRX de los planos cristalinos del GO y rGO en la Figura 17.

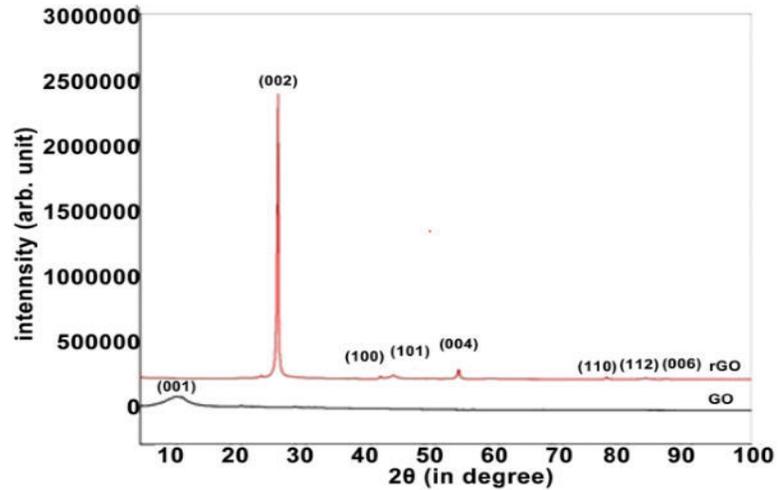


Figura 17. DRX de GO y rGO por Alam, S. N. y col. [50].

2.3. Síntesis del $Zn_xFe_{2-x}O_4$ ($x=0.3,0.7,1.0$) @ rGO

Ahmed, M. A. y colaboradores [51], en el 2022 se sintetizaron $ZnFe_2O_4$ @ rGO para tratamiento de aguas residuales para limpiarlas de colorantes y metales pesados. Se expone el VSM de $ZnFe_2O_4$ @ rGO y de $ZnFe_2O_4$ en la Figura 18,

mostrándose una saturación magnética de mayor magnitud en la muestra de la ferrita, en comparación con la muestra que contiene rGO.

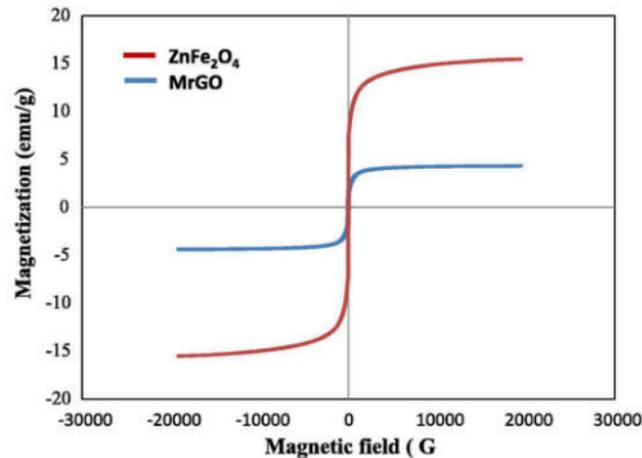


Figura 18. Curva de magnetización VSM de ZnFe₂O₄ y ZnFe₂O₄@ rGO por Ahmed, M. A. y col. [51].

Se sintetizó CoFe₂O₄ @ rGO por Alazmi, A. y colaboradores, en el 2019 [52]. Se examinó como agente de contraste T2. Usaron el método hidrotermal; primero se sonicaron 100g de rGO en 30 mL de agua por 12 h, después se añadió Co(NO₃)₂·6H₂O y Fe(NO₃)₃·9H₂O continuando el mezclado a temperatura ambiente, posteriormente se fijó el pH a 10 con NH₃·H₂O, se trasladó la solución a un autoclave de acero inoxidable con teflón de 50 mL y se dejó en el horno a 180 °C durante 24h, se lavó el producto recolectado con agua destilada y se liofilizó a una presión de 0.133 mbar por 24h. Se muestra curvas de ZFC-FC en la Figura 19, observándose la variación de éstas al cambiar la relación molar del rGO con las ferritas de cobalto que se sintetizaron en este trabajo, demostrando que a medida que incrementa la cantidad de rGO, la temperatura de bloqueo presente en las muestras tiende a aumentar.

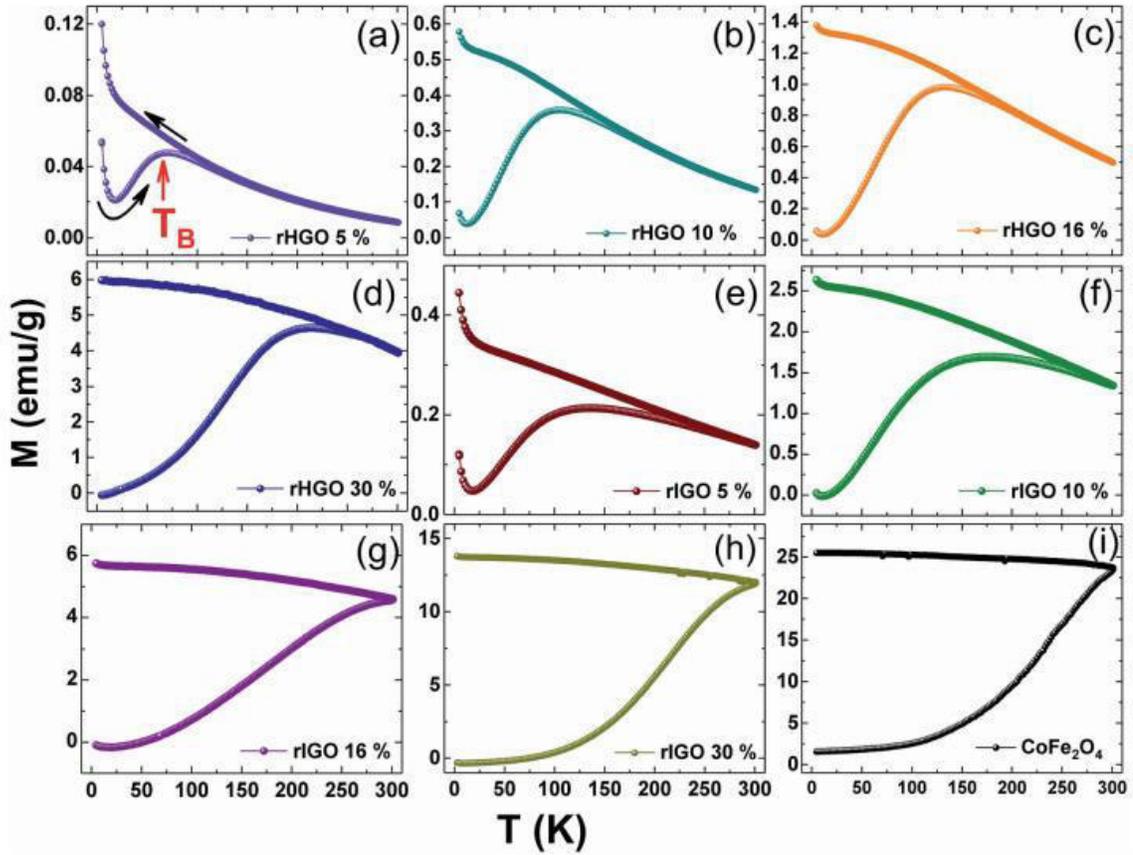


Figura 19. Curvas ZFC-FC de CoFe_2O_4 @ rGO a diferentes concentraciones de rGO por Alazmi, A. [52].

2.4. Hipótesis

Si los composites de $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0.3, 0.7, 1.0$) @rGO presentan propiedades magnéticas (saturación magnética, coercitividad y remanencia), estructurales (cristalinidad), morfológicas, entonces tienen la posibilidad de ser utilizados en IRM como agentes de contraste T2.

2.5. Objetivos

2.5.1. *Objetivo general*

Sintetizar, caracterizar y estudiar las propiedades magnéticas, estructurales, morfológicas del composito $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x = 0.3, 0.7, 1.0$) @rGO, para su uso como agente de contraste T2 en IRM.

2.5.2. *Objetivos específicos*

- Sintetizar GO por el método de Hummers y posteriormente reducirlo para obtener rGO.
- Sintetizar las nanopartículas de $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x = 0.3, 0.7, 1.0$) mediante el método de micelas inversas con surfactante no iónico por medio de precursores organometálicos.
- Caracterizar por medio de FTIR, DRX, SEM, Mössbauer y STEM todos los compuestos obtenidos rGO y $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x = 0.3, 0.7, 1.0$).
- Combinar los compuestos obtenidos por el método de sonicación.

- Obtener curvas de histéresis (a temperatura ambiente y 10 K) y de ZFC-FC de los compositos $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x = 0.3, 0.7, 1.0$) @rGO por medio del SQUID, para medir sus propiedades magnéticas.

2.6. Metas

2.6.1. Académicas

- Presentar avances de tesis en congresos y/o seminarios.
- Realizar una posible estancia, de preferencia en el extranjero.
- Obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales.

2.6.2. Científicas

- Obtener conocimiento, capacidades y habilidades sobre la síntesis de óxido de grafeno.

- Obtener conocimiento, capacidades y habilidades sobre la síntesis de las nanopartículas de $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x = 0.3, 0.7, 1.0$).
- Obtener conocimiento, capacidades y habilidades sobre la síntesis de los compositos $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x = 0.3, 0.7, 1.0$) @rGO.
- Publicar por lo menos 1 artículo científico en una revista indexada.

Capítulo 3

3. Metodología

3.1. Síntesis de $Zn_xFe_{2-x}O_4$ ($x=0.3,0.7,1.0$) por micro emulsión inversa

En la síntesis de las nanopartículas de ferritas se procedió por utilizar el método de micro emulsión inversa. Se tiene documentado en la literatura, que la micro emulsión inversa es un método de síntesis versátil que permite dirigir y controlar características deseadas en una nanopartícula, como tamaño y forma. Se puede modular controlando los siguientes parámetros: relación molar agua / surfactante (W/O), la estructura del surfactante y cosurfactante, naturaleza del solvente orgánico, tasa de cambio intermicelar y parámetro de embalaje; según Das, A. y colaboradores [53].

Se tuvieron en este caso como precursores a las sales organometálicas de acetilacetonato de zinc ($(C_5H_7O_2)_2Zn.H_2O$) y acetilacetonato de hierro (

$(C_5H_7O_2)_3Fe$) y agua desionizada. Adicionalmente, se usó acetona, n-hexano y Triton X-100 para la formación de las micelas (nanoreactores). Para su elaboración, se laboró en vasos de precipitado, con buretas, mortero de ágata, una plancha de calentamiento con agitación magnética, una mufla con calentamiento controlado y una campana de flujo laminar. La W/O (mL) utilizada en la síntesis de $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$, $Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4$ y $ZnFe_2O_4$, fue de 44.6/50, 47.06/50 y 48.35/50, correspondientemente.

Comenzando con la preparación de las soluciones. Se diluyó el acetilacetato de zinc en un vaso de precipitado con una solución de agua desionizada con hidróxido de amonio con un pH de 10 para hacer una solución 0.1 molar de 6.3 ml. A la vez, se diluyó acetilacetato de hierro en un vaso de precipitado igualmente con una solución de agua desionizada con hidróxido de amonio con un pH de 10 para hacer una solución 0.15 molar de 38.3 mL. Se agitaron constantemente por 20 minutos.

Para el segundo paso, se elaboró una solución micelar, añadiendo acetona, n-hexano y Triton X-100, 0.56:0.24:0.2 respectivamente, tuvieron agitación constante en un vaso de precipitado de 250 mL, priorizando el no calentar la solución micelar.

En el tercer paso, las soluciones de acetilacetato de zinc y acetilacetato de hierro III fueron añadidas por goteo a la solución micelar.

Posteriormente, como cuarto paso, se dejó añejar por 24 horas.

En el quinto paso, 4 mL de una solución de NH_4OH 7N se añadió a la solución previamente añejada y se procedió a calentar la solución a $150\text{ }^\circ\text{C}$ con agitación constante, hasta obtener 30 mL de solución.

Finalizando el quinto paso, debería de obtenerse un gel de color marrón oscuro, que en el sexto paso se trasladará a un crisol de alúmina y se calcinará a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas, obteniendo un polvo color marrón cenizo el cual se terminó por moler con un mortero de ágata para un tamaño más homogéneo de partícula. Todos los pasos que se siguieron se esquematizan en la imagen (Figura 20) mientras que en la Tabla I se resumen los resultados obtenidos en la síntesis.

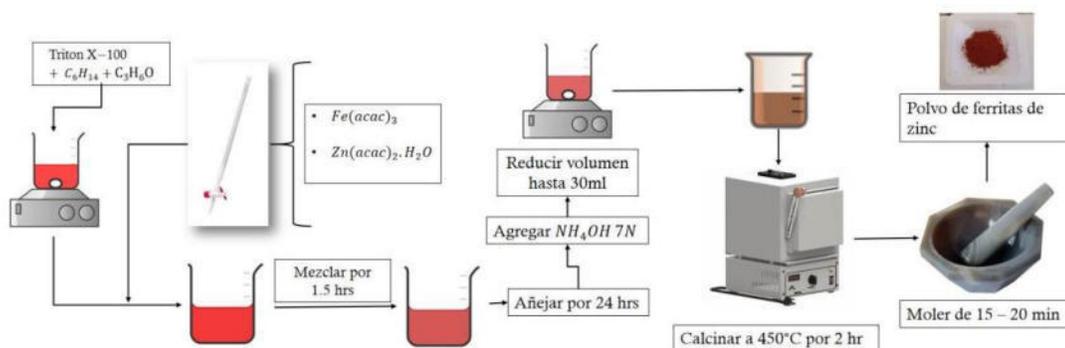


Figura 20. Diagrama esquemático de los pasos a seguir para sintetizar las ferritas de zinc por el método de micro emulsión inversa.

Tabla I. Procesión en la síntesis de temperaturas y tiempos usados en la calcinación de $Zn_xFe_{2-x}O_4$ ($x=0.3,0.7,1.0$).

Prueba	Cantidad estequiometrica de Zn	Temperatura (°C)	Tiempo (hr)	Éxito
Prueba 1	0.3	600	5	x
	0.7	200, 600	1, 4	x
	1.0	200, 600	2,3	*
Prueba 2	0.3	200,300,450,600	1,1,1,1	x
	0.7	200,300,450,600	1,1,1,1	x
	1.0	200,300,450,600	1,1,1,1	*
Prueba 3	0.3	600	1	x
	---	---	---	---
	---	---	---	---
Prueba 4	0.3	400	2	x
	---	---	---	---
	---	---	---	---
Prueba 5	0.3	450	2	*
	0.7	450	2	*
	---	---	---	---
*	Satisfactorio			
x	No satisfactorio			
---	No se realizó			

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

3.2.1. Síntesis de óxido de grafito

Para la síntesis del rGO se utilizó el método de Hummers modificado. Se tuvieron en este caso como precursores grafito en polvo, ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), nitrato de sodio (NaNO_3), permanganato de potasio (KMnO_4), agua oxigenada (H_2O_2) y ácido clorhídrico (HCl). Para su elaboración, se laboró en vasos de precipitado, una palangana de plástico, hielos, mortero de ágata, una plancha de calentamiento con agitación magnética, una centrifugadora, un sonotrodo ultrasónico y una mufla con calentamiento controlado.

Se inicia pesando 0.5 g de grafito en polvo, 0.5 g de NaNO_3 , 3 g de KMnO_4 y vertiendo en un vaso de precipitado de 50 mL unos 25 mL de H_2SO_4 concentrado. A continuación, en un vaso de precipitado de 500 mL se vertió los 25 mL de H_2SO_4 y se mezcló con los 0.5 g de grafito en polvo sobre una plancha de calentamiento con agitación magnética con una agitación constante hasta lograr una solución con aspecto homogéneo. Seguido de eso, se añadieron los 0.5 g de NaNO_3 a la solución previamente realizada.

Prosiguiendo con la experimentación, se preparó dentro de una caja de plástico un medio con un ambiente frío en donde se colocó el vaso de precipitado con la solución previamente preparada para bajar su temperatura, además de que se posicionó la caja encima de la plancha de calentamiento con agitación magnética para continuar con su agitación (se usaron hielos, sal de mesa (NaCl) y acetona para disminuir la temperatura). Se llegó aproximadamente a una temperatura oscilante entre los 5 - 0 °C. Después al llegar a la temperatura deseada, se inició a añadir lentamente los 3 g de KMnO_4 a la solución que se encuentra dentro de la caja de plástico con hielos. La solución tenía una coloración café en este punto. Finalizando el paso anterior, se puso la solución en baño maría a 40 °C durante 30 minutos.

Se añadieron unos 50 mL de agua desionizada, para después aumentar y mantener la temperatura a 90 °C durante 15 minutos.

Prontamente, se añadieron 150 mL de agua destilada, continuada de verter lentamente 10 mL de H_2O_2 . Se apreció un cambio de color de solución de café a amarillo.

Posteriormente, se preparó una solución de 90 mL de HCl al 4% que después fue añadida a la solución.

Se realizaron de 12 a 15 lavados con agua destilada a la solución, con la meta de llegar a un pH de 6 a 7.

Finalizamos la obtención del óxido de grafito secando la solución en la mufla a 100 °C durante 24 horas.

Se enviaron muestras a caracterizar para la correcta continuación de la síntesis.

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

Una vez seco el óxido de grafito, se procedió a su exfoliación. Consiguientemente, se pesó 0.25 g de óxido de grafito y vertieron 250 mL de agua desionizada en un vaso de precipitado. Se añadió el óxido de grafito al vaso de precipitado con el agua desionizada, a la palangana de plástico se le vertió agua y se le integró hielo para disminuir la temperatura del agua, posterior a eso se posicionó el vaso de precipitado al interior de la palangana para al momento de insertar la sonda del sonotrodo dentro del vaso de precipitado este no evapore la solución debido a una temperatura alta, así teniendo preparado el medio en el que se trabajaría, se utilizó el sonotrodo ultrasónico a una amplitud del 40% de su potencia total (500 w), durante una hora. Consecutivamente, se secó en la mufla a 100 °C por 24 horas. Acabando el secado, se procedió a moler en el mortero de ágata durante unos 15 minutos aproximadamente. Se enviaron muestras a caracterizar para la correcta continuación de la síntesis.

3.2.3. Reducción del GO y la obtención del rGO

Se pesó 0.25 g de GO, el cual se incorporó a un vaso de precipitado con 250 mL de agua desionizada. Se colocó el vaso de precipitado encima de una plancha de calentamiento con agitación magnética y se empezó su agitación. A la brevedad se añadieron 0.09 g de ácido ascórbico previamente pesado y se mantuvo a una agitación vigorosa por unos 15 minutos los cuales fueron meticulosamente cronometrados.

Terminados los 15 minutos de agitación de la solución de GO, se introdujo la solución de GO a la mufla a 100 °C por 24 horas.

Acabando el secado, se procedió a moler en el mortero de ágata durante unos 15 minutos aproximadamente.

Se enviaron muestras a caracterizar para la conclusión de la síntesis. El procedimiento de la síntesis anteriormente descrita es representado en la Figura 21.

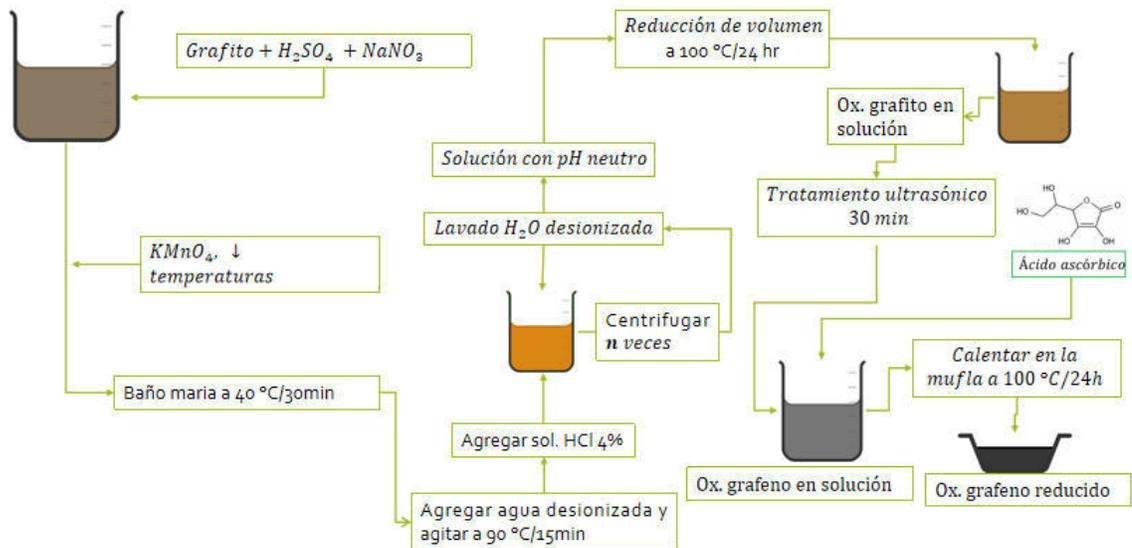


Figura 21. Diagrama esquemático de los pasos a seguir para sintetizar el rGO por el método de Hummers modificado.

3.3. Síntesis de los nanocompositos de Zn_xFe_{2-x}O₄ (x=0.3,0.7,1.0) @ rGO

En la síntesis de los nanocompositos de Zn_xFe_{2-x}O₄ (x=0.3,0.7,1.0) @ rGO se empleó el método sonoquímico de ultrasonido a través de un sonotrodo. Se utilizaron como precursores para los nanocompositos los productos anteriormente sintetizados; Zn_xFe_{2-x}O₄ (x=0.3,0.7,1.0) y rGO, junto con agua desionizada. Referente al proceso de creación de los nanocompositos, los materiales utilizados fueron: un vaso de precipitado de 250 mL, una palangana

de plástico, hielos, un sonotrodo ultrasónico y una mufla con calentamiento controlado.

Se sintetizaron nueve diferentes nanocompositos. Las relaciones molares utilizadas de rGO: $Zn_xFe_{3-x}O_4$ fueron, 1:0.3, 1:0.5 y 1:0.7, y estas relaciones fueron empleadas respecto a cada una de las tres diferentes estequiometrías de $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.3,0.7,1.0$).

Entonces, en un vaso de precipitado de 250 mL se vertieron 100 mL de agua desionizada. Se pesaron 100 mg de rGO y de ferrita de zinc lo correspondiente a la relación molar a utilizar en ese momento; por ejemplo, en caso de aplicar la relación molar de 1:0.3, sería para 100 mg de rGO, 30 mg de $Zn_xFe_{2-x}O_4$ ($x=0.3,0.7,1.0$). Se continuo a incorporar los reactivos ya pesados al vaso de precipitado con el agua desionizada. A la palangana de plástico se le vertió agua y se agregó hielo para disminuir la temperatura del agua, se colocó el vaso de precipitado al interior de la palangana para al momento de insertar la sonda del sonotrodo dentro del vaso de precipitado este no caliente y evapore la solución en la cual las ferritas se injertarán sobre las láminas del rGO. Se efectuó el ultrasonido por un periodo de una hora a una amplitud del 40% de su potencia total (500 w).

Acabada la hora de ultrasonido, se procedió a secar la solución del vaso de precipitado en la mufla a 100 °C por 24 horas seguidas.

Finalizadas las 24 horas, se rasparon las paredes del vaso de precipitado para obtener la mayor cantidad posible de nanocompositos. Guardándolos dentro de un vial para llevarlos a sus posteriores caracterizaciones. Procedimiento de la síntesis ilustrado en la Figura 22.

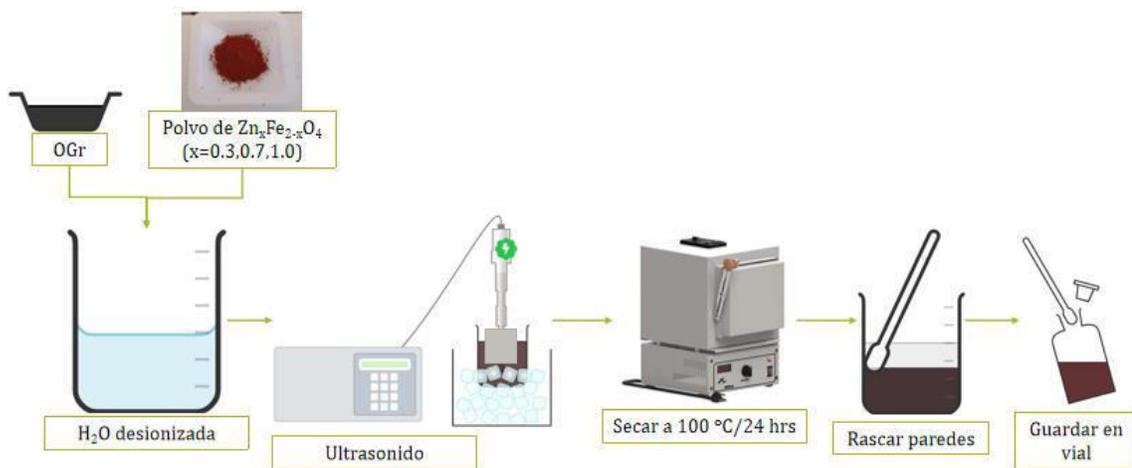


Figura 22. Diagrama esquemático de los pasos a seguir para sintetizar los nanocompositos $Zn_xFe_{2-x}O_4$ ($x=0.3, 0.7, 1.0$) @ rGO por método ultrasónico.

Tabla II. Estequiometrías y relaciones molares utilizadas en la síntesis de los nanocompositos $Zn_xFe_{2-x}O_4$ ($x=0.3, 0.7, 1.0$) @ rGO.

Nanocomposito	Estequiometría de $Zn_xFe_{2-x}O_4$ ($x=0.3, 0.7, 1.0$)	Relación molar rGO : $Zn_xFe_{2-x}O_4$ ($x=0.3, 0.7, 1.0$)
N1	$Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$	1 : 0.3
N2	$Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$	1 : 0.3
N3	$Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$	1 : 0.3
N4	$Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4$	1 : 0.5
N5	$Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4$	1 : 0.5
N6	$Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4$	1 : 0.5
N7	$ZnFe_2O_4$	1 : 0.7
N8	$ZnFe_2O_4$	1 : 0.7
N9	$ZnFe_2O_4$	1 : 0.7

Tabla III. 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

3.4. Técnicas de caracterización

3.4.1. Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de DRX permite analizar los planos cristalográficos de un compuesto cristalino, en este caso de nanopartículas de ferrita $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.3,0.7,1.0$), OG, OGr y la combinación de los dos. En este proyecto se utilizaron dos equipos, el primero es un difractómetro de rayos X Brucker D2 Phaser, permitiendo medir a temperatura ambiente con una radiación monocromática de $Cu\ K\alpha\ \lambda=1.5418\ \text{Å}$, 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; el segundo equipo que se utilizó fue un difractómetro de Rayos X, marca Philips (PANALYTICAL) modelo X'Pert MPD con radiación $Cu\ K\alpha\ \lambda=1.5418\ \text{Å}$, con rendija de divergencia automática, monocromador de grafito y detector proporcional sellado de gas xenón, en el cual, 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 Universidad de Castilla-La Mancha (UCLM).

3.4.2. Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR)

La espectroscopía FTIR para analizar la región infrarroja se utilizó para caracterizar el OG y el OGr y, obtener la información sobre la absorción de los modos vibracionales de los enlaces de las moléculas que pueden presentar vibraciones de flexión y/o estiramientos con las cuales se determinan los grupos funcionales característicos de dichos compuestos. Las mediciones fueron realizadas en un espectrómetro Spectrum Two FT-IR marca Perkin Elmer con ATR que se encuentra en el Laboratorio de Materiales I en el CELAES de la FCQ, UANL.

3.4.3. Espectroscopía RAMAN

La técnica de caracterización espectroscopía RAMAN se usó para monitorear los cambios estructurales durante los procesos de oxidación y reducción del OG y OGr ya que va a detectar múltiples dispersiones, la dispersión Rayleigh (dispersión elástica de la luz), la RAMAN Stokes (estado basal a excitado) y la RAMAN anti-stokes (estado excitado al basal). Sin embargo, la regla de selección a la que se apega el equipo es al cambio de polarizabilidad de la molécula, siendo este un cambio en la forma de la nube electrónica que rodea a la molécula. Se realizaron mediante el equipo Thermo Scientific DXR RAMAN Microscope, 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 3405 a 23 8 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.

3.4.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para analizar la morfología y el tamaño de las nanopartículas de ferrita $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.3, 0.7, 1.0$) y sus nanocompositos basados en OGr, así como del OGr se utilizó un Microscopio de emisión de campo GeminiSEM 500, de alta resolución a cualquier voltaje que se obtienen imágenes de alto contraste. En este mismo equipo se realizaron análisis de EDS y STEM en las nanopartículas de ferritas.

3.4.7 Magnetometría de muestra vibrante (VSM)

Las propiedades magnéticas de las nanopartículas de ferrita $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.3,0.7,1.0$) a temperatura ambiente (300 K), se determinaron mediante un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) que se encuentra ubicado en Laboratorio de Física de Aplicada de la UCLM, el modelo es LDJ-9600 y se controla por computadora, el campo máximo que aplicado que se empleó fue de 10 kOe. La sensibilidad del equipo, con una constante de tiempo de 1 segundo, es de unos 5×10^{-5} emu.

3.4.8 Dispositivo superconductor de interferencia cuántica (SQUID)

Las propiedades magnéticas de las nanopartículas de ferrita $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.3,0.7,1.0$) @ OGr a 300 K y 5 K se analizaron en un magnetómetro Quantum Design MPMS XL con EverCool de altísima sensibilidad. Mediante el suministro de botellas de He, gas mantiene automáticamente el sistema interior de He líquido permanentemente. Este equipo realiza medidas con un campo aplicado hasta 5 Teslas, tiene un rango de temperaturas de 2K a 400K. y un sistema Evercool de licuefacción de Helio. Su ubicación está en el IRICA en la UCLM.

3.4.9. Espectroscopía Mössbauer (MS)

La espectroscopía Mössbauer es una 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.

Capítulo 4

4. Análisis de resultados

Dado el objetivo de estudio de las propiedades y características de las muestras obtenidas en las experimentaciones de este proyecto de posgrado, surge el menester de analizar las múltiples caracterizaciones realizadas a las mismas a lo largo de la maestría.

4.1. Análisis por Difracción de Rayos X (DRX) de las muestras obtenidas

A continuación, se mostrará el análisis realizado para la caracterización de DRX para los compuestos sintetizados en este proyecto (ferritas, GO, rGO y nanocompositos).

4.1.1. Análisis por DRX de las muestras de $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.3, 0.7, 1.0$) obtenidas

A continuación, se exponen las señales de DRX de las ferritas $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.3, 0.7, 1.0$).

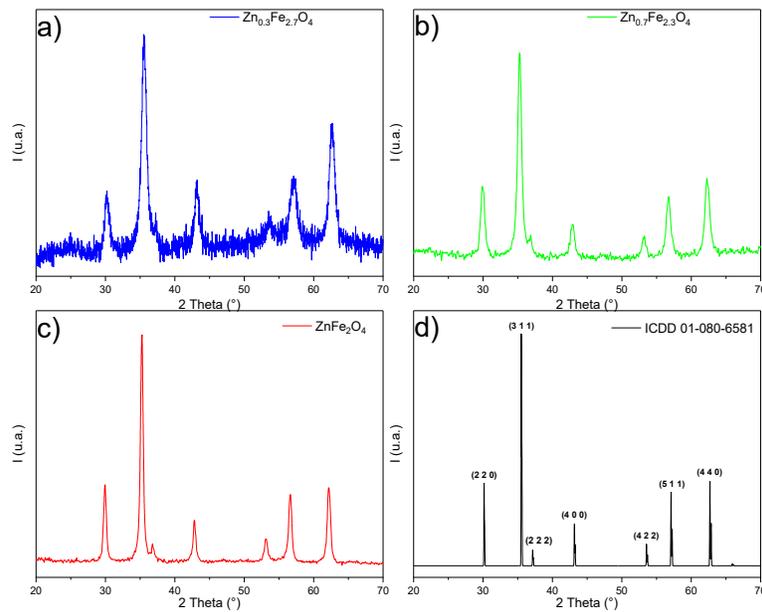


Figura 23. DRX de a) $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$, b) $Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4$, c) $ZnFe_2O_4$ y d) ficha técnica ICDD 01- 080-6581.

En la Figura 23 a), b), y c) los planos cristalográficos se comparan con la ficha técnica ICDD 01-080-6581 (Figura 23 d)), que representa la fase cristalográfica de la espinela. Se grafica dentro del rango de $2\theta = 20^\circ - 70^\circ$, pudiéndose señalar que las ferritas de las Figura 23 a), b) y c), comparten con la Figura 23 d) los mismos planos cristalográficos (220) $2\theta = 31.31^\circ$, (311) $2\theta = 36.88^\circ$, (222) $2\theta = 38.58^\circ$, (400) $2\theta = 44.84^\circ$, (422) $2\theta = 55.67^\circ$, (511) $2\theta = 59.37^\circ$ y (440) $2\theta = 65.24^\circ$. Confirmando que los materiales sintetizados por el método de micro emulsión

inversas a partir de precursores organometálicos tienen la misma fase cristalina que la espinela FCC con un grupo espacial Fd-3m y no tienen impurezas.

Además, se calcularon los tamaños de cristalito de cada ferrita utilizando la ecuación de Debye-Scherrer (4). La D indica el tamaño de cristalito, la k es la constante de Scherrer (tiene valores desde 0.89 – 0.95, usándose el de 0.95), λ corresponde a la longitud de onda, β es el ancho completo a la mitad del máximo y θ describe el ángulo de la señal de difracción.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Ecuación 4. Ecuación de Debye-Scherrer.

En donde se obtuvieron los tamaños de 8.8 nm para $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$, 13 nm para $Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4$ y por último de 17.6 nm para $ZnFe_2O_4$. Pudiéndose apreciar, que existe una dependencia del tamaño de cristalito con la inclusión de Zn, refiriéndose a que conforme aumenta la cantidad de Zn, proporcionalmente lo hará el tamaño de cristalito.

4.1.2. Análisis por DRX de las muestras de GO y rGO obtenidas

Próximamente, se muestran y analizan las señales de DRX del GO y rGO.

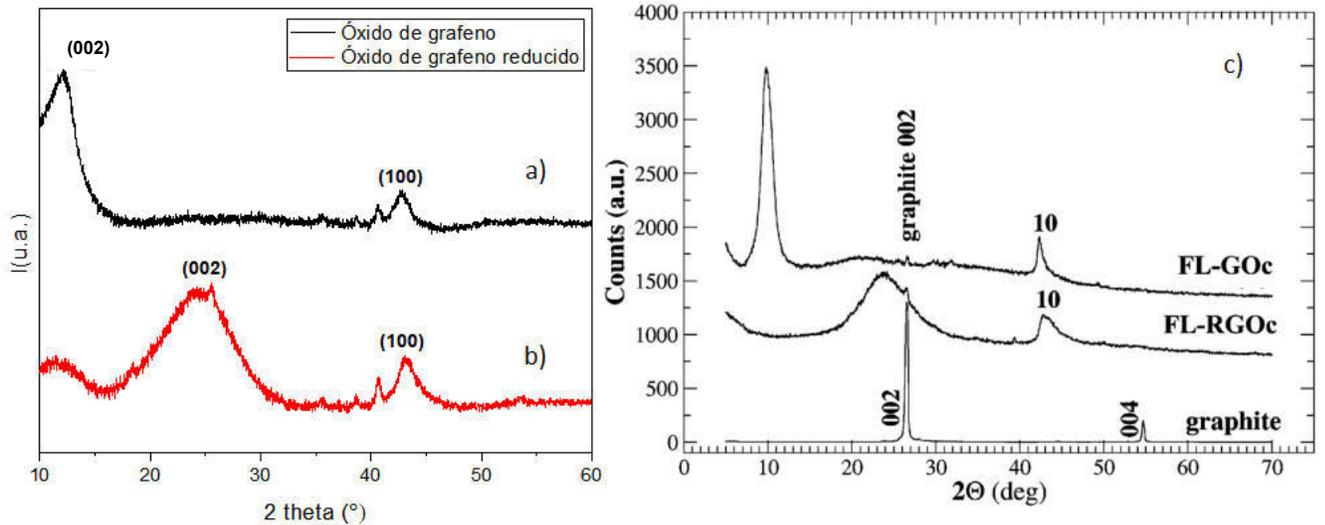


Figura 24. DRX del a) óxido de grafeno (GO), b) óxido de grafeno reducido (rGO) y c) DRX obtenido por Stobinski, L y col [54].

En la Figura 24 se grafican los planos cristalinos característicos de los derivados del grafeno; Figura 24 a) GO; Figura 24 b) rGO; y Figura 24 c) el GO y rGO comerciales caracterizados por Stobinski, L y colaboradores [54]. Se puede notar que las señales de difracción por rayos X obtenidas por medio del método de Hummers modificado tienen concordancia con lo publicado en la literatura. Debido a que comparten los mismos planos cristalográficos; (002) y (100) en caso del GO, y (002) y (100) en caso del rGO. Confirmando así la existencia de una fase cristalina del GO y rGO similar a los mismos compuestos comerciales.

También, se calcularon las distancias interplanares del GO y rGO con la ley de Bragg (5). La d es la distancia interplanar, n es un entero, λ es la longitud de onda y θ es el ángulo entre el rayo X reflejado y la superficie del plano de contacto del material.

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}$$

Ecuación 5. Ecuación de la Ley de Bragg.

Dando valores de $d = 0.731$ nm para el plano cristalino (002) del GO localizado en $2\theta = 12.083^\circ$ y de $d = 0.363$ nm para el plano cristalino (002) del rGO localizado en $2\theta = 24.446^\circ$. Comparándolo con otro trabajo de Alam, S. N. y colaboradores [50], reportando distancias interplanares para el plano cristalino (001) del GO de $d = 0.74$ nm y para el plano (002) del rGO de $d = 0.33$ nm, relativamente similares a los obtenidos, sugiriendo distancias cortas entre los planos cristalinos adyacentes de las muestras. Dicho resultado sugiere que el rGO necesita poca energía para migrar sus electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, formando una superficie con múltiples sitios activos.

4.1.3. Análisis por DRX de las muestras de $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.3,0.7,1.0$) @ rGO

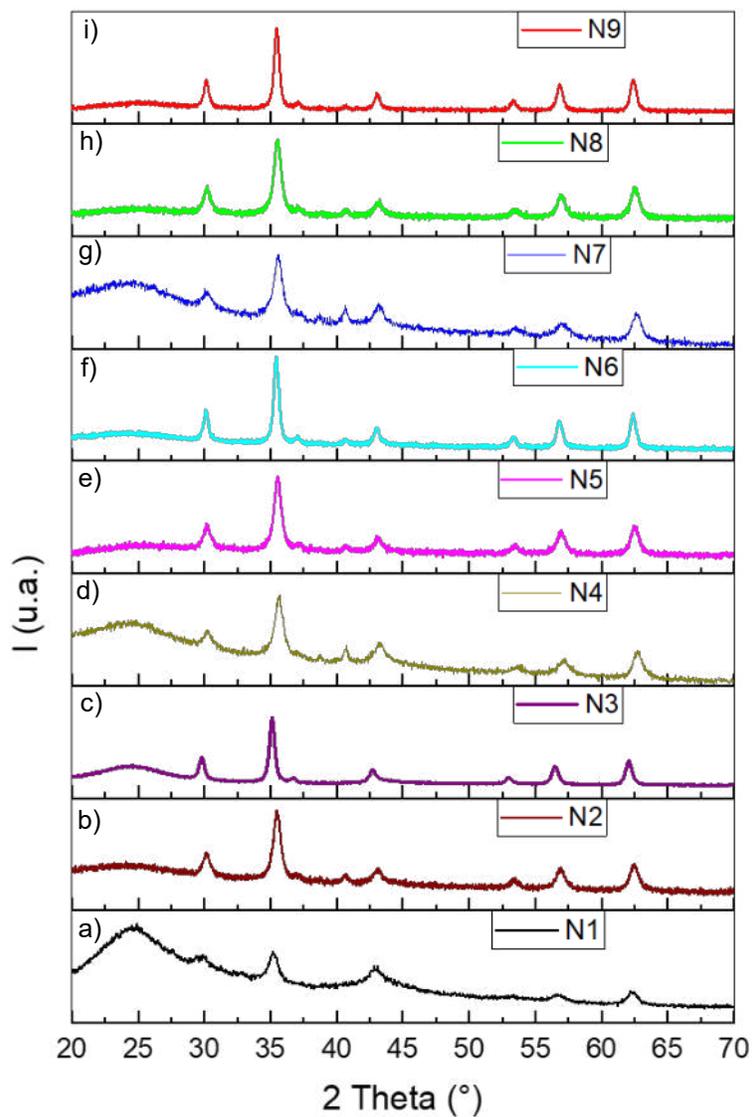


Figura 25. DRX de a) N1= $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ @rGO (0.3:1.0), b) N2= $Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4$ @rGO (0.3:1.0), c) N3= $ZnFe_2O_4$ @rGO (0.3:1.0), d) N4= $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ @rGO (0.5:1.0), e) N5= $Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4$ @rGO (0.5:1.0), f) N6= $ZnFe_2O_4$ @rGO (0.5:1.0), g) N7= $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ @rGO (0.7:1.0), h) N8= $Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4$ @rGO (0.7:1.0) y i) N9= $ZnFe_2O_4$ @rGO (0.7:1.0).

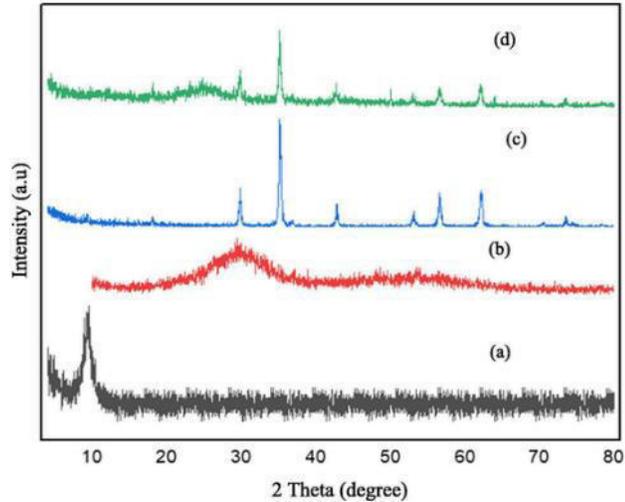


Figura 26. DRX de a) GO, b) rGO, c) $ZnFe_2O_4$ y d) $ZnFe_2O_4@rGO$ reportado por Ahmed, M. A. y col. [51].

Los nanocompositos sintetizados fueron caracterizados igualmente por DRX (Figura 25). Mostrando señales de los planos cristalográficos de las ferritas $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.3,0.7,1.0$) empalmadas con las señales de los planos del rGO, dicha apariencia significa que ambos materiales presentaron una conjunción entre ellas, resultando en un solo material, los nanocompositos. Se caracterizaron en orden, de acuerdo a las relaciones molares que se usaron en la síntesis de los nanocompositos de $Zn_xFe_{2-x}O_4$: rGO que son, 0.3:1.0, 0.5:1.0 y 0.7:1.0, y estas relaciones fueron empleadas respecto a cada una de las tres diferentes estequiometrías de $Zn_xFe_{2-x}O_4$ ($x=0.3,0.7,1.0$). Se muestra en la Figura 26 el trabajo de Ahmed, M. A. y colabores [51], con quienes se comparan los patrones de DRX, confirmando la similitud que tienen las señales de los planos cristalográficos de los nanocompositos sintetizados en este trabajo con los reportados en la literatura.

4.2. Análisis por Espectroscopía Mössbauer (MS) de las muestras obtenidas

4.2.1. Análisis por espectroscopía Mössbauer de las muestras de $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.3,0.7,1.0$) obtenidas

Ahora, dando inicio al análisis de las MS (realizado a temperatura ambiente), siendo una poderosa técnica utilizada para sondear las propiedades magnéticas locales.

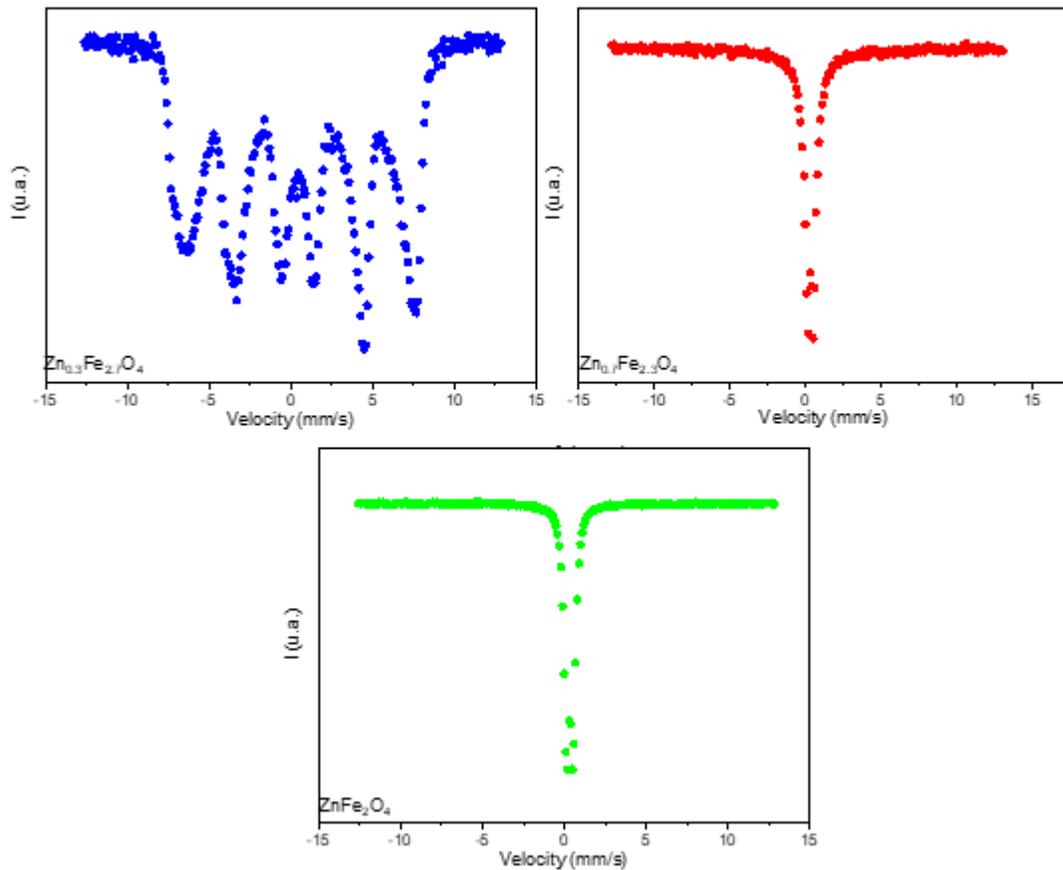


Figura 27. MS de a) $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$, b) $Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4$ y c) $ZnFe_2O_4$ a temperatura ambiente.

En la Figura 27 a) donde se caracteriza a $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$, se pueden apreciar un doblete y un sexteto. Al estar mayormente definido el sexteto, se atribuye a un estado magnéticamente ordenado, asociado a los sitios octaédricos (sitio B) donde se sitúan cationes Fe^{3+} y Fe^{2+} (según Naik, P.P. y col. [56]), fenómeno clásico de un material ferromagnético, como la magnetita. Mientras tanto, se observa un doblete, localizado desde -1.6 mm/s hasta 2.2 mm/s, representando los sitios tetraédricos (sitio A), conteniendo Zn^{2+} (esto ya en tamaños nanométricos), los iones Fe^{3+} han sido desplazados por los iones Zn^{2+} reduciendo su cantidad. Tang H. y colaboradores, confirman en su investigación que los cationes Zn^{2+} tienden a ocupar los sitios A en estructuras tipo espinela, debido a sus orbitales híbridos sp^3 . Por esto mismo, el porcentaje de cationes Zn^{2+} localizados en los seis sitios A más cercanos que asechan a los iones Fe^{3+} en los sitios B, afectando consecuentemente el intercambio de los momentos magnéticos entre ellos debido a la población de cationes Zn^{2+} en la estructura [56]. Choi, E. J. y colaboradores confirman poseer análisis parecidos al respecto [57]. En conclusión, la espectroscopía Mössbauer que anteriormente se mostró, es distinguible para espinelas invertidas, por el otro lado, se empieza a notificar un doblete, indicándose el inicio de una transición de fase, en dirección a una espinela normal.

La Figura 27 b) y c), por otro lado, presentan comportamientos parecidos. Con un doblete. Localizados entre -1.1 mm/s hasta 1.7 mm/s en la Figura 27 b) y para la Figura 27 c) entre -1.3 mm/s hasta 1.8 mm/s. Un doblete es señal de un

material con naturaleza paramagnética, aunque en este caso debido a la morfología de las nanopartículas se tiene un comportamiento superparamagnético [58]; Mahmoud, M. y colaboradores comparten resultados similares. Entonces al ir incrementándose la estequiometría del Zn^{2+} , la espectroscopía resultante de la muestra ($Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4$) inicia a parecerse más a la estructura cristalina de una espinela normal como se observa en la Figura 27 b); sin embargo, el doblete contiene algo de ruido. Finalizando con la Figura c) donde la muestra $ZnFe_2O_4$ exhibe doblete más limpio, dándose por sentado que esta muestra es una espinela normal.

4.3. Análisis por Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR) de las muestras obtenidas

4.3.1. Análisis por FTIR de las muestras de $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.3,0.7,1.0$) obtenidas

FTIR proporciona el análisis e información de los modos vibracionales de grupos funcionales característicos para la identificación de compuestos. En este caso de $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.3,0.7,1.0$).

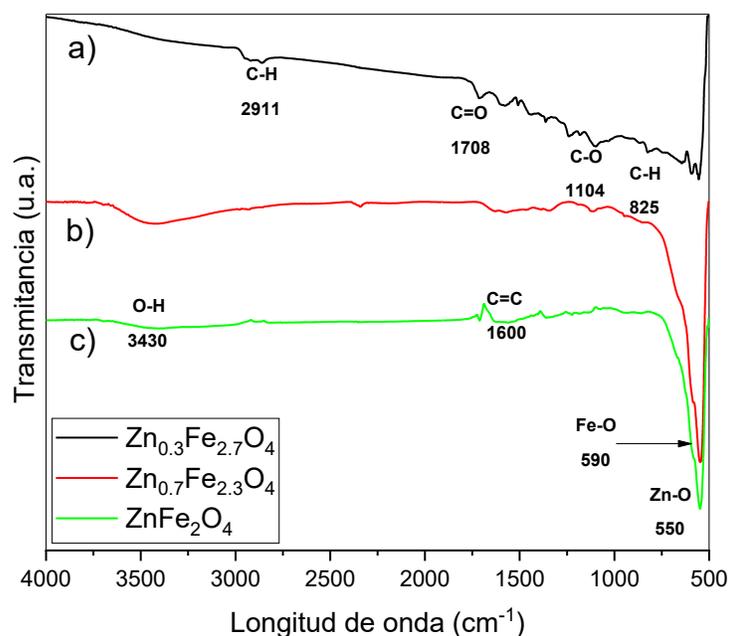


Figura 28. Espectroscopia FTIR de a) $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$, b) $Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4$ y c) $ZnFe_2O_4$.

En la Figura 28 se graficaron los espectros FTIR de las $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.3,0.7,1.0$). En ellos se ve las bandas de absorción a 590 cm^{-1} del enlace Fe-O y a 550 cm^{-1} del enlace Zn-O, afirmando la existencia de hierro y zinc junto a iones oxígeno en la estructura. En el trabajo de Rameshbabu, R. y colaboradores publicaron bandas de absorción de enlaces Fe-O y Zn-O a 542 cm^{-1} y 467 cm^{-1} respectivamente [59].

Además, en la ferrita $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ se observan algunas impurezas, entre ellas de enlaces orgánicos C-H aromático, C-O, C=O y C-H aldehído, a 825 cm^{-1} , 1104 cm^{-1} , 1708 cm^{-1} y 2911 cm^{-1} , respectivamente.

4.3.2. Análisis por FTIR de las muestras de óxido de grafito, GO y rGO obtenidas

La caracterización de los modos vibracionales de los compuestos orgánicos de óxido de grafito, GO y rGO generados por espectroscopía FTIR (Figura 29).

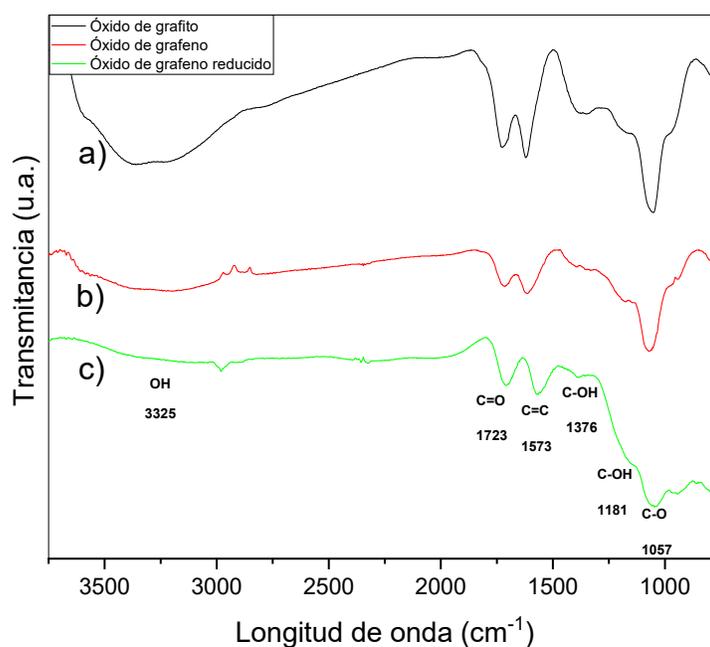


Figura 29. Espectroscopia FTIR del a) óxido de grafito, b) GO y c) rGO.

En la Figura 29 se comprueba la existencia de grupos funcionales oxigenados en ellos. Empezando desde el óxido de grafito para constatar desde un inicio más primordial la existencia de los grupos funcionales C-O, C-OH, C=C, C=O y OH,

correspondiendo a 1057 cm^{-1} , 1181 cm^{-1} , 1376 cm^{-1} , 1573 cm^{-1} , 1723 cm^{-1} y 3325 cm^{-1} , correspondiendo al GO y rGO, que presentan los mismos modos vibracionales, pero con diferentes intensidades. Se comparo con el trabajo de Habte, A. T. y colaboradores [60].

4.4. Análisis por Espectroscopia RAMAN de las muestras obtenidas

4.4.1. Análisis por RAMAN de las muestras GO y rGO

En la espectroscopía RAMAN se muestran las bandas vibracionales de los compuestos GO y rGO.

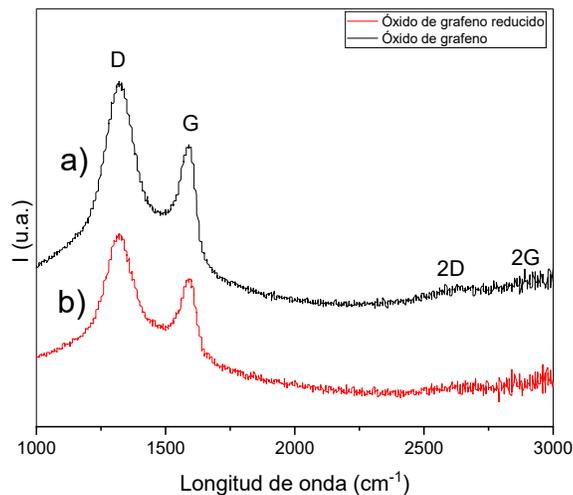


Figura 30. Espectroscopia RAMAN de a) GO y b) rGO.

Ilustrado en la Figura 30 a) la espectroscopía RAMAN del GO y en la Figura 30 b) la espectroscopía RAMAN del rGO. En la Figura 30 b), la banda D (correspondiente al desorden inducido) en 1320 cm^{-1} ; la banda G (correspondiente a la dispersión de primer orden de átomos de carbono sp^2) en 1590 cm^{-1} . En el trabajo de Konios, D. y colaboradores [61] se comparó con el del trabajo, teniendo ellos para sus bandas D y G 1330 cm^{-1} y 1592 cm^{-1} , asemejando lo obtenido. Dado que no existe gran diferencia con sus localizaciones en el eje de la *longitud de onda*, se concluye que se sintetizó el mismo material que el expuesto por la literatura.

En la Tabla II se muestran los resultados obtenidos de I_D/I_G . Dicha información en la Tabla II se compara con el artículo de Minitha, C. R. y colaboradores [62], quienes reportan una I_D/I_G de 1.4136 para el rGO, dicho resultado comparado con el calculado en esta investigación delata que se obtuvieron muestras de rGO con menos defectos y una estructura cristalina más estructurada. Debido a que el dato numérico del I_D/I_G para este trabajo es de 1.236, siendo menor que con el que se está comparando.

Tabla IV. Comparación de los I_D/I_G del rGO y GO.

Material	Tipos de bandas vibracionales	Posición (cm^{-1})	Intensidad de señales	I_D/I_G
rGO	D	1320	199	1.236
	G	1590	161	
GO	D	1320	338	1.275
	G	1590	265	

4.5. Análisis de propiedades morfológicas de las muestras obtenidas

4.5.1. Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido y Transmisión (STEM) de las muestras $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.3,0.7,1.0$) obtenidas

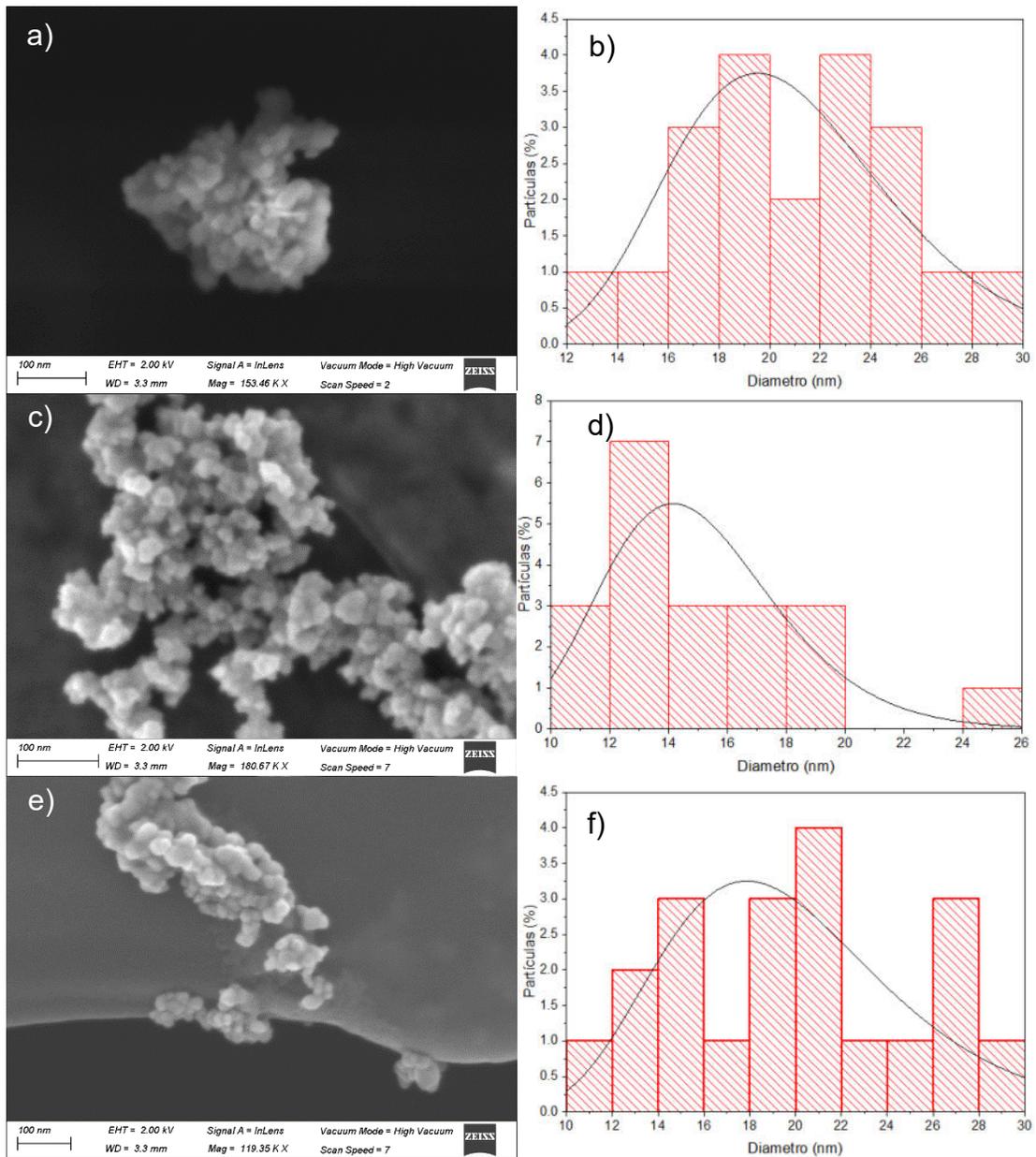


Figura 31. a) STEM de $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$, b) histograma de $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$, c) STEM de $Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4$, d) histograma de $Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4$, e) STEM de $ZnFe_2O_4$ y f) histograma de $ZnFe_2O_4$.

Se realizó STEM a las nanopartículas de ferritas $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.3,0.7,1.0$) para conocer sus tamaños de partícula y su morfología, además se generaron histogramas con el propósito de conocer la moda de los tamaños de partícula más frecuentes; se muestra en la Figura 31. En la Figura 31 a) se muestran las nanopartículas $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$, pudiéndose observar una morfología tipo esferoidal, además de presentar agregación, aspecto característico de compuestos basados en óxidos de hierro debido a las formaciones de cúmulos de partículas, que llegan a ser dominios polimagnéticos, atraídos entre sus momentos magnéticos; el conocimiento obtenido por el histograma de $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ (Figura 31 b)) con un tamaño promedio de partícula de 20.8 nm de diámetro. Prosiguiendo, las nanopartículas $Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4$ y $ZnFe_2O_4$ (Figura 31 c) y Figura 31 e)) presentan características morfológicas parecidas a las de la nanopartícula $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$. De acuerdo con el histograma de las nanopartículas $Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4$ (Figura 31 d)), sus tamaños promedian los 15 nm de diámetro. En cuanto a $ZnFe_2O_4$ (Figura 31 f)), su tamaño promedio es de 19.8 nm de diámetro. Cumpliendo con tamaños óptimos para un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente.

Concordando con autores como Mayekar, J. y colaboradores [63], exhiben tamaños (20 nm en promedio) y morfologías (esferoidales) similares en sus trabajos con ferritas de zinc. De igual modo, Mohamed A. Gabal y colaboradores [64], y Santosh, D. S. K. y colaboradores [65], presentan morfologías similares (esferoidales) en sus proyectos con ferritas de zinc a las vistas en este proyecto de investigación.

4.5.2. Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de las muestras rGO obtenidas

Subsecuentemente, se observan las morfologías vistas en el rGO sintetizado en este proyecto.

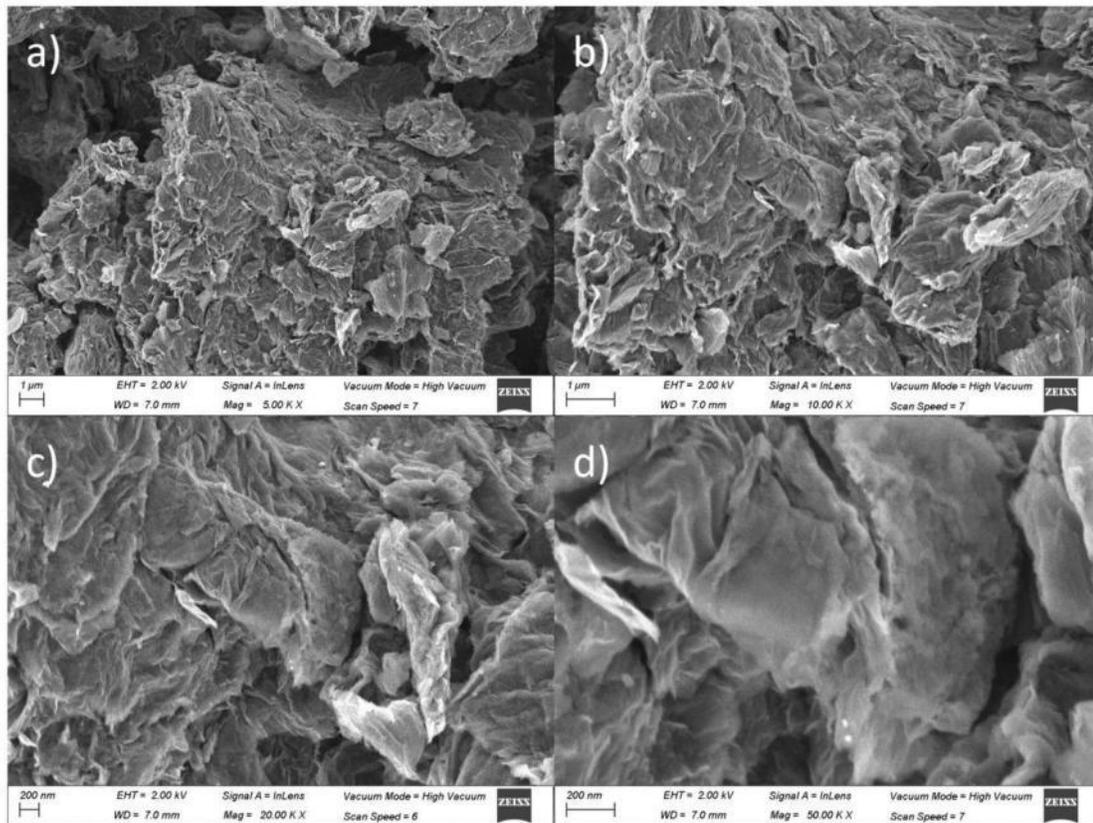


Figura 32. SEM del rGO con diferentes magnificaciones, a) 5.00 K X, b)10.00 K X, c) 20.00 K X y d) 50.00 K X.

En la Figura 32 se muestran SEM del rGO a diferentes magnificaciones, a) 5.00 K X, b) 10.00 K X, c) 20.00 K X y d) 50.00 K X. Se puede observar las hojuelas características del óxido de grafeno reducido, que son láminas de dos dimensiones de átomos de carbono con una estructura hexagonal de largo alcance en forma de panal de abeja. La investigación de Anna K. y colaboradores [66], mostró resultados similares a los obtenidos.

4.5.3. Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de las muestras $Zn_xFe_{2-x}O_4$ ($x=0.3, 0.7, 1.0$) @ rGO obtenidas

Con el objetivo de constatar la correcta y habiente sujeción de las ferritas magnéticas a diferentes estequiometrías sobre la superficie del rGO, se procedió a realizar imágenes SEM a los nanocompositos sintetizados en dos diferentes magnificaciones: 10.00 K X y 20.00 K X. En las cuales, se observó e hizo análisis de las distintas estructuras y morfologías presentes. A continuación, se presentan las imágenes:

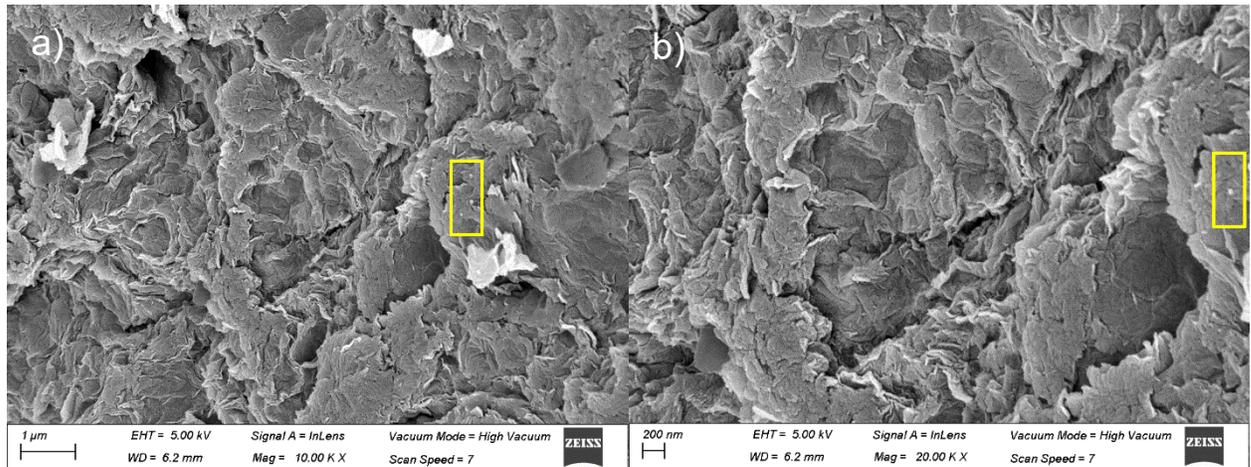


Figura 33. SEM del $\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2.7}\text{O}_4@\text{rGO}$ ($N_1 = 1:0.3$) con diferentes magnificaciones, a) 10.00 K X y b) 20.00 K X.

En la imagen de la izquierda (Figura 33 a)) que se generó a 10.00 KX, se observan las láminas de rGO distribuidas a lo largo de la ilustración, presentando morfologías similares a las imágenes SEM de la Figura 32; otro aspecto que se puede identificar, aunque es escaso, es una cantidad minúscula de partículas esféricas (dentro del rectángulo amarillo). Afirmándose, entonces el anclaje de las nanopartículas de ferritas de zinc $\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2.7}\text{O}_4$, siendo que la poca cantidad presente es equivalente con la relación molar de 1:03 rGO con ferritas de zinc. Por otro lado, en la ilustración de la derecha (Figura 33 b)), donde el acercamiento es de 20.00 KX, es igual la casi ausencia de partículas esparcidas en la imagen, también se logró captar su existencia, tal cual y como se observa dentro del rectángulo amarillo.

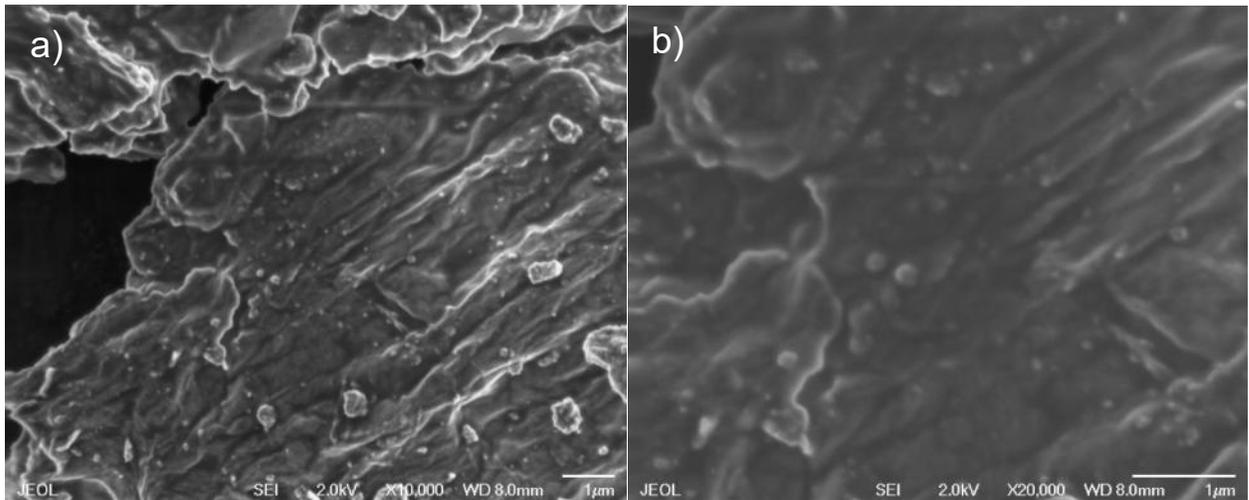


Figura 34. SEM del $Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4@rGO$ ($N_2 = 1:0.3$) con diferentes magnificaciones, a) 10.00 K X y b) 20.00 K X.

Ahora, en la Figura 34 a) se puede valorar más cúmulos de nanopartículas de $Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4$ anclados sobre la superficie de las hojuelas de rGO, magnificado a 10.00 KX. No se llegó a tener una distribución muy uniforme de las nanopartículas sobre las láminas de rGO, aunque si se aprecia un poco de su cristalinidad. Estos cúmulos de partículas muestran una agregación, propiedad característica de nanopartículas de óxido de hierro. Estos cúmulos presentan tamaños (los de mayor tamaño) tienen tamaños aproximados de medio micra (500 nm). La Figura 34 b) muestra partículas de menor tamaño en comparación con los cúmulos, estas nanopartículas tienen tamaños por máximos de 200 nm, esto con una magnificación de 20.00 KX.

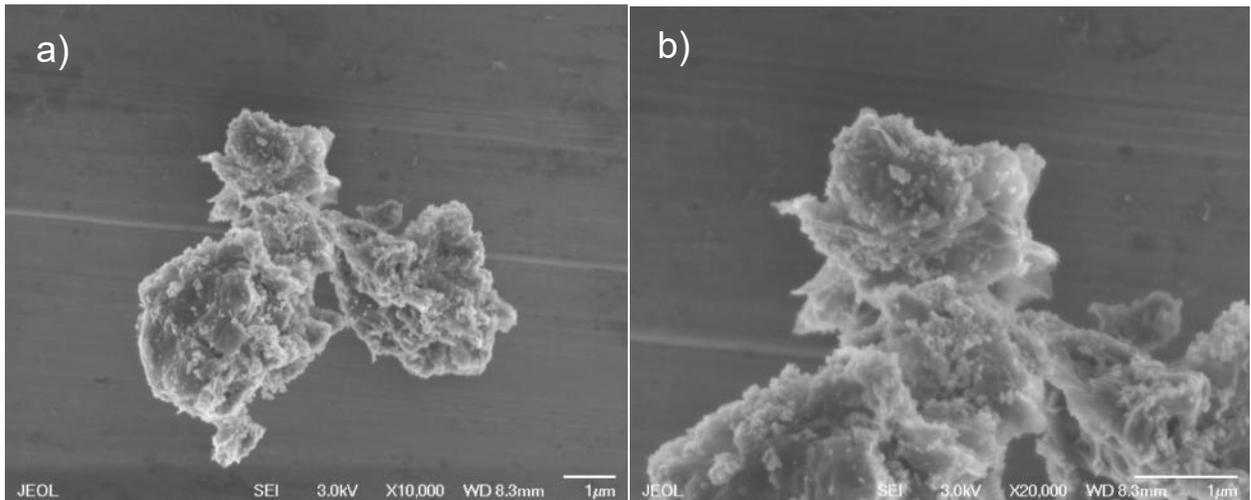


Figura 35. SEM del ZnFe₂O₄@rGO (N3 = 1:0.3) con diferentes magnificaciones, a) 10.00 K X y b) 20.00 K X.

En lo que respecta a la Figura 35 a), el nanocomposito N3 con una magnificación de 10.00 KX, muestra una mayor uniformidad en la distribución de las nanopartículas sobre la superficie del rGO, sobre donde se encuentra injertado. Se generaron agregaciones de menor tamaño en comparación a los nanocompositos N1 y N2 (Figura 33 a) y b), y Figura 34 a) y b)). Estas características, según la literatura, la anisotropía presente en sus propiedades magnéticas, pueden proporcionar de un carácter estable al momento de medir sus atributos magnéticos. Como siguiente, en la Figura 35 b), la cristalinidad presente en las nanopartículas, se muestra superior a la de los nanocompositos N1 y N2.

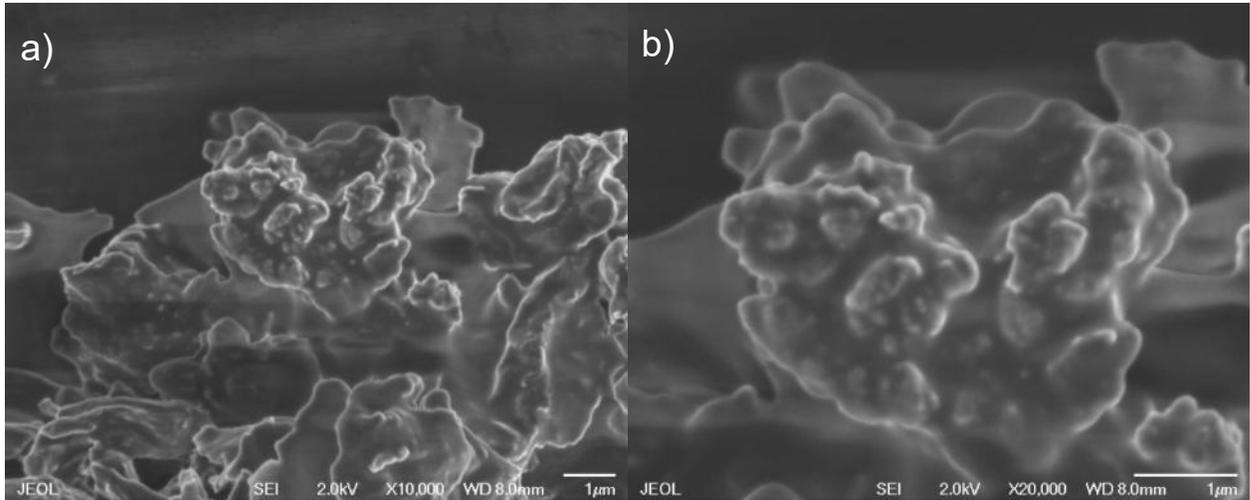


Figura 36. SEM del $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4@rGO$ ($N4 = 1:0.5$) con diferentes magnificaciones, a) 10.00 K X y b) 20.00 K X.

Para el nanocomposito N4, representado en la Figura 36. Se distinguió lo que se asemeja a las hojuelas del rGO, sobre las cuales se encuentran lo que, por ejemplo, se visualiza en la Figura 36 a) como grumos con figuras entre ovaladas y circulares en sus relieves, representando las agrupaciones agregadas de nanopartículas de $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ ancladas sobre el rGO. La apariencia de estas nanopartículas es causada por un efecto de carga en la imagen generada por el SEM. En la Figura 36 b) se contempla este efecto de carga de más cerca. Siendo signo de una posible menor cristalinidad, lo cual se puede confirmar en los DRX de los nanocompositos anteriormente analizados en la Figura 25; comparando las Figura 25 a), b) y c), las cuales tienen menos ruido que el nanocomposito de la Figura 25 d).

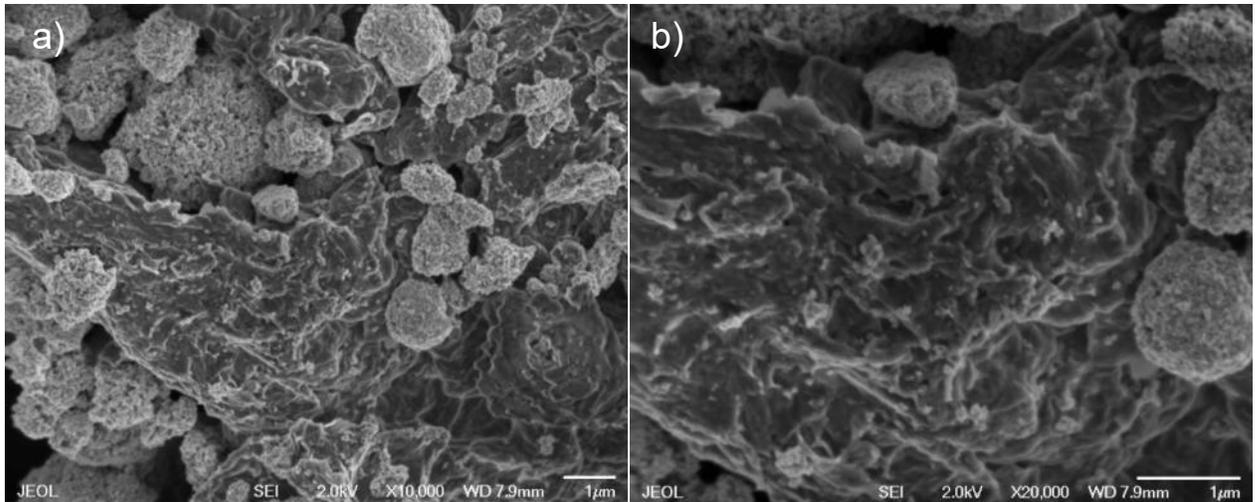


Figura 37. SEM del $Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4@rGO$ (N5 = 1:0.5) con diferentes magnificaciones, a) 10.00 K X y b) 20.00 K X.

A continuación, se discutió acerca de la Figura 37 en donde se muestra un caso similar presentado en las figuras previamente discutidas. Se exponen láminas de rGO con una morfología que parece ser como hojuelas o lascas, sobre las que se tiene injertadas nanopartículas de óxido de hierro dopadas con zinc con una estequiometría de 0.7 a una razón molar de 1:0.5 ($rGO:Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4$). Consecuentemente, la cantidad de zinc contenida en esta muestra (N5) es mayor que la de N4 en la Figura 36. Además, otra gran diferencia presente es una agregación superior, pudiéndose explicar debido a que N5 tiene una magnetización mayor que N4 (véase Figura 42 y Figura 43). Otro aspecto a resaltar, es que en la Figura 37 a), aunque estén en agregación, cuentan con una distribución parcialmente regular a lo largo de la superficie del rGO; en breve, en la Figura 37 b), se aprecian grupos agregados de menor tamaño de nanopartículas magnéticas.

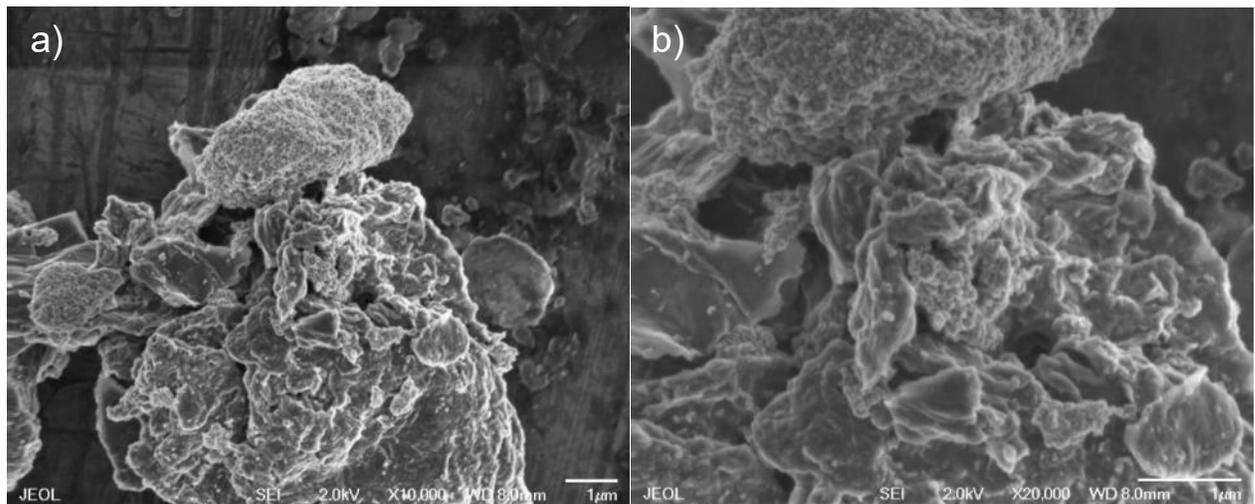


Figura 38. SEM del $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$ ($N_6 = 1:0.5$) con diferentes magnificaciones, a) 10.00 K X y b) 20.00 K X.

Siguiendo el curso de esta discusión de resultados, para N_6 (Figura 38), muestra morfologías similares a la vista en los nanocompositos discutidos con anterioridad. Muestra una fuerte agregación en sus nanopartículas magnéticas sobre las hojuelas del rGO de manera imparcial (mayor que N_5 , Figura 37), otras zonas cuentan con una distribución mayoritariamente homogénea; parece que cerca de la totalidad del área superficial del rGO se encuentra cubierto con ZnFe_2O_4 injertado, observado en la Figura 38 a). Al realizar una magnificación de X20.000 (Figura 38 b)), se logra visualizar que todavía se puede localizar zonas libres de nanopartículas, pero son escasas.

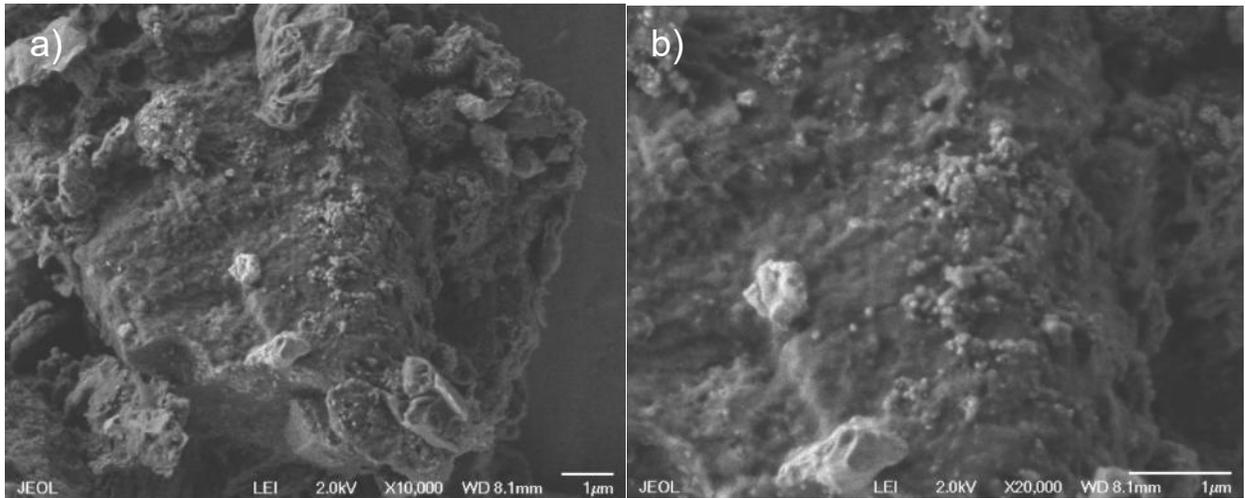


Figura 39. SEM del $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4@rGO$ (N7 = 1:0.7) con diferentes magnificaciones, a) 10.00 K X y b) 20.00 K X.

El nanocomposito N7, presente en la Figura. 39, detalla una morfología en la que se distinguen cúmulos de nanopartículas de $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ de un promedio de 20 nanómetros con una geometría esférica que se encuentra cubriendo una parte de la superficie del rGO, que en este caso expone una forma diferente a la anteriormente avistada en figuras anteriores (Figura 33 – 38). La morfología del rGO muestra una forma diferente de las hojuelas en unas zonas. Sin embargo, en el DRX (Figura 25 g)) se aprecia la cristalinidad del nanocomposito con mucha similitud en comparación a los otros nanocompositos. Por otro lado, esto pudo haber provocado la magnetización reducida que presenta en los ciclos de histéresis (Figura 42), debido a que la distribución de las nanopartículas de $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ no es extensa como en otros nanocompositos (Figura 39 b)).

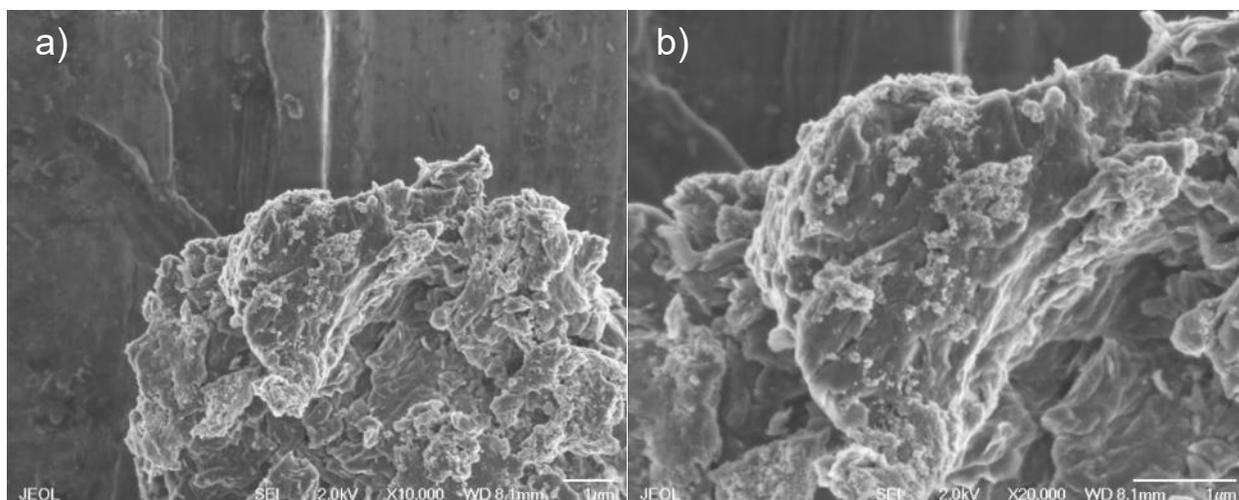


Figura 40. SEM del $Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4@rGO$ ($N8 = 1:0.7$) con diferentes magnificaciones, a) 10.00 K X y b) 20.00 K X.

La superficie del N8 expuesta en la Figura 40, muestra morfologías en el rGO y nanopartículas de espinelas tipo ferritas dopadas con zinc parecidas a la de otros nanocompositos. De igual manera la distribución, conforme a lo demostrado en la imagen SEM, presenta ser homogénea. Hecho que se confirma en su ciclo de histéresis (Figura 43), su magnetización y anisotropía latentes son acorde a lo esperado de un compuesto superparamagnético.

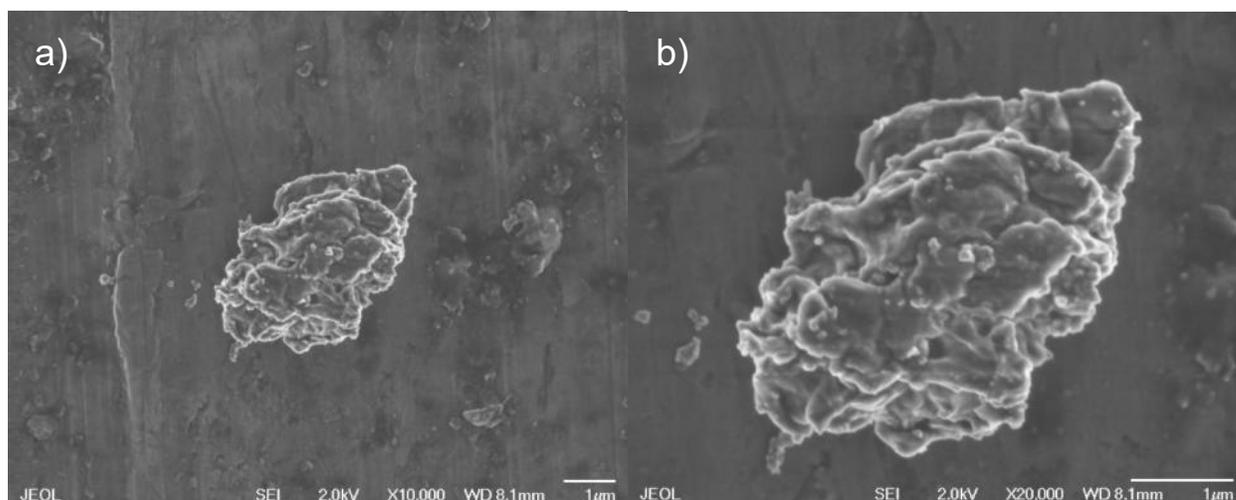


Figura 41. SEM del $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$ (N9 = 1:0.7) con diferentes magnificaciones, a) 10.00 K X y b) 20.00 K X

La apariencia del nanocomposito N9 en la imagen SEM de la Figura 41, expone un poco de efecto de carga sobre la superficie del nanocomposito, no obstante, la morfología individual de cada componente que tiene el nanocomposito (rGO y ZnFe_2O_4) se alcanza a distinguir. Aunque, el alcance de identificación resulta difuso a tantas nanopartículas magnéticas como en los nanocompositos previamente discutidos, sin embargo, el DRX de los nanocompositos (Figura 25) muestra para N9 la existencia de las fases de ambos compuestos coexistiendo.

Consecutivamente, se compararon los SEM de este proyecto con los SEM de las investigaciones de Seyed Ali Hosseini Moradi y colaboradores [67] y Wang, J. y colaboradores [68]. Reportan comportamientos similares en cuanto a la aglomeración de nanopartículas que son similares a las sintetizadas en este proyecto y a su distribución homogénea por encima de la superficie del rGO .

Mostrándose como una fina capa de nanopartículas que tienen como principal característica su diversidad en tamaños.

4.6. Análisis de las propiedades magnéticas de las muestras obtenidas

Uno de los objetivos de este proyecto fue aprender sobre sí las propiedades y características de los nanocompositos sintetizados contarían con la capacidad para ser potenciales agentes de contraste tipo T_2 . Por tanto, fue de suma importancia la caracterización magnética (ciclos de histéresis y Zero-Field Cooling) en lo que a este proyecto respecta.

Iniciando, se compararon los ciclos de histéresis de las ferritas tipo espinela sintetizadas por el método de micro emulsión inversa, medidas por medio de un análisis de los ciclos de histéresis de los nanocompositos medidos en el SQUID a temperatura ambiente (300 K). Por último, se analizaron las curvas de ZFC de los nanocompositos a 5 K, también medidos en el SQUID.

4.6.1. Ciclos de histéresis en SQUID de $Zn_xFe_{2-x}O_4$ ($x=0.3,0.7,1.0$) @ rGO a 300 K

Se comenzó estudiando los ciclos de histéresis obtenidos a temperatura ambiente (300 K). Se realizó la caracterización a nueve diferentes nanocompositos. Las relaciones molares de rGO: $Zn_xFe_{2-x}O_4$ son, 1:0.3, 1:0.5 y 1:0.7, y estas relaciones fueron empleadas respecto a cada una de las tres diferentes estequiometrías de $Zn_xFe_{2-x}O_4$ ($x=0.3,0.7,1.0$). A continuación, se muestra una comparación de los comportamientos magnéticos de los nanocompositos medidos en el SQUID.

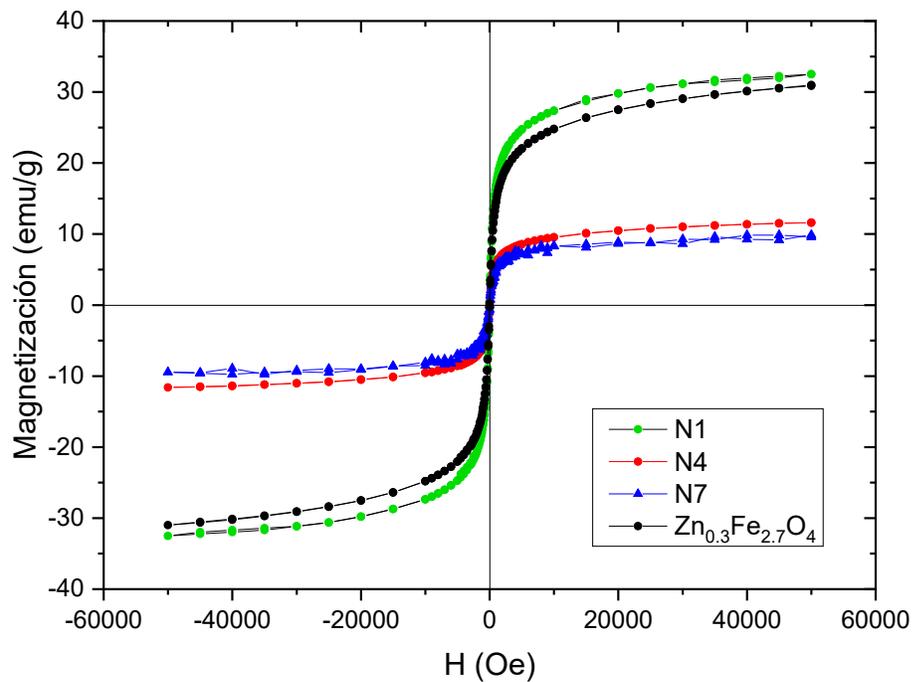


Figura 42. Ciclos de histéresis SQUID de los compuestos $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ y $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ @ rGO (rGO: $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ N1 = 1:0.3, N4 = 1:0.5 y N7 = 1:0.7) a 50 kOe a temperatura ambiente (300 K).

En la Figura 42, la ferrita $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$, presenta un comportamiento tipo superparamagnético: no satura magnéticamente incluso a 50 kOe (con una M_s máxima de 30 emu/g) y su H_c y M_r son bastante pequeñas. Así, vemos que tiene una contribución ferromagnética unida a una superparamagnética (evidenciada por la ausencia de saturación), en concordancia con lo observado en la espectroscopía MS. De igual forma, los nanocompositos N1, N4 y N7 tienen un comportamiento magnético similar al de $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$. El hecho de que contengan rGO no afecta en su comportamiento magnético, únicamente que su magnetización es menor a 30 emu/g en el caso de los nanocompositos N4 y N7, concretamente 10 y 11 emu/g respectivamente, con relaciones molares de rGO: $Zn_xFe_{2-x}O_4$ de 1:0.5 y 1:0.7, correspondientemente. Sin embargo, con N1 la magnetización se incrementa hasta 32 emu/g, con una relación molar de 1:0.3. Visto en la Figura 42. Estos cambios presentes en los nanocompositos, en comparación a la histéresis de la ferrita $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ que en su estado puro tiene. En la figura 45, las curvas ZFC muestran una T_B cercano a 300 K, típicamente se espera de un comportamiento superparamagnético bloqueado o de la mezcla de un comportamiento superparamagnético y ferromagnético. Hecho que concuerda con el factor de que las muestras N1 y $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ están cerca de saturar magnéticamente.

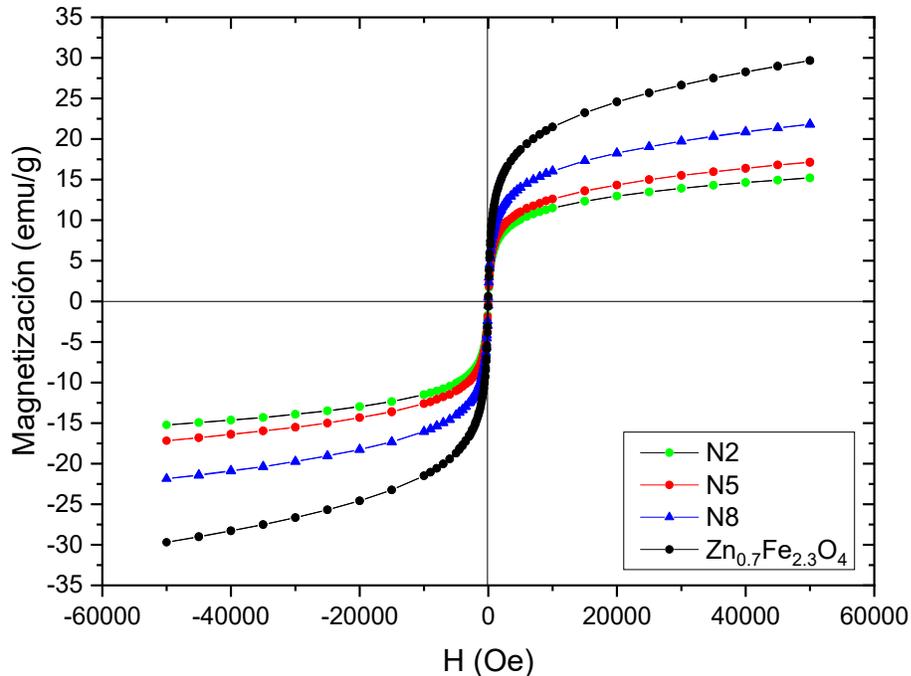


Figura 43. Ciclos de histéresis SQUID de los compuestos $Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4$ y $Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4 @ rGO$ ($rGO:Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4$ N1 = 1:0.3, N4 = 1:0.5 y N7 = 1:0.7) a 50 kOe a temperatura ambiente (300 K).

La Figura 43 muestra comportamientos superparamagnéticos para la ferrita tipo espinela $Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4$ y sus nanocompositos N2, N5 y N8. Presenta una histéresis reducida al igual que con su H_c y M_r , teniendo un parecido a las curvas de histéresis de la Figura 42 que se encuentra cerca de saturar magnéticamente en 30 emu/g con $Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4$ y 15, 17.5 y 22.5 emu/g para los nanocompositos N2, N5 y N8, respectivamente. Esto indica que son partículas con un solo dominio magnético; debido al pequeño tamaño de ellas, característica de un material superparamagnético.

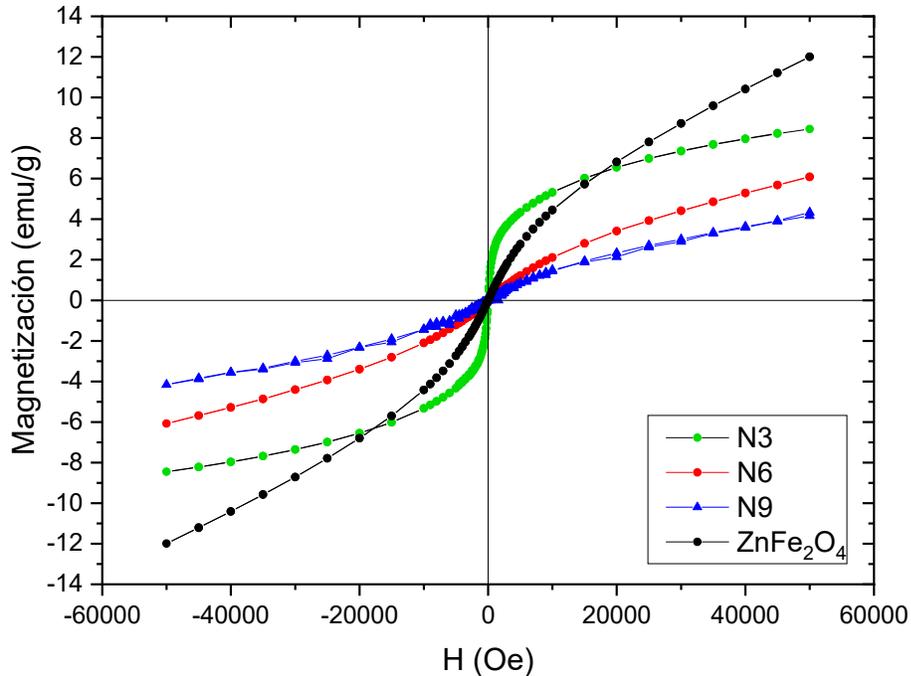


Figura 44. Ciclos de histéresis SQUID de los compuestos ZnFe₂O₄ y ZnFe₂O₄@rGO (rGO:ZnFe₂O₄ N3 = 1:0.3, N6 = 1:0.5 y N9 = 1:0.7) a 50 kOe a temperatura ambiente (300 K).

Lo que la Figura 44 muestra, es una forma del tipo superparamagnética en las curvas de la ferrita ZnFe₂O₄ y los nanocompositos N3, N6 y N9. Viendo a detalle, se puede inferir en que la ferrita, N6 y N9 conservan curvas más parecidas y totalmente superparamagnéticas en comparación con N3. Esto nos indica que N3 está más cerca de saturar magnéticamente a 50 kOe con 9 emu/g, en comparación a los otros compuestos. Alcanzándose a suponer a que debido a la distribución de sus cationes de Fe en las nanopartículas de ZnFe₂O₄ visto en la Figura 27 (MS), se pueden generar momentos magnéticos netos más fuertes, si es que se compara con los otros sujetos mencionados. ZnFe₂O₄ tiende a saturar a 12 emu/g, en cuanto a los nanocompositos N6 y N9 saturan en 6 y 4 emu/g.

Por lo tanto, si se comparan los ciclos de histéresis de los materiales sintetizados en este proyecto con lo reportado en la literatura, el hecho de que la M_s es de 32 emu/g a temperatura ambiente (300 K) era esperado, contrastando por ejemplo con Bárcena, C. y colaboradores que expone en una ferrita dopada con zinc, $Zn_{0.34}Fe_{2.66}O_4$, con una M_s de 54.1 emu/g [69], y Wan, J. y colaboradores publicó igualmente una ferrita dopada con zinc, $ZnFe_2O_4$, con una M_s de 34.41 emu/g [70]. Aunque, debido a que estos investigadores recubrieron sus nanopartículas de ferritas magnéticas en micelas poliméricas con recubrimiento hidrofílico (DSPE-PEG, PEG y TREG); se procede a recubrir a las nanopartículas magnéticas para evitar su aglomeración y con eso otorgar una mayor magnetización, inclusive llegando a la saturación, como debería ser un material ferromagnético. Sin embargo, en este proyecto una naturaleza superparamagnética para las ferritas y sus nanocompositos es lo ideal.

4.7. Curvas de magnetización Zero-Field Cooling (ZFC)

Prosiguiendo con más caracterizaciones magnéticas y sus resultados. Se realizó las pruebas de ZFC a las ferritas $Zn_xFe_{2-x}O_4$ ($x=0.3,0.7,1.0$) y a sus nanocompositos que fueron sintetizados en este proyecto.

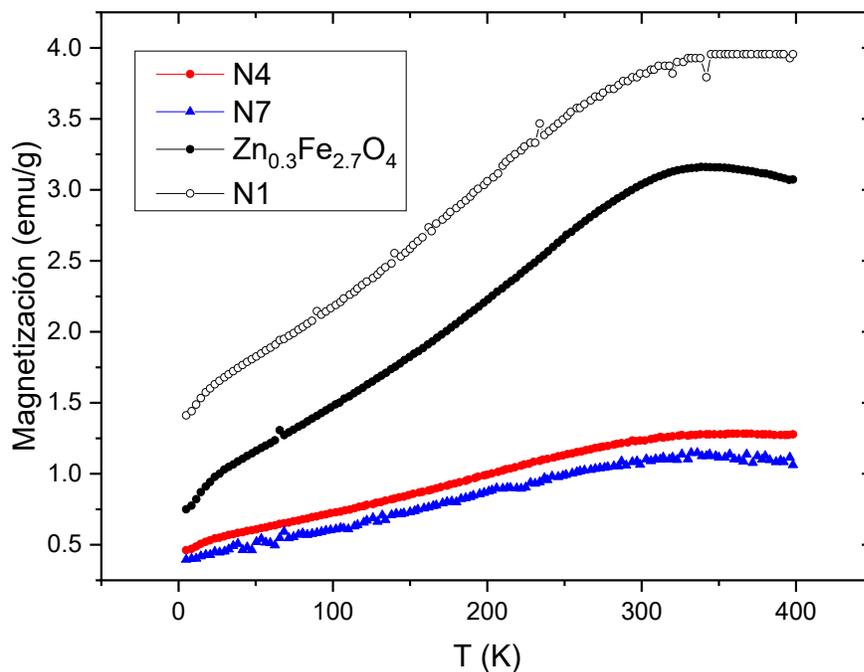


Figura 45. Curva ZFC de los compuestos $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ y $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4 @ rGO$ ($rGO:Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$, N1 = 1:0.3, N4 = 1:0.5 y N7 = 1:0.7).

Consiguientemente, se presenta en la Figura 45, la curva ZFC de $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ y sus nanocompositos N1, N4 y N7. En donde las curvas de dicha caracterización serán explicadas. ZFC, se obtuvo al enfriar la muestra (se enfrió desde una temperatura más alta que la temperatura de bloqueo; T_B) hasta una temperatura de 5 K sin estar en presencia de un campo magnético, en donde las

nanopartículas se comportan de forma superparamagnética; una M_s de 3.16 emu/g para $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$, 3.85 emu/g, 1.27 emu/g y 1.12 emu/g para N1, N4 y N7, respectivamente; el registro de estas lecturas se situó en una T_B de 327 K.

En donde las curvas de los compuestos mencionados manifestaron formas similares, teniendo un incremento en su magnetización presuntamente constante hasta llegar a su T_B , cambiando su aumento creciente a decreciente, aunque sólo un poco. Concluyendo que se considera que se tiene un comportamiento entre superparamagnético con ferromagnético.

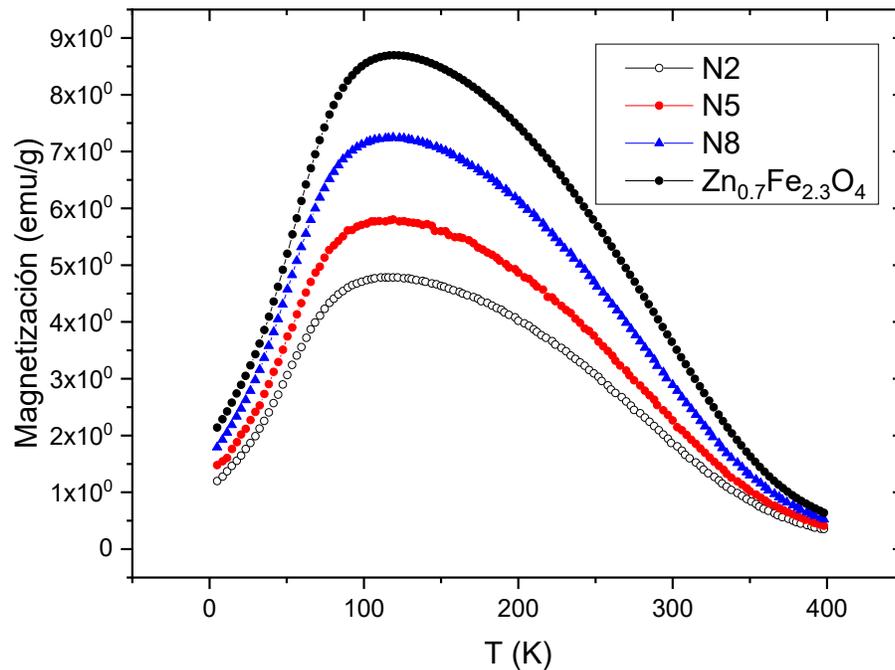


Figura 46. Curva ZFC de los compuestos $Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4$ y $Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4@rGO$ ($rGO:Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4$ N2 = 1:0.3, N5 = 1:0.5 y N8 = 1:0.7).

Para $Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4$ y sus nanocompositos (N2, N5 y N8) (Figura 46), se mantiene una pendiente creciente en su magnetización con características constantes, tanto como en la pendiente decreciente, que conserva una forma similar (con un avance ligeramente más largo). Otro aspecto a denotar, es el máximo presente en las 4 señales presentes de los materiales magnéticos caracterizados, presentándose en una temperatura de 115 K. La ferrita de $Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4$, muestra un máximo en su M_s de 8.5 emu/g. Existe la tendencia de una disminución en la magnetización, presente desde el nanocomposito con mayor contenido de ferrita (N8) con 7 emu/g, siguiéndole N5 con 5.5 emu/g y finalmente N2, el nanocomposito con menor contenido de ferrita, exhibiendo una magnetización de 4.5 emu/g.

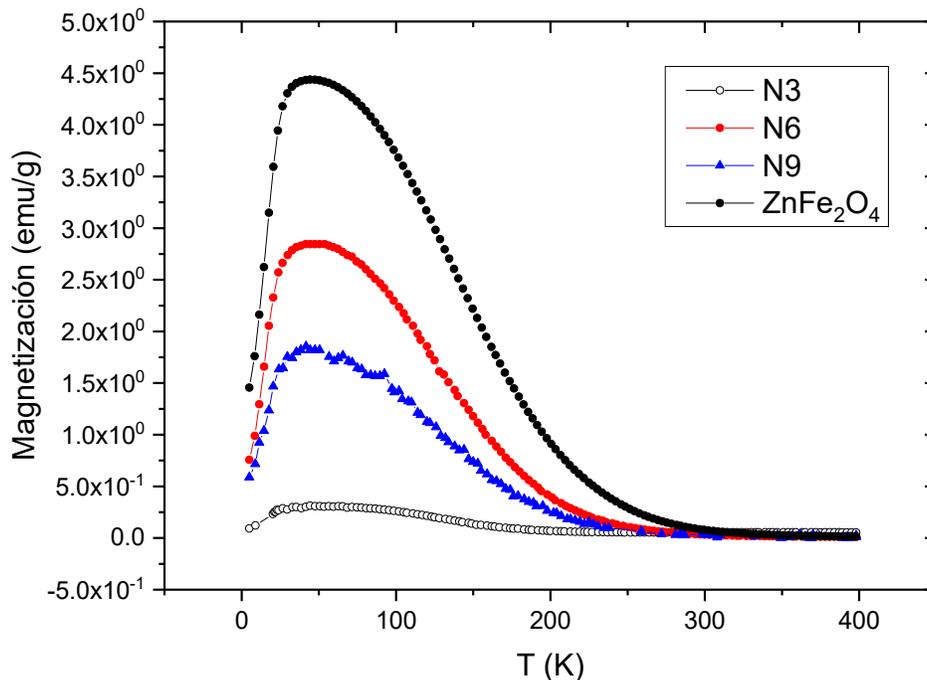


Figura 47. Curva ZFC de los compuestos $ZnFe_2O_4$ y $ZnFe_2O_4 @ rGO$ ($rGO:ZnFe_2O_4$; N3 = 1:0.3, N6 = 1:0.5 y N9 = 1:0.7).

En lo que respecta para la Figura 47, se detecta un T_B menor a 50 K (44 K en específico) lo cual corresponde al inicio de la transición del medio ferromagnético a superparamagnético. Se mira un comportamiento en las muestras caracterizadas ($ZnFe_2O_4$ y $ZnFe_2O_4 @ rGO$ ($rGO:ZnFe_2O_4$; $N1 = 1:0.3$, $N4 = 1:0.5$ y $N7 = 1:0.7$)) en donde la T_B se muestra consistente en los tres diferentes nanocompositos y ferrita; la magnetización muestra incrementarse conforme la cantidad de $ZnFe_2O_4$ en la relación $rGO: ZnFe_2O_4$ aumenta abruptamente hasta 2.75 emu/g con N6, 1.75 emu/g con N9 y 0.25 emu/g, en donde véase como en la gráfica las señales de magnetización tienden a disminuirse gradualmente y de forma no repentina hasta llegar la magnetización de dichos nanocomposito a cero. Por otro lado, la máxima magnetización existente en la ferrita $ZnFe_2O_4$ es de 4.5 emu/g, casi el doble de lo detectado en N6.

Se revela algo de oscilación en algunas curvas ZFC, siendo la razón que al exponer a la muestra a un campo magnético bajo habiendo temperaturas bajas, causa un desequilibrio termodinámico a la muestra (según la ley de Curie), además de no ser magnéticamente isotrópica, equilibrio se rompe debido a la energía de Zeeman (energía potencial de un cuerpo magnetizado dentro de un campo magnético externo aplicado) y la totalidad de lo anterior causa que la muestra regrese a su estado de equilibrio termodinámico a través de procesos de relajación.

Contraponiendo los resultados de esta investigación sobre el comportamiento magnético de las ferritas dopadas con zinc con lo descubierto por otros autores,

se exhiben comportamientos superparamagnéticos en las curvas ZFC de sus materiales en cuestión. Similar a los resultados presentados en la Figura 47, Cobos, M. A. y colaboradores presenta una T_B de 20 K [71], con curvas comparables con las de este proyecto en las caracterizaciones de sus muestras. Paralelamente, ReenaMary, A. P. y colaboradores, cuenta con curvas ZFC análogas a las de la Figura 45, donde la T_B es cercano a la temperatura ambiente (300 K) [72].

Capítulo 5

5. Conclusiones

- Empezando por DRX, se confirmaron que los planos cristalográficos obtenidos para los compuestos $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.3, 0.7, 1.0$) en DRX, concuerdan con una de las fichas técnicas de para la fase cristalina de la *espinela*, manifestando los mismos planos cristalinos en las 2θ correspondientes; (220), (311), (222), (400), (422), (511) y (440). Se calcularon tamaños de cristalitos que oscilan de entre los 8-15 nm. En el caso de los compuestos orgánicos, se exhibieron los planos cristalinos correspondientes en las muestras de GO y rGO; (001) y (100) en caso del GO, y (002) y (100) en caso del rGO. De igual manera, se cerciora la existencia de los planos cristalinos característicos que la literatura reporta. Añadiendo el cálculo de las distancias interplanares del GO y rGO (0.731 y 0.363 nm), así constatando su similitud. En cuanto a $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.3, 0.7, 1.0$) @ rGO, se comprueba que sus planos cristalinos son los idóneos,

debido a que se ven contrapuestos las señales características de $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.3, 0.7, 1.0$) con las del rGO.

- Prosiguiendo, la MS de $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.3, 0.7, 1.0$). $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ contiene doblete y un sexteto, significando el doblete los sitios tetraédricos que tienen Zn^{2+} y los sextetos atribuidos a un estado magnéticamente ordenado y a los sitios octaédricos donde se sitúan Fe^{3+} , dicho desempeño tiene su razón en la contradicción entre los momentos magnéticos del catión Fe^{3+} (dentro del sitio octaédrico) y los momentos magnéticos de los seis cationes Zn^{2+} colindantes de los sitios tetraédricos de alrededor. Consecutivamente, $Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4$ y $ZnFe_2O_4$, presentan ambos materiales un doblete, confirmando un comportamiento superparamagnético. En lo referido a $Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4$, se muestra con un poco de ruido dando apariencia de tener todavía un poco de los momentos magnéticos de los cationes de los *sitios B* contraponiéndose a los momentos magnéticos de los *sitios A*. Dirigiendo la atención a $ZnFe_2O_4$, también tiene un doblete, pero en este caso, no se presenta ruido.
- Con relación a los resultados del FTIR, fue de utilidad en la caracterización del GO y rGO. Se hallaron las bandas de absorción de los grupos funcionales oxigenados los grupos funcionales C-O, C-OH, C=C, C=O y OH, correspondiendo a 1057 cm^{-1} , 1181 cm^{-1} , 1376 cm^{-1} , 1573 cm^{-1} , 1723

cm^{-1} y 3325 cm^{-1} , que deben de normalmente tener sobre su superficie el GO y rGO. En lo que respecta del $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x=0.3, 0.7, 1.0$) en ellos se observó las bandas de absorción a 590 cm^{-1} del enlace Fe-O y a 550 cm^{-1} del enlace Zn-O, características de estos compuestos.

- En la espectroscopía RAMAN se muestran las bandas vibracionales de los compuestos GO y rGO. Mostrando la banda D en 1320 cm^{-1} , la banda G en 1590 cm^{-1} y la banda 2D en 2620 cm^{-1} . Se confirmó su veracidad calculando su I_D/I_G , resultando entrar dentro de lo esperado según la literatura.
- Las micrografías STEM de $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x=0.3, 0.7, 1.0$), confirman la existencia de nanopartículas con una morfología esferoidal y tamaños de partícula de entre 15 a 20 nm; teniendo en promedio tamaños de 20.8 nm para $\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2.7}\text{O}_4$, 15 nm para $\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_{2.3}\text{O}_4$ y 19.8 nm para ZnFe_2O_4 , con ello se detecta que las ferritas $\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_{2.3}\text{O}_4$ contienen nanopartículas de menor tamaño en comparación a las otras nanopartículas. Paralelo a ello, el SEM se utilizó para mirar la morfología del rGO, ilustrando la forma que toman las “*lajas*” de este material, dando un aspecto como de una “*flor*” o de “*hojuelas*”. A su vez, las micrografías de los nanocompositos de $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x=0.3, 0.7, 1.0$) @ rGO, otorgaron resultados fueron de bastante útiles, dado que permitía analizar profundamente la conducta que las nanopartículas $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x=0.3, 0.7, 1.0$) tuvieron frente a las estructuras

de rGO, visualizar su anclaje y su distribución sobre la superficie del mismo. Conociendo el estado de dichas nanopartículas, mostrando agregación en forma de clusters y confirmar la morfología y cristalinidad visibles, posterior al tratamiento por el método ultrasónico.

- Las curvas de magnetización de los ciclos de histéresis del SQUID dieron a conocer la naturaleza de las nanopartículas de $Zn_xFe_{3-x}O_4$ y sus nanocompositos $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.3, 0.7, 1.0$) @ rGO. Se midieron sus ciclos de histéresis a una temperatura de 300 K (temperatura ambiente), con un campo magnético de hasta 50 kOe, permitiendo analizar a estos nanocompositos cuando su momento magnético se casi detiene y alinea con el campo de 50 kOe, permitiendo ahora medir su H_c y M_r , a pesar de que en este estado se pierdan debido a su superparamagnetismo en el caso de las ferritas $Zn_xFe_{3-x}O_4$, $x=0.7, 1.0$, y sus nanocompositos. Contrario a lo anterior, las ferritas $Zn_xFe_{3-x}O_4$, $x=0.3$, y sus nanocompositos, alcanzan valores de M_s máxima de 30 emu/g para $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ y de 32.36 emu/g para el nanocomposito N1 cuando se mide a 300 K. Dichos resultados sugieren una mezcla de fases, superparamagnética – ferromagnética, hecho que fue confirmado, debido a que casi satura magnéticamente y a su MS, que corrobora lo discutido. A lo que respecta, este proyecto, sus valores de magnetización resultan ser menores que los reportados por la literatura. Sin embargo, la razón detrás de ello son los recubrimientos poliméricos en los que ponen a las

nanopartículas magnéticas, así adquiriendo una naturaleza ferromagnética. Cualidad que no tiene utilidad para este proyecto.

- Las curvas ZFC aportaron información sobre la T_B que resulta ser el punto donde la imantación inicia a reducir su imantación, de no retorno, determinando la naturaleza del nanocomposito de esta manera. Los $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.3, 0.7, 1.0$) @ rGO con T_B que rondan entre los 327 K, 115 K y 44 K para los 3 grupos de nanocompositos, Figura 45 – 47, siendo los grupos de nanocompositos y nanopartículas de las ferritas $Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4$ y $ZnFe_2O_4$, mostrando formas en sus curvas correspondientes a una naturaleza superparamagnética. Se logró comparar la veracidad con la literatura.

Bibliografía

1. Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Vander Elst, L., & Muller, R. N. *Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications*. *Chemical Reviews*, 110(4), 2574–2574. 2010.
2. Riehemann, K., Schneider, S. W., Luger, T. A., Godin, B., Ferrari, M., & Fuchs, H. Nanomedicine--challenge and perspectives. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 48(5), 872–897. 2009
3. Anu Mary Ealia, S., & Saravanakumar, M. P.. “A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application”. *IOP Conference Series. Materials Science and Engineering*, 263, 032019. 2017.
4. Jilani, A., Othman, M., Ansari, M., Hussain, S., Ismail, A., Khan, I. and Inamuddin, “Graphene and its derivatives: synthesis, modifications, and applications in wastewater treatment”. *Environmental Chemistry Letters*. vol. 16, no. 4, pp.1301-1323. 2018.
5. Anindya Nag, Arkadeep Mitra, Subhas Chandra Mukhopadhyay, “Graphene and its sensor-based applications: A review”, *Sensors and Actuators A: Physical*. vol 270, pp. 177-194. 2018.

6. Enyashin, A., & Ivanovskii, A., "Graphene allotropes". *Physica status solidi (b)*, vol. 8, pp. 1879–1883. 2011.
7. Munir Nayfe. "*Fundamentals and Applications of Nano Silicon in Plasmonics and Fullerenes || Nanocarbon*". , (), 287–309. 2008.
8. Kharissova, O. V., & Kharisov, B. I.. "*Graphenes, one of the hottest areas in the nanotechnology: Attention of chemists is needed*". *Open Inorganic Chemistry Journal*, 2(1), 39–49. 2008.
9. Yu, W., Sisi, L., Haiyan, Y., & Jie, L., "Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: a review". *RSC Advances*, vol. 10, no. 26, pp. 15328–15345. 2020.
10. Zhang, M., Liu, X., Huang, J., Wang, L., Shen, H., Luo, Y., Li, Z., Zhang, H., Deng, Z., & Zhang, Z., "Ultrasmall graphene oxide based T1 MRI contrast agent for in vitro and in vivo labeling of human mesenchymal stem cells". *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, vol. 14, no. 7, pp. 2475–2483. 2018.
11. Guex, L. G., Sacchi, B., Peuvot, K. F., Andersson, R. L., Pourrahimi, A. M., Ström, V., Farris, S., & Olsson, R. T., "Experimental review: chemical reduction of graphene oxide (GO) to reduced graphene oxide (rGO) by aqueous chemistry". *Nanoscale*, vol. 9, no. 27, pp. 9562–9571. 2017.
12. Smith, A. T., LaChance, A. M., Zeng, S., Liu, B., & Sun, L., "Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide

- and their nanocomposites". *Nano Materials Science*, vol. 1, no. 1, pp. 31–47. 2019.
13. Tarcan, Raluca & Todor-Boer, Otto & Petrovai, Ioan & Leordean, Cosmin & Astilean, Simion & Botiz, Ioan., "Reduced graphene oxide today". *Journal of Materials Chemistry C*. vol. 8, pp. 1198-1224. 2020.
 14. Oliveira, A. E. F., Braga, G. B., Tarley, C. R. T., & Pereira, A. C., "Thermally reduced graphene oxide: synthesis, studies and characterization". *Journal of Materials Science*, vol. 53, no. 17, pp. 12005–12015. 2018.
 15. Hidayah, N. M. S., Liu, W.-W., Lai, C.-W., Noriman, N. Z., Khe, C.-S., Hashim, U., & Lee, H. C., "Comparison on graphite, graphene oxide and reduced graphene oxide: Synthesis and characterization". *American Institute of Physics*. pp. 150002-1–150002-8. 2017.
 16. Tran, P. A., Zhang, L., & Webster, T. J.. "*Carbon nanofibers and carbon nanotubes in regenerative medicine*". *Advanced Drug Delivery Reviews*, 61(12), 1097–1114. 2009.
 17. Koike, E., & Kobayashi, T. . "Chemical and biological oxidative effects of carbon black nanoparticles". *Chemosphere*, 65(6), 946–951. 2006.
 18. Shaikh, S. F., Ubaidullah, M., Mane, R. S., & Al-Enizi, A. M.. "Types, Synthesis methods and applications of ferrites. In *Spinel Ferrite Nanostructures for Energy Storage Devices*". *Elsevier* (pp. 51–82). 2020.
 19. Cullity, B. D., & Graham, C. D. . *Introduction to magnetic materials* (2nd ed.). Wiley-IEEE Press. 2011.

20. Vijaykumar V. Jadhav, Shubhangi D. Shirsat, Umakant B. Tumberphale, Rajaram S. Mane. "*Chapter 3 - Properties of ferrites*". In *Micro and Nano Technologies, Spinel Ferrite Nanostructures for Energy Storage Devices*, Elsevier. 2020.
21. Dionne, G. F. "A review of ferrites for microwave applications". *Proceedings of the IEEE. Institute of Electrical and Electronics Engineers*, 63(5), 777–789. 1975.
22. Pullar, R. C. Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. *Progress in Materials Science*, 57(7), 1191–1334. 2012.
23. Treves, D. Magnetic studies of some orthoferrites. *The Physical Review*, 125(6), 1843–1853. 1962.
24. Bhalla, A. S., Guo, R., & Roy, R. (2000). The perovskite structure—a review of its role in ceramic science and technology. *Materials Research Innovations*, 4(1), 3–26. 2000.
25. Biagioni, C., & Pasero, M. The systematics of the spinel-type minerals: An overview. *The American Mineralogist*, 99(7), 1254–1264. 2014.
26. Spaldin, Nicola. *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*. 2010.
27. Jiles, D. C. *Introduction to magnetism and magnetic materials*, third edition (3rd ed.). Apple Academic Press. 2016.

28. Wright, W., Askeland, D. R., & Fulay, P. Essentials of materials science & engineering, SI edition. CENGAGE Learning Custom Publishing. 2013.
29. Jones, D. R. H., & Ashby, M. F. Engineering materials 1: An introduction to properties, applications and design (5th ed.). Butterworth-Heinemann. 2018.
30. Callister, W. D., Jr, & Rethwisch, D. G. Materials Science and Engineering: An Introduction. Wiley Global Education. 2018.
31. Krishnan, K. M. Fundamentals and applications of magnetic materials. Oxford University Press. 2020.
32. Watanabe, K., Jinnai, B., Fukami, S., Sato, H., & Ohno, H. Shape anisotropy revisited in single-digit nanometer magnetic tunnel junctions. Nature Communications, 9(1). 2018.
33. Liu, Y., Sellmyer, D. J., & Shindo, D. (Eds.). Handbook of advanced magnetic materials: Vol 1. Nanostructural effects. Vol 2. Characterization and simulation. Vol 3. Fabrication and processing. Vol 4. Properties and applications. Springer. 2016.
34. Fiorillo, F., Appino, C., & Pasquale, M. Hysteresis in Magnetic Materials. In The Science of Hysteresis (pp. 1–190). Elsevier. 2006.
35. Arora A. Optical and electric field control of magnetism. 2018.
36. Ozerov, Ruslan P. Physics for Chemists || Elements of Quantum Mechanics. , (), 423–496. 2007.

37. O'Handley, R. C. *Modern magnetic materials: Principles and applications*. Wiley-Interscience. 2008.
38. Pardo, A., Yáñez, S., Piñeiro, Y., Iglesias-Rey, R., Al-Modlej, A., Barbosa, S., Rivas, J., & Taboada, P., "Cubic Anisotropic Co- and Zn-Substituted Ferrite Nanoparticles as Multimodal Magnetic Agents". *ACS Applied Materials & Interfaces*. vol. 12, no. 8, pp. 9017–9031. 2020.
39. Chikazumi, S. *Physics of Ferromagnetism 2e*. Oxford University Press. 2009.
40. Sickafus, K. E., Wills, J. M., & Grimes, N. W., "Structure of Spinel". *Journal of the American Ceramic Society*. vol. 82, no. 12, pp. 3279–3292. 2004.
41. Gatard, Vivien. *Alkaline water electrolysis enhanced by radio frequency alternating magnetic field*. 2021.
42. Shokrollahi, H. *Contrast agents for MRI*. *Materials Science and Engineering: C*, 33(8), 4485–4497. 2013.
43. Jung, B. A., & Weigel, M. (2013). Spin echo magnetic resonance imaging. *Journal of Magnetic Resonance Imaging*, 37(4), 805–817
44. Romero, J. A., Rodriguez, G. G., & Anardo, E. (2020). A fast field-cycling MRI relaxometer for physical contrasts design and pre-clinical studies in small animals. *Journal of Magnetic Resonance (San Diego, Calif.: 1997)*, 311(106682), 106682.

45. Romero, L. J., “Desarrollo de instrumentación de Resonancia Magnética Nuclear con Ciclado Rápido de Campo magnético para imágenes y relaxometría localizada”. *Universidad Nacional de Córdoba*. 2018.
46. Van der Meulen, P., Groen, J. P., Tinus, A. M. C., & Bruntink, G., “Fast Field Echo imaging: An overview and contrast calculations”. *Magnetic Resonance Imaging*. vol. 6, no. 4, pp. 355–368. 1988.
47. Geraldès, C. F. G. C., & Laurent, S., “Classification and basic properties of contrast agents for magnetic resonance imaging”. *Contrast Media & Molecular Imaging*. vol. 4, no. 1, pp. 1–23. 2009.
48. Ibrahim Sharifi; H. Shokrollahi; Mohammad Mahdi Doroodmand; R. Safi. Magnetic and structural studies on CoFe₂O₄ nanoparticles synthesized by co-precipitation, normal micelles and reverse micelles methods. , 324(10), 1854–1861. 2012.
49. Cao, N., & Zhang, Y., “Study of Reduced Graphene Oxide Preparation by Hummers’ Method and Related Characterization”. *Journal of Nanomaterials*. vol. 2015, pp. 1–5. 2015.
50. Alam, S. N., Sharma, N., & Kumar, L., “Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO)*”. *Graphene*, vol. 6, no. 1, pp. 1–18. 2017.
51. Ahmed, M. A., Ahmed, M. A., & Mohamed, A. A. Facile adsorptive removal of dyes and heavy metals from wastewaters using magnetic

- nanocomposite of zinc ferrite@reduced graphene oxide. *Inorganic Chemistry Communications*, 144(109912), 109912. 2022.
52. Alazmi, A., Singaravelu, V., Batra, Nitin M., Smajic, J., Alyami, M., Khashab, N. M., & Costa, P. M. F. J., "Cobalt ferrite supported on reduced graphene oxide as a T2 contrast agent for magnetic resonance imaging". *RSC Advances*. vol. 9, no. 11, pp. 6299–6309. 2019.
53. Das, A., Yadav, N., Manchala, S., Bungla, M., & Ganguli, A. K.. Mechanistic investigations of growth of anisotropic nanostructures in reverse micelles. *ACS Omega*, 6(2), 1007–1029. 2021.
54. Stobinski, L., Lesiak, B., Malolepszy, A., Mazurkiewicz, M., Mierzwa, B., Zemek, J., Jiricek, P., & Bieloshapka, I. 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. 2014.
55. Naik, P.P.; Tangsali, R.B.; Meena, S.S.; Bhatt, Pramod; Sonaye, B.; Sugur, S. Gamma radiation roused lattice contraction effects investigated by Mössbauer spectroscopy in nanoparticle Mn–Zn ferrite. *Radiation Physics and Chemistry*, 102(), 147–152. 2014.
56. Tang, H., Du, Y.-W., Qiu, Z.-Q., & Walker, J. C.. Mössbauer investigation of zinc ferrite particles. *Journal of Applied Physics*, 63(8), 4105–4107. 1988.
57. Choi, E. J., Ahn, Y., & Song, K.-C.. Mössbauer study in zinc ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 301(1), 2006.

58. Mahmoud, Mohamed; Hassan, Azza Mohamed; Ahmed, Mamdouh Abdel aal; Zhu, Kaixin; Ganeshraja, Ayyakannu Sundaram; Wang, Junhu. Mössbauer and magnetic studies of nanocrystalline zinc ferrites synthesized by microwave combustion method. *Hyperfine Interactions*, 237(1), 17–. 2016.
59. Rameshbabu, R., Ramesh, R., Kanagesan, S., Karthigeyan, A., & Ponnusamy, S. Synthesis and study of structural, morphological and magnetic properties of ZnFe₂O₄ nanoparticles. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 27(6), 1499–1502. 2014.
60. Habte, A. T. ; Ayele, D. W. Synthesis and Characterization of Reduced Graphene Oxide (rGO) Started from Graphene Oxide (GO) Using the Tour Method with Different Parameters. *Advances in Materials Science and Engineering*, 1–9. 2019.
61. Konios, D., Stylianakis, M. M., Stratakis, E., & Kymakis, E. Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 430, 108–112. 2014.
62. Minitha, C. R., & Rajendrakumar, R. T.. Synthesis and characterization of reduced graphene oxide. *Advanced Materials Research*, 678, 56–60. 2013.
63. Mayekar, J., Dhar, V., & Radha, S.. Synthesis, characterization and magnetic study of zinc ferrite nanoparticles. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 5(5). 2016.

64. Mohamed A. Gabal, Dina F. Katowah, Mahmoud A. Hussein, A. A. Al-Juaid, Ayman Awad, A. M. Abdel-Daiem, Abdu Saeed, Mahmoud M. Hessien, and Abdullah M. Asiri. Structural and Magnetoelectrical Properties of MFe_2O_4 ($M = Co, Ni, Cu, Mg, \text{ and } Zn$) Ferrosinels Synthesized via an Egg-White Biotemplate. *ACS Omega*, 6 (34), 22180-22187. 2021.
65. Santosh, D. S. K., Yadav, A. C., Tiwari, P. R., Singh, G., Rajput, P., & Kumar, M.. Synthesis and Characterization of Cobalt doped Zinc Ferrite for its Structural and Magnetic Properties. *Asian Journal of Chemistry*, 35(10), 2461–2467. 2023.
66. Anna Kołodziej; Elżbieta Długoń; Małgorzata Świątek; Magdalena Ziąbka; Emilia Dawiec; Maciej Gubernat; Marek Michalec; Aleksandra Weselucha-Birczyńska;. A RAMAN Spectroscopic Analysis of Polymer Membranes with Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide. *Journal of Composites Science*, (), -. 2021.
67. Seyed Ali Hosseini Moradi, Nader Ghobadi. The influence of RGO gain on $Co_{0.5}Mn_{0.3}Cu_{0.2}Fe_2O_4$ nano-composites' construction, morphology, and magnetic characteristics. 2022.
68. Wang, J., Deng, Q., Li, M., Jiang, K., Zhang, J., Hu, Z., & Chu, J.. Copper ferrites@reduced graphene oxide anode materials for advanced lithium storage applications. *Scientific Reports*, 7(1). 2017.

69. Bárcena, C., Sra, A. K., Chaubey, G. S., Khemtong, C., Liu, J. P., & Gao, J.. Zinc ferrite nanoparticles as MRI contrast agents. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 19, 2224. 2008.
70. Wan, J., Jiang, X., Li, H., & Chen, K.. Facile synthesis of zinc ferrite nanoparticles as non-lanthanide T1 MRI contrast agents. *Journal of Materials Chemistry*, 22(27), 13500. 2012.
71. ReenaMary, A. P., Divya, D., Jestin, M. G., Omari, I. A., & Anantharaman, M. R.. Effect of surfactant mediated inter-particle interactions on the magnetic properties of Manganese Zinc Ferrite ferrofluid. *IOP Conference Series. Materials Science and Engineering*, 1166(1), 012027. 2021.
72. Cobos, M. A., de la Presa, P., Llorente, I., García-Escorial, A., Hernando, A., & Jiménez, J. A.. Effect of preparation methods on magnetic properties of stoichiometric zinc ferrite. *Journal of Alloys and Compounds*, 849(156353), 156353. 2020.