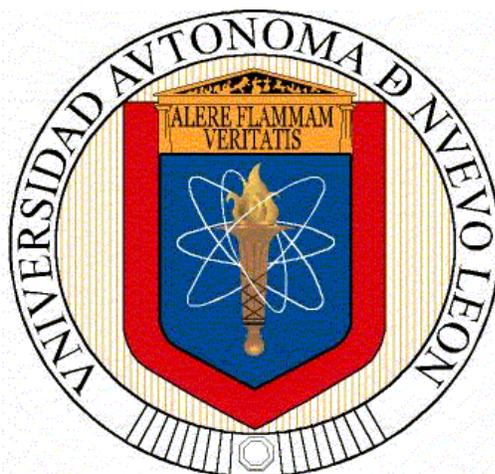


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y
MICROESTRUCTURA DE NANOCOMPÓSITOS
DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS Y ÓXIDO DE
GRAFENO REDUCIDO TÉRMICAMENTE**

POR

ADRIANA MAGDALENA HUÍZAR FÉLIX

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORADO EN INGENIERÍA DE MATERIALES**

MONTERREY, NUEVO LEÓN MARZO, 2014

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y
MICROESTRUCTURA DE NANOCOMPÓSITOS
DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS Y ÓXIDO DE
GRAFENO REDUCIDO TÉRMICAMENTE**

POR

ADRIANA MAGDALENA HUÍZAR FÉLIX

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORADO EN INGENIERÍA DE MATERIALES**

MONTERREY, NUEVO LEÓN MARZO, 2014

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERIA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis “ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y MICROESTRUCTURA DE NANOCOMPÓSITOS DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS Y ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO TÉRMICAMENTE”, realizada por el estudiante ADRIANA MAGDALENA HUIZAR FELIX matrícula 1500623, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctorado en Ingeniería de Materiales.

EL COMITE DE TESIS

Dra. Selene Sepúlveda Guzmán
Asesor

Dr. Rodolfo Cruz Silva
Asesor

Dr. Domingo I. García Gutiérrez
Revisor

Dr. Marco A. Garza Navarro
Revisor

Dra. Sagrario Martínez Montemayor
Revisor

Dr. Juan F. Luna Martínez
Revisor

Dr. Moises Hinojosa Rivera
Subdirector de Estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Marzo 2014

RESUMEN

En la presente investigación se llevó a cabo la preparación de nanocompuestos de nanopartículas monometálicas (Pt y Co) y bimetálicas (FePt, PtCo, PtNi y NiCo) con óxido de grafeno altamente reducido (HRGO), obtenidos mediante la reducción térmica de óxido de grafeno (GO). De esta manera, el GO mezclado con sales metálicas fue sometido a tratamiento térmico en atmósfera de N_2 para conseguir su reducción y la obtención simultánea de las nanopartículas con la correspondiente fase metálica. Mediante medidas de TGA/DTA fue posible conocer el comportamiento térmico del GO y de la mezcla GO/sales metálicas durante el proceso de reducción térmica, así mismo la presencia de grupos funcionales en las láminas de GO y HRGO se determinó mediante medidas de FTIR. Los resultados de DRX indicaron la fase cristalina esperada y grado de cristalinidad de las nanopartículas en cada nanocompuesto y del HRGO, aunado a esto el desorden estructural asociado con defectos puntuales en el HRGO se determinó mediante espectroscopia Raman y a través de SEM y TEM se confirmaron las características microestructurales de dichos materiales. El comportamiento magnético fue evaluado mediante la realización de medidas magnéticas con un amplio intervalo de campos magnéticos aplicados y diferentes temperaturas. De esta forma se encontró que las propiedades magnéticas del HRGO a temperatura ambiente pueden variar notablemente, además los materiales nanocompuestos presentan distintos fenómenos magnéticos en base a la composición, tamaño y distribución de las nanopartículas de cada material en particular. Por lo tanto, los resultados sugieren como una posible aplicación para este tipo de materiales nanocompuestos, la limpieza de aguas contaminadas con tetraciclina mediante remoción magnética, cuya factibilidad fue confirmada a través del estudio de la cinética de adsorción de tetraciclina sobre HRGO. Así entonces, en medio acuoso a pH neutro y básico se determinó cerca del 80 % de adsorción del contaminante en 30 min y un valor de adsorción máxima alrededor de 44 mg/g de tetraciclina sobre HRGO.

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Grafeno.....	2
1.2. Aplicaciones.....	5
1.3. Métodos de preparación de grafeno.....	5
1.4. Nanocompuestos de grafeno.....	6
1.5. Propiedades magnéticas del HRGO.....	7
1.6. Nanocompuestos de nanopartículas magnéticas con HRGO.....	10
1.6.1. Tipos de magnetismo.....	13
1.6.2. Interacciones magnéticas.....	15
1.7. Aplicación de los nanocompuestos magnéticos para separación magnética.....	17
1.7.1. Tetraciclina.....	18
1.8. Hipótesis.....	20
1.9. Objetivos.....	20
1.9.1 Objetivo general.....	20
1.9.2 Objetivos específicos.....	20
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	22
2.1. Preparación de óxido de grafeno.....	22
2.2. Preparación de óxido de grafeno altamente reducido (HRGO)....	23
2.3. Preparación <i>in-situ</i> de los nanocompuestos.....	23
2.4. Materiales y métodos.....	25
2.4.1. Análisis térmico (DTA/TGA).....	25
2.4.2. Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR).....	25
2.4.3. Difracción de Rayos-X (XRD).....	25
2.4.4. Espectroscopia RAMAN.....	26
2.4.5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	26
2.4.6. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	26
2.4.7. Medidas Magnéticas.....	27
3. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	28
3.1. Obtención del óxido de grafeno altamente reducido.....	28
3.2. Obtención y caracterización estructural de los nanocompuestos de HRGO con nanopartículas magnéticas.....	38
3.2.1. Nanocompuestos de nanopartículas monometálicas con HRGO.....	38

3.2.2. Nanocompósitos de nanopartículas bimetálicas con HRGO.....	51
3.3. Propiedades magnéticas de nanocompósitos de nanopartículas monometálicas y bimetálicas con HRGO.....	72
3.3.1. Propiedades magnéticas del HRGO.....	72
3.3.2. Propiedades magnéticas del HRGO con nanopartículas monometálicas y bimetálicas.....	79
3.4. Estudios de adsorción del HRGO para la limpieza de aguas contaminadas con tetraciclina	93
4. CONCLUSIONES.....	104
5. BIBLIOGRAFIA.....	107
LISTA DE TABLAS.....	v
LISTA DE FIGURAS.....	vi
NOMENCLATURA.....	x
APENDICES.....	119
APENDICE A – Preparación <i>ex-situ</i> de nanocompósitos de HRGO.....	120
APENDICE B – Nanocompósitos de nanopartículas de α -Fe ₂ O ₃ y NiO con HRGO.....	123
APENDICE C – Propiedades magnéticas de los nanocompósitos de nanopartículas de hematita y magnetita con HRGO.....	130

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
I.	Condiciones de preparación <i>in-situ</i> de los nanocompósitos.....	24
II.	Distancia interlaminar de las muestras de GO, HRGO y grafito, calculadas mediante la ley de Bragg.....	32
III.	Características estructurales de las fases monometálicas obtenidas....	42
IV.	Potenciales estándar de reducción a 25 °C.....	42
V.	Relación entre las bandas D y G de los espectros Raman para los nanocompósitos de nanopartículas monometálicas con HRGO.....	44
VI.	Nanocompósitos de nanopartículas bimetálicas con HRGO.....	52
VII.	Características estructurales de las fases bimetálicas obtenidas.....	56
VIII.	Relación entre las bandas D y G de los espectros Raman para los nanocompósitos de nanopartículas bimetálicas con HRGO.....	59
IX.	Parámetros del modelo cinético de pseudo-segundo orden obtenidos a partir del ajuste de la cinética de adsorción de tetraciclina en HRGO	97
X.	Datos de adsorción de tetraciclina variando la cantidad de adsorbente HRGO en medio neutro (pH=7).....	99
XI.	Datos de adsorción de tetraciclina variando la cantidad de adsorbente HRGO en medio ácido (pH=4).....	100
XII.	Datos de adsorción de tetraciclina variando la cantidad de adsorbente HRGO en medio básico (pH=10).....	101
XIII.	Constantes de las isothermas de Langmuir y Freundlich, obtenidas a partir del ajuste de los datos de adsorción de tetraciclina sobre HRGO a 300K y diferentes valores de pH.....	102

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Estructura del grafeno en el espacio real.....	4
2. Diagrama de los principales métodos de síntesis de grafeno.....	6
3. Estructura química de la tetraciclina.....	18
4. Termogramas correspondientes a las muestras de GO y HRGO.....	29
5. Espectros de infrarrojo correspondientes a las muestras de HRGO y GO.....	30
6. Ilustración de la estructura química de una lámina de óxido de grafeno.....	31
7. Ilustración de la estructura química de una lámina de óxido de grafeno reducido.....	31
8. Difractogramas correspondientes a las muestras de GO, HRGO y grafito.....	33
9. Espectros Raman correspondientes a las muestras de GO y HRGO.....	35
10. Imágenes de HRGO y GO obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido.....	37
11. Imágenes de HRGO obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión.....	38
12. Termogramas obtenidos mediante análisis térmico diferencial para los precursores de GO con sales metálicas de Pt y Co.....	40
13. Difractogramas correspondientes a los nanocompuestos de nanopartículas de Pt y Co con HRGO.....	41
14. Espectros Raman correspondientes a los nanocompuestos de nanopartículas de Pt y Co con HRGO.....	43
15. Micrografías electrónicas de barrido de los nanocompuestos de nanopartículas de platino con HRGO.....	45

16. Micrografías electrónicas de barrido de los nanocompuestos de nanopartículas de cobalto con HRGO.....	46
17. Micrografías electrónicas de transmisión de los nanocompuestos de nanopartículas de Pt con HRGO.....	47
18. Micrografías electrónicas de transmisión de los nanocompuestos de nanopartículas de Co con HRGO.....	48
19. Termogramas obtenidos mediante análisis térmico diferencial para los precursores de GO con sales metálicas de Pt y Ni, Fe y Pt, Ni y Co, Pt y Co.....	53
20. Difractogramas correspondientes a los nanocompuestos de nanopartículas de Pt y Co con HRGO.....	56
21. Espectros Raman correspondientes a los nanocompuestos de nanopartículas de FePt, PtNi, NiCo y PtCo con HRGO.....	58
22. Micrografías electrónicas de barrido del nanocompuesto de nanopartículas de PtNi con HRGO.....	60
23. Micrografías electrónicas de barrido del nanocompuesto de nanopartículas de FePt con HRGO.....	61
24. Micrografías electrónicas de barrido del nanocompuesto de nanopartículas de PtCo con HRGO.....	62
25. Micrografías electrónicas de barrido del nanocompuesto de nanopartículas de NiCo con HRGO.....	63
26. Micrografías electrónicas de transmisión de los nanocompuestos de nanopartículas de PtNi con HRGO.....	64
27. Micrografías electrónicas de transmisión de los nanocompuestos de nanopartículas de FePt con HRGO.....	66
28. Micrografías electrónicas de transmisión de los nanocompuestos de nanopartículas de PtCo con HRGO.....	68
29. Micrografías electrónicas de transmisión de los nanocompuestos de nanopartículas de NiCo con HRGO.....	70
30. Comportamiento magnético del HRGO a las temperaturas de	

2 K, 10 K y 30 K.....	74
31. Ajuste de los datos de imanación del HRGO mediante la función de Brillouin para diferentes valores de J.....	75
32. Medidas de imanación del HRGO en función de la temperatura para un campo externo aplicado de 800 kA/m.....	75
33. Ciclos de histéresis obtenidos a temperatura ambiente para tres muestras de HRGO.....	78
34. Comportamiento magnético del nanocompósito de nanopartículas de Co con HRGO.....	80
35. Comportamiento magnético del nanocompósito de nanopartículas de FePt con HRGO.....	81
36. Comportamiento magnético del nanocompósito de nanopartículas de PtCo con HRGO.....	82
37. Comportamiento magnético del nanocompósito de nanopartículas de NiCo con HRGO.....	84
38. Comparación de los ciclos de histéresis obtenidos a temperatura ambiente y campos bajos para los nanocompósitos de nanopartículas de NiCo y Co con HRGO.....	85
39. Comportamiento magnético del nanocompósito de nanopartículas de PtNi con HRGO.....	87
40. Comparación de los ciclos de histéresis obtenidos a las temperaturas de 300 K, 150 K y 5 K, para los nanocompósitos de nanopartículas de PtCo y PtNi con HRGO.....	88
41. Ciclos de histéresis obtenidos a temperatura ambiente y campos bajos para los nanocompósitos de nanopartículas de PtNi, FePt, PtCo y NiCo con HRGO.....	89
42. Curva BET de adsorción-desorción de N ₂ para la muestra de HRGO.....	94
43. Cinética de adsorción de tetraciclina en HRGO en medio neutro.....	96
44. Cinética de adsorción de tetraciclina en HRGO en medio ácido.....	96

45. Cinética de adsorción de tetraciclina en HRGO en medio básico.....	97
46. Efecto del pH en la adsorción de tetraciclina en HRGO.....	98
47. Isotermas de adsorción de tetraciclina en HRGO en medio neutro.....	100
48. Isotermas de adsorción de tetraciclina en HRGO en medio ácido.....	100
49. Isotermas de adsorción de tetraciclina en HRGO en medio básico.....	101

NOMENCLATURA

A	Ampere
\bar{a}_1, \bar{a}_2	Vectores unitarios en el espacio real
B	Densidad de flujo magnético (<i>magnetismo</i>)
B	Anchura de la mitad del pico máximo de difracción (<i>difracción de rayos-X</i>)
BET	Método Brunauer–Emmett–Teller
C _e	Concentración de adsorbato en la solución en <i>bulk</i>
CFRGO	Nanocompósitos de nanopartículas de CoFe ₂ O ₄ con HRGO
CNRGO	Nanocompósitos de nanopartículas de NiCo con HRGO
CRGO	Nanocompósitos de nanopartículas de Co con HRGO
D	Tamaño promedio de partícula
d ₀₀₂	Distancia interplanar
D ₀₀₂	Espesor de la estructura cristalina del HRGO
DI	Agua desionizada
DOS	Densidad de estados
DRX	Difracción de rayos-X
DTA*	Análisis térmico diferencial
EPR*	Resonancia paramagnética electrónica
FC*	Enfriamiento con campo magnético (<i>Field Cooling</i>)
FNRGO	Nanocompósitos de nanopartículas de FeNi ₂ O ₄ con HRGO
FPRGO	Nanocompósitos de nanopartículas de FePt con HRGO
FTIR*	Espectrometría infrarroja con transformada de Fourier
g	Factor giromagnético
GO*	Óxido de grafeno
H	Campo magnético
HPOG*	Grafito pirolítico altamente orientado
HRGO*	Óxido de grafeno altamente reducido
HRTEM*	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
J	Número de momento angular
JCPDS*	Comité conjunto de estándares de difracción en polvo

* Por sus siglas en inglés

k_2	Constante de velocidad de pseudo - segundo orden
K_B	Constante de Boltzman
K_F	Constante de Freundlich
K_L	Energía de adsorción
M	Imanación
μ_B	Magnetón de Bohr
OM	Óxidos metálicos
M_r	Imanación remanente
M_s	Imanación de saturación
MT	Metales de transición
N	Número de espines
n	Factor de heterogeneidad
N_{GP}	Número de láminas de grafeno
NMR*	Resonancia magnética nuclear
PCRGO	Nanocompósitos de nanopartículas de PtCo con HRGO
Pdf*	Ficha de difracción en polvo (<i>Powder diffraction file</i>)
PNRGO	Nanocompósitos de nanopartículas de PtNi con HRGO
PRGO	Nanocompósitos de nanopartículas de Pt con HRGO
q_e	Cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio
Q_{max}	Capacidad de adsorción máxima
q_t	Cantidad de soluto adsorbido en el tiempo t
RGO*	Óxido de grafeno reducido
RKKY	Interacción Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida
SAED*	Área seleccionada de difracción de electrones
SEM*	Microscopía electrónica de barrido
SQUID*	Dispositivo superconductor de interferencia cuántica
T	Tesla
T_b	Temperatura de bloqueo
T_c	Temperatura de Curie
TEM*	Microscopía electrónica de transmisión
T_g	Temperatura de transición magnética
TGA*	Análisis termogravimétrico

* Por sus siglas en inglés

T_{irr}	Temperatura de irreversibilidad
T_{max}	Temperatura máxima
TPa	Terapasca
Uv - Vis	Ultravioleta - Visible
VSM*	Magnetómetro de muestra vibrante
χ_m	Susceptibilidad másica
ZFC*	Enfriamiento a campo magnético cero (<i>zero field cooling</i>)
θ	Ángulo de difracción
λ	Longitud de onda
μ	Momento magnético
μ_0	Permeabilidad magnética del vacío
$\mu_0 H_c$	Campo coercitivo

* Por sus siglas en inglés

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

El carbono es un elemento químico ampliamente estudiado^[1], esto ha permitido que la investigación científica se involucre en la comprensión de sus distintas formas alotrópicas, así como en la generación de nuevos materiales híbridos a base de carbono. En los años setenta se estudiaban los compuestos de intercalación de grafito, posteriormente en los años ochenta Harold Kroto, Smalley y Curl descubrieron el fullereno^[2] mediante estudios por espectroscopia, consecutivamente en los noventa se descubrieron los nanotubos de carbono^[3] y finalmente a principios del presente siglo se descubrió el grafeno^[4]. A diferencia de las formas de carbono mencionadas, el grafeno destaca por sus propiedades^[1] físicas y mecánicas, las cuales han puesto de manifiesto interesantes relaciones entre ciencia de materiales y otras disciplinas. Así mismo, las características únicas de este material pueden dar lugar al desarrollo de nuevas aplicaciones y dispositivos. Aunado a esto, la producción de grafeno a gran escala es un paso decisivo para el avance tecnológico. La mayoría de los métodos químicos sintéticos que se han propuesto para la producción de grafeno a partir de grafito producen defectos estructurales que causan detrimento en las propiedades eléctricas del grafeno^[5], por lo que es imprescindible encontrar métodos sencillos, baratos y eficientes para su producción industrial. Igualmente se mantiene la búsqueda de mejores métodos de síntesis para la obtención de nanocompuestos de grafeno, debido al interés en los materiales híbridos que tienen la posibilidad de presentar propiedades físicas superiores a las de sus constituyentes. En los últimos cinco años, las publicaciones relacionadas con el grafeno se han

incrementado considerablemente^[6], es posible encontrar trabajos sobre nanocompósitos de grafeno en diferentes áreas de investigación. Algunos trabajos relacionados con nanocompósitos poliméricos en los que el grafeno mejora las propiedades mecánicas del polímero^[7], otros sobre nanocompósitos de grafeno con nanopartículas de óxidos metálicos para aplicaciones electrocatalíticas^[8], así como materiales nanocompósitos de grafeno con nanopartículas magnéticas para aplicaciones en remediación ambiental. Respecto al tipo de nanocompósitos con nanopartículas magnéticas, los estudios se orientan principalmente en nanopartículas de magnetita^{[9],[10],[11],[12]}, y solo algunos trabajos de grafeno con nanopartículas metálicas^{[13],[14]}. Por lo tanto, en la presente investigación se pretende realizar el estudio de la microestructura y las propiedades magnéticas de nanocompósitos de grafeno con nanopartículas monometálicas y bimetálicas, obtenidos mediante el método de reducción térmica de óxido de grafeno. Además, se lleva a cabo el análisis de la cinética de adsorción de este tipo de materiales para el uso en aplicaciones relacionadas con la purificación de agua contaminada con tetraciclina por remoción magnética.

1. 1. Grafeno

El termino grafeno se usó por primera vez en 1987 para describir láminas singulares de grafito, usadas como constituyentes de los compuestos de intercalación del grafito^[1]. En principio, no se podían producir moléculas o láminas mayores de grafeno, de modo que se pudieran considerar verdaderos cristales moleculares aislados. De esta forma, el avance en la tecnología del grafeno ocurrió en el 2004, cuando Andre Geim y Kosntantyn Novoselov lograron extraer del grafito láminas con espesor de un solo átomo mediante exfoliación micromecánica.^[4] El grafeno es el cristal bidimensional más delgado de la naturaleza. La existencia de un cristal bidimensional es un tanto contradictoria: excepto a temperatura de 0 K, los materiales no se encuentran en un estado de perfecto equilibrio; además, las fluctuaciones térmicas en una y

dos dimensiones son suficientemente importantes como para definir con rigor el orden cristalino a largas distancias. Todo cristal bidimensional presenta defectos, y los más frecuentes son pares de dislocaciones. El grafeno destaca por poseer pocos defectos, una rigidez excepcional y la posibilidad de expandirse mucho más que cualquier otro material cristalino.^[1]

El grafeno se puede definir como una nanoestructura cristalina bidimensional (2D) con espesor equivalente al de un átomo, formada por átomos de carbono unidos mediante enlaces sp^2 y ordenados en una red en forma de panal, con una red triangular de dos átomos equivalentes por celda unitaria.^{[1],[15],[16]} Los átomos de carbono vecinos forman enlaces σ (Figura 1), generando una estructura hexagonal planar, por otro lado el orbital p_z formará un enlace π deslocalizado. Cada átomo de carbono tiene cuatro electrones, tres de ellos forman enlaces σ y uno de ellos forma un enlace π . Por consiguiente, la banda σ está totalmente llena, mientras que la banda tipo π está formada por la banda de valencia (π) y la banda de conducción (π^*), por lo que solo la mitad está llena. Cabe mencionar que la existencia de un enlace sigma, permite la estabilidad de la estructura hexagonal. En la Figura 1 se indican los vectores unitarios del espacio real \bar{a}_1 y \bar{a}_2 , los cuales pueden escribirse como:

$$\bar{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{3}{2} \right) a, \quad \bar{a}_2 = \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{3}{2} \right)$$

en donde la distancia entre átomos de carbono es $a \approx 1.42 \text{ \AA}$ ^[17]. Así mismo, se ilustran los átomos de carbono de las diferentes subredes A y B.

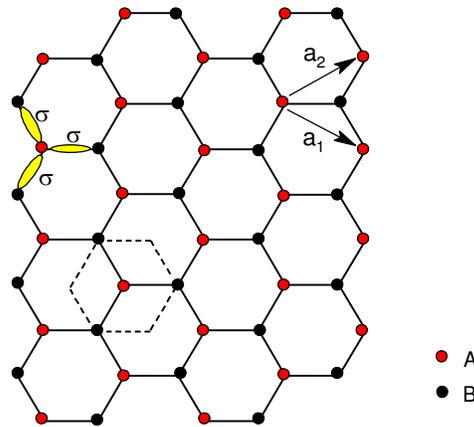


Figura 1. Estructura del grafeno en el espacio real. Se muestran los enlaces σ y los vectores de la red. Software Chem Draw.^[18]

Las características estructurales del grafeno le confieren propiedades inusuales, tales como una alta movilidad de portadores de carga^[19] ($> 20,000,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ en densidades electrónicas de $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$), valores de módulo de Young excepcionales (0.5 - 1 TPa) y elevadas constantes de elasticidad ($1 - 5 \text{ Nm}^{-1}$)^[20], así como áreas superficiales grandes cuyos valores experimentales se encuentran en el intervalo de 400 a $700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ^[21]. Por otro lado, a pesar de que el carbono no es un buen conductor de la electricidad por ser un elemento no metálico, el comportamiento eléctrico del grafeno es similar al de los metales^[1], además sus electrones se asemejan a fermiones de Dirac sin masa^[22] y es posible observar el efecto Hall cuántico a temperatura ambiente^[23].

Así mismo, las propiedades del grafeno estarán definidas en función de su dimensionalidad, de esta forma se pueden distinguir tres tipos de cristales 2D de grafeno, entre ellos están los monocapa, bicapa y aquellos que tienen de 3 a 10 capas^[23]. Aunado a esto, el tipo de cristal y sus propiedades dependerán directamente del método de síntesis usado para la obtención del grafeno.

1.2. Aplicaciones

En la práctica las aplicaciones del grafeno son numerosas y muchas de ellas están relacionadas con el sector industrial, lo que despierta el interés de toda la comunidad científica y tecnológica para encontrar aplicaciones en las que el grafeno pueda llegar a revolucionar la vida cotidiana. Estas aplicaciones incluyen la bioingeniería, remediación ambiental, spintrónica, ultrafiltración, celdas fotovoltaicas, optoelectrónica, almacenamiento de energía, industria textil, pinturas, sensores, películas conductoras transparentes, entre otras.^{[24],[25],[5],[7]}

1.3. Métodos de preparación de grafeno

Existen diferentes métodos de síntesis para obtener grafeno, tanto métodos físicos como métodos químicos. Actualmente las investigaciones se han centrado en la búsqueda de un método óptimo para la producción de grafeno a gran escala. En la *Figura 2* se presenta un diagrama con los principales métodos de síntesis usados para la obtención de grafeno, estos se pueden dividir en métodos tipo de *abajo hacia arriba (bottom up)*, que se basa en el crecimiento de la estructura de grafeno y *de arriba hacia abajo (top down)* que consiste en la obtención de grafeno a partir de grafito. Por consiguiente, los métodos de síntesis *bottom up* se pueden llevar a cabo por técnicas como crecimiento epitaxial y depósito químico de vapor. Mientras que los métodos *top down* se llevan a cabo partiendo de grafito como precursor, el cual puede ser exfoliado directamente por diferentes métodos o llevar a cabo la oxidación del grafito para posteriormente reducirlo química o térmicamente. Los métodos *top down* en general permiten además de la síntesis a gran escala, considerar la generación de nuevos materiales híbridos para combinar sus propiedades, dando lugar a los *nanocompuestos de grafeno*, los cuales se han estudiado en varios campos de investigación en busca de materiales con aplicaciones potenciales.

Específicamente la producción de grafeno puede clasificarse de la siguiente manera^[26]: exfoliación en seco (exfoliación micromecánica, unión anódica, ablación láser y fotoexfoliación), exfoliación en fase líquida (partiendo de grafito, óxido de grafito o grafito intercalado), crecimiento sobre carburo de silicio, crecimiento de metales por precipitación, depósito químico de vapor, irradiación molecular epitaxial, síntesis química y conversión de carbono amorfo u otras fuentes de carbono.

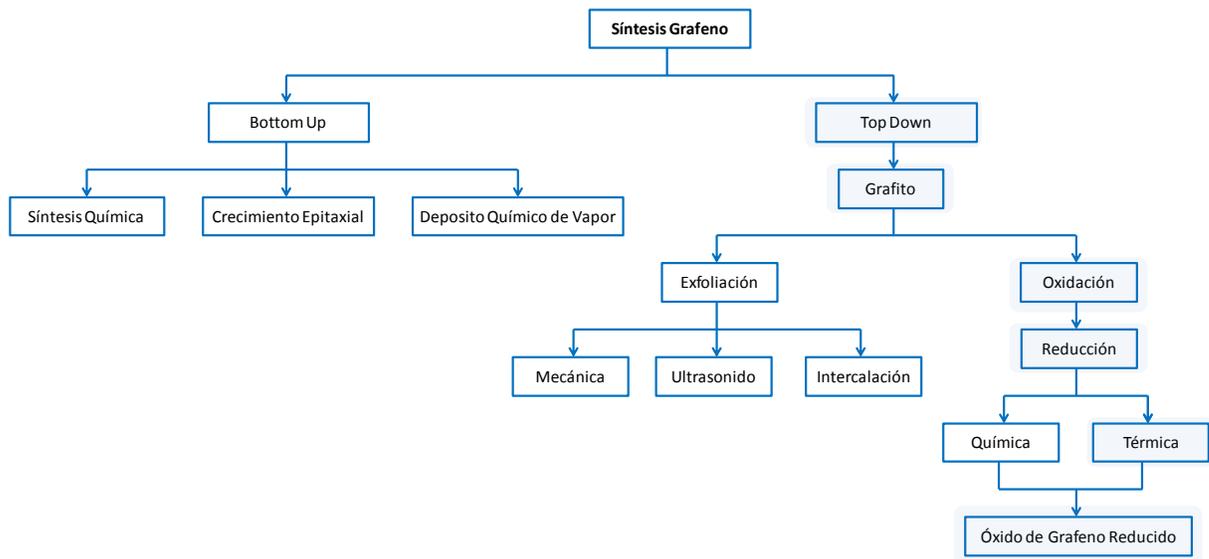


Figura 2. Diagrama de los principales métodos de síntesis de grafeno.

1.4. Nanocompuestos de grafeno

El estudio de los nanocompuestos de grafeno se divide en dos áreas, la primera relacionada con nanocompuestos poliméricos, en donde el grafeno es la carga de una matriz polimérica^[27]. La segunda, corresponde al uso del grafeno como matriz en el cual se depositan diferentes tipos de nanopartículas, consistiendo principalmente en nanopartículas de óxidos metálicos, monometales y materiales cerámicos^[28]. La interacción entre los dos componentes, es determinante para las propiedades y el desempeño del nanocompuesto.

Los métodos de síntesis para la obtención de nanocompuestos de grafeno se pueden clasificar en métodos *ex-situ* e *in-situ*. En el caso de los métodos *ex-situ* la síntesis de las nanopartículas se lleva a cabo de forma independiente, para después depositar dichas nanopartículas sobre el grafeno. En general, en este tipo de síntesis las nanopartículas se obtienen químicamente, luego se dispersan en óxido de grafeno (GO) y finalmente se lleva a cabo la reducción química del óxido de grafeno. Los métodos *in-situ* consisten en la preparación de las nanopartículas y el grafeno simultáneamente, en general se usan sales metálicas como precursores, las cuales se solubilizan en una solución acuosa de óxido de grafeno, para finalmente llevar a cabo una reducción química o térmica, en donde ambos componentes (GO y sales metálicas) se reducen. De esta manera se obtienen los nanocompuestos de óxido de grafeno altamente reducido (HRGO) con nanopartículas, tomando en cuenta que al material de grafeno obtenido a partir de la reducción de GO se le conoce como HRGO.

1.5. Propiedades magnéticas del HRGO

El magnetismo no es común para los elementos ligeros del bloque *p* pertenecientes al segundo periodo de la tabla periódica, a pesar del hecho de que el carbono es capaz de formar diversas y complejas estructuras moleculares. Por lo tanto, el campo del magnetismo basado en carbono siempre ha sido un área de investigación muy controversial, la cual ha sufrido de una pobre reproducibilidad de los resultados experimentales.^[29] El grafeno se mantiene dentro de las investigaciones en el área de magnetismo de materiales con estructuras a base de carbono, y aunque el grafeno ideal es no magnético, muchos de los materiales derivados y nanoestructuras, obtenidas en la práctica y aquellas sólo consideradas teóricamente muestran varios escenarios de magnetismo.^[29] Actualmente existe una gran controversia sobre el comportamiento magnético del grafeno obtenido a partir de diferentes métodos de síntesis. Recientemente, se han realizado varios estudios sobre la

presencia de impurezas en óxido de grafeno reducido (RGO), obtenido mediante la reducción de óxido de grafeno preparado químicamente mediante el método de Hummers^[76]. Panich y col.^[30] determinaron la presencia de iones Mn^{2+} en GO mediante las técnicas de resonancia paramagnética electrónica (EPR) y resonancia paramagnética nuclear (NMR), estos iones se incorporan en el GO durante el proceso de oxidación debido a que en el método de Hummers se utiliza permanganato de potasio. Cabe mencionar que de acuerdo al método experimental descrito, el GO no es lavado con HCl para eliminar los residuos de reacción. Además, encontraron que los iones Mn^{2+} no existen como una fase separada, pero forman complejos de transferencia de carga paramagnéticos con los planos del grafeno, lo cual contribuye a la relajación espín-red 1H y ^{13}C . Así mismo, mencionan que los iones Mn^{2+} probablemente están anclados a los planos de grafeno o a los átomos de hidrógeno de los grupos C-OH. De la misma forma, Paratala y col.^[31] realizaron un estudio a partir del cual demostraron la presencia de trazas de iones Mn^{2+} intercalados entre las láminas de grafeno obtenido a partir de la reducción química de GO mediante hidrato de hidracina. De estos reportes se puede deducir que los iones Mn^{2+} se incorporan en el GO en la reacción de oxidación con permanganato de potasio. Las medidas magnéticas revelaron que el grafito grado analítico presenta un comportamiento diamagnético, contrariamente en el caso del óxido de grafito y del óxido de grafeno, los cuales presentaron un comportamiento paramagnético, atribuyendo dicho comportamiento magnético a la presencia de Mn^{2+} . El RGO presentó un comportamiento ferromagnético a 30 K y superparamagnético a 300 K, lo cual también atribuyen a la presencia de manganeso, además el comportamiento magnético del RGO presenta un gran parecido con el comportamiento magnético de la husmanita (Mn_3O_4). Los estudios teóricos y experimentales muestran que los defectos en estructuras gráficas inducen un comportamiento magnético muy débil con valores de imanación de saturación del orden de 10^{-3} - 10^{-6} Am²/kg, relacionando nuevamente el origen del magnetismo con la presencia de manganeso, en los casos antes mencionados. Las medidas de EPR mostraron solo la presencia de

Mn^{+2} , mientras que las medidas Raman presentaron la presencia de Mn^{+3} a un desplazamiento Raman de 657 cm^{-1} , por lo tanto la ausencia de Mn^{+3} en los resultados de EPR lo atribuyen al hecho de que las medidas se realizaron a temperatura ambiente, a la cual los iones Mn^{+3} muestran tiempos de relajación muy cortos y requieren bajas temperaturas (77 K). Igualmente, J. Kaur y col.^[32] reportaron el comportamiento paramagnético del RGO obtenido mediante reducción química de GO con hidrato de hidracina, atribuyendo dicho comportamiento magnético únicamente a las características estructurales del grafeno.

Por otra parte, se han reportado estudios que señalan un comportamiento ferromagnético del RGO^{[33],[34]}, sin embargo, es conocido que la existencia del ferromagnetismo se debe a una interacción de intercambio de origen electrostático entre los momentos magnéticos localizados de los átomos vecinos o en el caso del magnetismo de electrones itinerantes a un intercambio de energía efectiva para los electrones desapareados. Además, solo algunas moléculas orgánicas con electrones π desapareados muestran ordenamiento magnético a temperaturas menores a 20 K, sin la presencia de iones metálicos. Así entonces, lo aceptable es que las estructuras a base de carbono presenten un comportamiento diamagnético, o en casos especiales un comportamiento paramagnético, por lo que en general las señales ferromagnéticas en este tipos de estructuras están relacionadas con la presencia de impurezas^[35]. El comportamiento diamagnético es observado en estructuras de carbono relativamente ordenado como el grafito pirolítico altamente orientado, por otro lado, si el desorden en la estructura de grafito aumenta la señal diamagnética observada a baja temperatura (< 20) disminuye y se vuelve paramagnética^[35]. En contraste, Y. Wang y col.^[33] reportaron el comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente del RGO obtenido a partir de la reducción química de GO mediante hidrato de hidracina y posteriormente tratado térmicamente a 400, 600 y 800 °C. En dicho estudio indicaron la realización de una síntesis limpia para evitar la presencia de impurezas ferromagnéticas, además señalaron que el comportamiento ferromagnético es una propiedad intrínseca estructural de los

materiales de grafeno. Sin embargo en el estudio mencionado no realizaron una caracterización estructural exhaustiva, ni medidas complementarias de EPR, RMN, o Raman, para descartar la presencia de impurezas, lo cual es primordial de acuerdo con los trabajos antes mencionados. Por otro lado, *Ramakrishna y col.*^[34] presentaron el comportamiento magnético de grafeno obtenido mediante diferentes métodos de síntesis: exfoliación térmica de óxido de grafito, evaporación de arco de grafito en hidrógeno, conversión de nanodiamante y óxido de grafeno reducido químicamente con hidrato de hidracina. De esta manera, determinaron la presencia de características ferromagnéticas y antiferromagnéticas en todos los casos. Mediante un análisis de EPR para un intervalo de temperaturas de 2.5 K a 300 K determinaron la ausencia de impurezas de metales de transición, sin embargo, no incluyeron el RGO en dicho análisis. Finalmente, M. Sepioni y col.^[36] reportaron el comportamiento diamagnético de grafeno obtenido mediante exfoliación directa de grafito (HPOG) usando diferentes solventes. Así mismo, en base a los análisis realizados para determinar la presencia de impurezas, mencionan su desacuerdo con las publicaciones que señalan un comportamiento ferromagnético intrínseco de materiales de grafeno a temperatura ambiente.

1.6. Nanocompósitos de nanopartículas magnéticas con HRGO

En relación a la preparación de nanocompósitos de nanopartículas magnéticas con HRGO, la mayoría de los trabajos asociados se basan en la reducción *química* de GO, así como en la preparación de las nanopartículas de forma *ex-situ* mediante métodos de co-precipitación, además de enfocarse principalmente en el estudio de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4).^{[9],[10],[11],[12]} Recientemente, se han reportado dos estudios relacionados con la preparación *in-situ* de nanocompósitos de nanopartículas magnéticas con HRGO:

Z. Ji y col.^[13] prepararon nanocompósitos de Ni/RGO, de forma *in-situ* mediante reducción química de GO con hidrato de hidracina, calentando posteriormente la solución en presencia de la sal metálica, en condiciones de

reflujo a 100 °C por 3 h en atmósfera de N₂. De esta manera, obtuvieron nanocompósitos de nanopartículas de Ni con RGO de tamaños entre 2 – 4 nm y 80 – 160 nm. El nanocompósito Ni/RGO presentó un comportamiento ferromagnético, en donde el campo coercitivo y la imanación de saturación aumentan con el incremento en el tamaño de partícula.

Sahoo y col.^[14] utilizando un método muy similar al de Z. Ji, reportaron la preparación y el comportamiento magnético a temperatura ambiente de nanocompósitos de nanopartículas de Bi, Pt y PtNi con RGO. Los nanocompósitos de *nanoclusters* de PtNi con RGO de tamaños entre 30 y 80 nm presentaron un comportamiento superparamagnético mientras que el nanocompósito de Pt/HRGO exhibió un comportamiento diamagnético.

Por lo anterior, en la presente investigación se pretende realizar la preparación *in-situ* de nanocompósitos de nanopartículas monometálicas y bimetálicas de Pt, Fe, Co y Ni con HRGO, mediante la *reducción térmica* de GO. Así mismo, determinar las propiedades estructurales y magnéticas de dichos nanocompósitos, las cuales no han sido estudiadas para el caso de la síntesis mediante *reducción térmica* de GO.

Los nanocompósitos de nanopartículas magnéticas con HRGO son de interés en un amplio rango de disciplinas relacionadas con remediación ambiental, fluidos magnéticos, espintrónica, catálisis, almacenamiento de datos, dispositivos electrónicos, entre otras^{[37],[38],[39],[40]}. Además es sobresaliente el estudio de las propiedades magnéticas de nanoestructuras y/o nanocompósitos debido a que cuando se reduce el tamaño de las partículas aumenta el desorden estructural y magnético en la superficie. La principal razón del cambio en las propiedades físicas y químicas al disminuir el tamaño de partícula es el incremento de la fracción de átomos superficiales, por lo tanto, la imanación (por átomo) y la anisotropía magnética puede ser mucho más grande que la de un espécimen en *bulk*^[41]. Así mismo, las propiedades magnéticas de las nanopartículas son determinadas por varios factores, estos incluyen la composición química, el tipo y el grado de defectos de la red cristalina, el tamaño de partícula y morfología, la interacción de la partícula con la matriz que

la rodea y las partículas vecinas.^[42] Además, en materiales magnéticos en *bulk*, las energías magnetostática y magnetocristalinas constituyen las principales fuentes de anisotropías. Sin embargo, a escala nanométrica otras fuentes de anisotropía son las que determinan el comportamiento magnético del sistema. La anisotropía *magnetocristalina* está relacionada con la simetría del cristal de la red, lo cual permite direcciones cristalográficas preferenciales del material para la orientación de la imanación. Igualmente, la *anisotropía magnetostática* o *anisotropía de forma* depende de la forma de la partícula y de la dirección de orientación de la imanación respecto a los ejes de simetría de la partícula. Cuando una partícula es sometida a estrés se tensará y la dirección de imanación puede ser acoplada al estado de estrés, en este caso se origina la *anisotropía de estrés*.

Finalmente, la *anisotropía de superficie* está asociada con la alteración de los orbitales electrónicos debido a los átomos superficiales que experimentan una menor simetría con respecto a los átomos en el interior de la partícula. La constante de anisotropía magnética incrementa significativamente con la disminución del tamaño de nanopartícula, especialmente para tamaños < 10 nm como es de esperarse si la anisotropía de superficie es predominante. Entonces, a partir de modelos simples es posible asumir que la anisotropía magnética en nanopartículas es proporcional a la contribución del volumen y el área superficial.^[41] En materiales nanocompuestos es importante considerar la presencia de los diversos tipos de anisotropía magnética, que son responsables de la contribución magnética de las nanopartículas y de la matriz, así como determinar el tipo de magnetismo relacionado con el comportamiento magnético, lo cual conlleva a la generación de un momento magnético resultante.

1.6.1. Tipos de magnetismo

Existen dos posibles orígenes atómicos del magnetismo, los cuales son los responsables de la imanación de las sustancias magnéticas: los momentos angulares orbitales y de espín de los electrones, que al estar en movimiento continuo experimentan distintas fuerzas ante un campo magnético aplicado.^[43] De esta manera, la aplicación de un campo magnético externo actúa siempre sobre los electrones considerados individualmente, esto da origen al fenómeno conocido como *diamagnetismo*, debido a que depende únicamente de la rotación de orbital de los electrones alrededor del núcleo. Este fenómeno es un fenómeno magnético débil, y como es conocido por la ley de Lenz^[44], la corriente inducida produce un flujo magnético, el cual se opone a cualquier cambio en el campo externo. La susceptibilidad magnética es negativa, y el orden de magnitud es usualmente de 10^{-5} . En el *paramagnetismo*, la imanación es proporcional al campo magnético y el orden de magnitud de la susceptibilidad es de 10^{-3} a 10^{-5} . En este caso el origen del magnetismo depende de la superposición del momento magnético orbital y de espín. A temperaturas finitas, los espines son agitados térmicamente y toman orientaciones aleatorias. Bajo la aplicación de un campo magnético, las orientaciones promedio de los espines cambian ligeramente produciendo una imanación inducida débil paralela al campo magnético aplicado. Además, la temperatura es inversamente proporcional a la temperatura absoluta, de acuerdo con la Ley de Curie-Weiss^[45].

El *antiferromagnetismo* es un fenómeno magnético débil el cual exhibe una pequeña susceptibilidad magnética positiva. La dependencia de temperatura de la susceptibilidad en este fenómeno es caracterizada por la temperatura de Neel, por debajo de la cual los espines se alínean antiparalelamente cancelándose unos con otros. De esta forma la tendencia a ser imanado por un campo externo es opuesta por una fuerte interacción negativa actuando entre los espines, y la susceptibilidad disminuye con la disminución de temperatura. Arriba de la temperatura de Neel el arreglo de los

espines es aleatorio y en ese caso la susceptibilidad disminuye con el incremento de temperatura. Un término propuesto por Neel^[46] es el *ferrimagnetismo* para describir el magnetismo de las ferritas. En este caso, los iones ocupan dos tipos de sitios de red A y B con espines en direcciones opuestas debido a la fuerte interacción negativa actuando entre los dos sistemas de espines sobre A y B. Por lo tanto, el número de iones magnéticos y la magnitud de los espines de los iones individuales son diferentes sobre los sitios A y B, tal que un arreglo ordenado de espines conlleva a una imanación resultante. Dado que una imanación se produce sin la acción de un campo magnético externo, se conoce como *imanación espontánea*. Conforme la temperatura incrementa, el arreglo de los espines es perturbado por la agitación térmica, la cual es acompañada por la disminución de la imanación espontánea. A la temperatura de Curie el arreglo de los espines será completamente aleatorio y la imanación espontánea desaparece. En este caso existen varios tipos de dependencia de temperatura de la imanación espontánea dependiendo de la intensidad relativa de las interacciones entre los sitios A-A, B-B y A-B. Arriba de la temperatura de Curie el material exhibe paramagnetismo y la susceptibilidad disminuye con el incremento de temperatura. En el caso del *ferromagnetismo*, los espines se alinean paralelamente uno con otro, como resultado de la fuerte interacción positiva actuando entre los espines vecinos. Conforme la temperatura incrementa, el arreglo de los espines es perturbado debido a la agitación térmica, resultando en una dependencia de temperatura de la imanación espontánea. Por encima de la temperatura de Curie, la susceptibilidad obedece la Ley de Curie-Weiss^[45] y el inverso de la susceptibilidad se incrementa linealmente con la temperatura.^[43]

La aplicación de un campo magnético externo finalmente logra una imanación de saturación, que es igual a la imanación espontánea. Si se anula dicho campo, la imanación disminuye nuevamente, pero no regresa al valor original. Este proceso irreversible de imanación se conoce como *histéresis magnética*, el cual es una característica importante del ferrimagnetismo y ferromagnetismo.^[43]

1.6.2. Interacciones magnéticas

Las propiedades magnéticas de un material dependen de la magnitud de sus espines individuales y la orientación relativa de éstos. La orientación que tomará cada uno de ellos depende del tipo de interacciones entre los espines y de la interacción del sistema con sus alrededores, por ejemplo la existencia de un campo magnético externo. En todos los sistemas de partículas finas existen diferentes tipos de interacciones interpartícula y la fuerza de interacción varía con la concentración volumétrica. La *interacción dipolo-dipolo* está relacionada con la separación entre dos dipolos magnéticos separados por una distancia determinada, en donde dicha fuerza de interacción depende de la separación y grado de alineamiento mutuo, además es de largo alcance y de naturaleza anisotrópica. En el caso de la *interacción de intercambio*, ésta surge de la interacción entre el electromagnetismo y la mecánica cuántica, y corresponde a un ordenamiento magnético de largo alcance. De esta manera, cuando la superficie de las partículas está en contacto directo, los electrones se someten a una interacción de intercambio con los átomos magnéticos vecinos, lo cual se conoce como *interacción directa*. La *interacción RKKY* (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) ocurre en nanopartículas ensambladas, en donde las nanopartículas y la matriz son ambas metálicas. En contraste, cuando la matriz es aislante ocurre la *interacción de superintercambio* que puede ocurrir por átomos o iones intermediarios, dependiendo de la estructura y naturaleza de la matriz y el enlace en la interface partícula-matriz. Las interacciones de superintercambio son de corto alcance pero si el enlace es favorable pueden extenderse a grandes distancias (20-25 Å).^{[47],[48]}

Las interacciones son significativamente pequeñas comparadas con la energía de anisotropía de las nanopartículas cuando la concentración de dichas nanopartículas es muy baja. Además, en los sistemas de nanopartículas pueden presentarse diferentes fenómenos magnéticos en función de la densidad de volumen de las nanopartículas presentes, tales como *superparamagnetismo*, *superespín glass* y *superferromagnetismo* conforme

aumenta la densidad de volumen, respectivamente.^[49] El *superparamagnetismo* es originado cuando el comportamiento de imanación de partículas de un solo dominio en el equilibrio termodinámico en un campo es idéntico al de un paramagneto atómico excepto que los momentos son extremadamente mayores, involucrando grandes susceptibilidades. Los materiales superparamagnéticos, no presentan histéresis magnética alrededor de la temperatura de bloqueo del sistema (temperatura por debajo de la cual el momento magnético de la nanopartícula se bloquea en la escala de tiempo de medida^[47]), lo cual no es una propiedad de equilibrio térmico; además la curva de imanación debe de ser dependiente de la temperatura. El estado *superespín glass* ocurre en sistemas con aleatoriedad asociada al desorden estructural en el arreglo de nanopartículas, así como a la frustración debida a la competición de interacciones magnéticas. Este estado supone la existencia de una transición de fase magnética en donde la interacción implicada entre los momentos de partícula es de origen dipolar, además la temperatura de transición magnética (T_g) se encuentra muy por debajo de la temperatura ambiente. Finalmente, cuando la concentración de nanopartículas se incrementa y se aproxima a la percolación, las partículas se acercan. En esta situación las interacciones de intercambio directo entre los átomos superficiales de diferentes nanopartículas pueden ser significativas, estas interacciones pueden dar lugar a un ordenamiento ferromagnético de largo alcance y el sistema entra en un estado *superferromagnético*.^[49] En este caso un dominio superferromagnético es definido como un dominio ferromagnético, con la diferencia de que los momentos atómicos son reemplazados por supermomentos de las nanopartículas individuales. El ordenamiento superferromagnético ocurre por debajo de cierta temperatura macroscópica de Curie (T_c).^[50] Dependiendo del tamaño, la distancia entre las partículas y las interacciones específicas, el acoplamiento de nanopartículas mostrará diferentes estados magnéticos tales como el bloqueo de las partículas individuales, bloqueo *superespín glass* o incluso la transición a un ordenamiento de estado ferromagnético.^[50]

1.7. Aplicación de los nanocompuestos magnéticos para separación magnética

Comúnmente las técnicas usadas para remover contaminantes de medios contaminados no son atractivas debido a sus altos costos de operación y tiempo que involucra el proceso^[51], tal como la extracción con solventes, degradación fotocatalítica, biodegradación y oxidación química.^{[52],[53],[54]} Contrariamente, la adsorción es una técnica barata y sencilla.^{[51],[55]} Las características fundamentales de un buen adsorbente son su alta porosidad y gran área superficial.^{[55],[56]} De esta manera, algunos adsorbentes usados en el control de contaminantes son la sílica gel, las zeolitas y el carbón activado.^{[57],[58],[59]} Por lo tanto, el grafeno es un buen candidato para la adsorción de contaminantes debido a la buena estabilidad química, elevada área superficial y la estructura plana grafitizada que permite la fuerte interacción entre la superficie del grafeno y los contaminantes.^[60] Recientemente, Zhao y col.^[61] reportaron la adsorción de tetraciclina en óxido de grafeno – quitosán encontrando que dicho material es un adsorbente reciclable efectivo para la remoción de tetraciclina.

Otra consideración de importancia es la separación del adsorbente, siendo la separación magnética un método simple basado en la recuperación selectiva de adsorbentes magnéticos de las soluciones y suspensiones, mediante el uso de un separador magnético apropiado.^[62] Actualmente existen reportes relacionados con estudios de adsorción de contaminantes sobre nanocompuestos de nanopartículas de Fe_3O_4 con RGO, y su posterior separación magnética para la limpieza de aguas contaminadas:

H. Sun y col.^[60] reportaron la remoción de Rodamina B y Malaquita Verde mediante la adsorción sobre nanocompuestos de nanopartículas de magnetita con RGO, llevando a cabo la posterior separación magnética. Además, mediante estudios de adsorción determinaron una adsorción máxima de 13.15 mg/g y 2.89 mg/g de Rodamina B y Malaquita Verde, respectivamente.

V. Chandra y col.^[63] realizaron estudios relacionados con la limpieza de aguas contaminadas con arsénico, a partir de la adsorción de Arsénico sobre nanocompuestos de nanopartículas de magnetita con RGO, y su posterior separación magnética. De esta manera, encontraron valores de adsorción máxima de 13.10 mg/g para As^{+5} y 5.83 mg/g para As^{+3} .

1.7.1. Tetraciclina

Las tetraciclinas son antimicrobianos de amplio espectro, con actividad contra una gran gama de bacterias gram-positivas y gram-negativas, aerobios y anaerobios, microorganismos atípicos como *Chlamydia sp*, *Rickettsia sp*, *Mycoplasma sp*, *Borrelia sp*, *Treponema pallidum*, *Helicobacter pylori*, *Plasmodium sp* y algunas micobacterias^{[64],[65]}. Debido al amplio espectro antibacterial, la tetraciclina ha sido comúnmente usada en patologías humanas, así como en medicina veterinaria y nutrición animal. Además, es usada para diferentes infecciones relacionadas con el tracto respiratorio, uretritis, periodontitis y acné severo.^{[66],[67],[68]} Esto conlleva a la generación de residuos industriales con contenido de tetraciclina, lo cual requiere de soluciones para el control de la contaminación ambiental.^[69] La tetraciclina de fórmula molecular $C_{22}H_{24}N_2O_8$, posee un peso molecular de 444.44 g/mol y una solubilidad de 231 mg/lt.^[70] Su estructura química consiste en cuatro anillos aromáticos con varios grupos funcionales en cada anillo, incluyendo fenol, cetona, alcohol y amino^[71] (Figura 3).

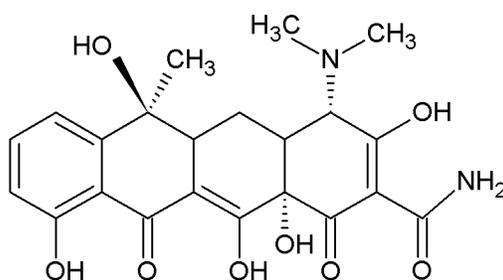


Figura 3. Estructura química de la tetraciclina. Software ChemSketch.^[18]

La tetraciclina presenta tres constantes de disociación ácida^[71] ($pK_a = 3.3, 7.7$ y 9.7) y se presenta en forma de catión a pH bajo ($pH < 4$), en forma de zwitterion en el rango de pH de $5 - 7$ y en forma de anión a pH alto ($pH > 7$).^[72] Este comportamiento se relaciona con las reacciones de epimerización y deshidratación que sufre la tetraciclina en medios ácidos, así como con la reacción de lactonización que ocurre en medios alcalinos.^[73] Las reacciones mencionadas conducen a una carga neta positiva o negativa de la molécula, lo cual influirá en la adsorción de tetraciclina sobre el HRGO en medios con diferentes valores de pH, además se debe considerar la modificación en la carga superficial que puede sufrir el HRGO en medios con distintos valores de pH. De esta manera, en la literatura se han propuesto dos principales mecanismos de adsorción entre la tetraciclina y el GO, los cuales corresponden a interacciones $\pi-\pi$ y catión- π .^{[71],[74],[75]} En donde la interacción $\pi-\pi$ está relacionada con la aceptación y donación de electrones entre ambas estructuras. Mientras que la interacción catión- π surge debido a que la tetraciclina contiene un grupo cargado positivamente en su estructura, e independientemente de la carga neta cero o carga neta negativa, es probable que las moléculas se organicen en la superficie de tal manera que el grupo con carga positiva se encuentre muy cerca de la superficie, lo que lleva a la unión catión- π . El GO como adsorbente de tetraciclina ha mostrado elevados valores de adsorción^[61], sin embargo, sus propiedades mecánicas y físicas son una limitante para aplicaciones prácticas. Por este motivo, en la presente investigación se llevó a cabo el estudio de la adsorción de tetraciclina sobre HRGO.

1.8. Hipótesis

Nanocompósitos de nanopartículas magnéticas con óxido de grafeno altamente reducido (HRGO) pueden ser obtenidos *in-situ* mediante la reducción térmica de óxido de grafeno. Los nanocompósitos presentarán un comportamiento magnético correspondiente a las contribuciones magnéticas del HRGO y de las nanopartículas en el sistema, dependientes de la temperatura.

Las propiedades magnéticas de los nanocompósitos y el área superficial del HRGO permitirán la aplicación de este tipo de materiales en la limpieza de aguas contaminadas mediante la adsorción de tetraciclina en las láminas de HRGO y posterior separación magnética.

1.9. Objetivos

1.9.1. Objetivo general

Preparar, caracterizar y estudiar las propiedades microestructurales y magnéticas de nanocompósitos de nanopartículas magnéticas con óxido de grafeno altamente reducido (HRGO).

1.9.2. Objetivos específicos

- Preparar de manera *in-situ* nanocompósitos de nanopartículas de Pt, Fe, Co, Ni, Fe-Pt, Fe-Co, Pt-Co, Ni-Co Fe-Ni y Pt-Ni con HRGO, mediante la reducción térmica de óxido de grafeno.
- Analizar el comportamiento térmico de las muestras de HRGO y nanocompósitos.
- Estudiar la microestructura del HRGO y los nanocompósitos.
- Estudiar la morfología y la microestructura del HRGO y de los nanocompósitos.

- Conocer el comportamiento magnético del HRGO y los nanocompuestos y relacionarlos con las características estructurales.
- Determinar la cinética de adsorción del HRGO para el uso en la limpieza de aguas contaminadas con tetraciclina mediante separación magnética.

CAPITULO II

PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de óxido de grafeno

El óxido de grafeno (GO) fue obtenido mediante el método de Hummers modificado^[76]. El grafito en hojuela (Sigma Aldrich) (5 g) fue tratado con ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 98 %, CTR) concentrado (250 ml), después la dispersión fue enfriada en un baño de hielo hasta una temperatura de 5 °C. Posteriormente, se añadieron 30 g de permanganato de potasio ($KMnO_4$, 99 %, Aldrich), manteniendo una agitación constante y una temperatura por debajo de 15 °C. Enseguida, la mezcla se colocó en un baño de agua a 40 °C durante cuatro horas, manteniendo una agitación constante observando que la temperatura de la mezcla no sea mayor a 50 °C. La mezcla fue enfriada en un baño de hielo hasta alcanzar una temperatura cercana a 5 °C, para después agregar 1 L de agua muy lentamente. Finalmente a la mezcla fría se añadieron 25 ml de peróxido de hidrógeno al 30 %. El producto obtenido se dejó reposando durante 24 h, y el líquido sobrenadante fue decantado. El precipitado obtenido fue dispersado en 1 L de agua y colocado en el ultrasonido durante 4 horas para su exfoliación. El GO se lavó tres veces con ácido clorhídrico al 5 % para eliminar los residuos producidos durante la reacción de oxidación. La dispersión fue entonces lavada por centrifugación con agua desionizada (DI) hasta obtener un pH de 7 y posteriormente sometida a diálisis utilizando una membrana de celulosa (Sigma Aldrich, 21 mm de diámetro y 110 ml/ft de capacidad), para eliminar sales residuales.

2.2. Preparación del óxido de grafeno altamente reducido (HRGO)

El óxido de grafeno altamente reducido (HRGO), se obtuvo mediante la reducción térmica del GO. La dispersión de GO fue colocada en una caja petri y se dejó secar durante cinco días bajo condiciones ambientales, obteniéndose un papel de GO. Posteriormente, el papel fue tratado térmicamente en un horno tubular Thermo Scientific Linderg Blue M acondicionado con un tubo de cuarzo. El tratamiento térmico se realizó en atmósfera de N_2 a 800 °C por 2 h y a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

2.3. Preparación *in-situ* de los nanocompuestos

La preparación de los nanocompuestos de nanopartículas magnéticas con óxido de grafeno altamente reducido se llevó a cabo de la siguiente manera: Una dispersión de GO (4.2 mg/ml) fue mezclada con sales metálicas precursoras (Tabla I) durante 72 horas, bajo agitación mecánica constante. La dispersión de GO-Sales Metálicas se vació en una caja petri y se secó bajo condiciones ambientales obteniéndose un papel. El papel fue colocado en el tubo de cuarzo del horno tubular bajo atmósfera de N_2 y fue tratado térmicamente a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Se prepararon diversos nanocompuestos de nanopartículas monometálicas de Pt y Co con HRGO, así como nanocompuestos de aleaciones bimetálicas de Fe-Pt, Pt-Co, Co-Ni y Pt-Ni con HRGO. Igualmente, se sintetizaron nanocompuestos de nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y nanopartículas de óxidos dobles como CoFe_2O_4 y FeNi_2O_4 con HRGO. La proporción de concentración en los nanocompuestos entre las nanopartículas y el HRGO fue de 50 % en peso y la relación de concentración entre los componentes de cada aleación bimetálica fue 50 % atómico. Además, la Tabla I muestra las condiciones de temperatura a las que se llevó a cabo el tratamiento térmico para obtener las distintas fases cristalinas de las nanopartículas en cada nanocompuesto de HRGO.

Tabla I. Condiciones de preparación *in-situ* de los nanocompuestos

Nomenclatura	Nanocompuesto	Sales Precursoras	Condiciones de Tratamiento Térmico
PRGO	Pt/HRGO	GO, H ₂ Cl ₆ Pt·6H ₂ O	700 °C, 5 °C/min, 2 h, N ₂
RGO	Fe ₂ O ₃ /HRGO	GO, FeCl ₃ ·6H ₂ O	700 °C, 5 °C/min, 2 h, N ₂
CRGO	Co/HRGO	GO, CoCl ₂ ·6H ₂ O	700 °C, 5 °C/min, 2 h, N ₂
FPRGO	Fe-Pt/HRGO	GO, H ₂ Cl ₆ Pt·6H ₂ O, FeCl ₃ ·6H ₂ O	800 °C, 5 °C/min, 2 h, N ₂
PCRGO	Pt-Co/HRGO	GO, H ₂ Cl ₆ Pt·6H ₂ O, Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	800 °C, 5 °C/min, 2 h, N ₂
CNRGO	Co-Ni/HRGO	GO, NiCl ₂ ·6H ₂ O, CoCl ₂ ·6H ₂ O	800 °C, 5 °C/min, 3 h, N ₂
PNRGO	Pt-Ni/HRGO	GO, Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, H ₂ Cl ₆ Pt·6H ₂ O	550 °C, 5 °C/min, 4 h, N ₂
CFRGO	CoFe ₂ O ₄ /HRGO	GO, FeCl ₃ ·6H ₂ O, CoCl ₂ ·6H ₂ O	800 °C, 5 °C/min, 3 h, N ₂
FNRGO	FeNi ₂ O ₄ /HRGO	GO, FeCl ₃ ·6H ₂ O, NiCl ₂ ·6H ₂ O	280 °C, 5 °C/min, 5 h, N ₂

2.4. Materiales y métodos

2.4.1. Análisis térmico (DTA/TGA)

Las medidas de DTA/TGA se realizaron con un equipo SETARAM con un controlador CS32, para un intervalo de temperaturas de 25 °C a 800 °C, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min y atmósfera de nitrógeno. Las muestras en papel de GO y GO/Sales metálicas (5 mg) se colocaron dentro de un crisol pequeño de cerámica para llevar a cabo la medida.

2.4.2. Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

Se llevaron a cabo medidas de FTIR en un equipo Thermo Scientific Nicolet 6700 FTIR *Spectrophotometer*, con un intervalo de longitudes de onda de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} a una resolución de 4 cm^{-1} . Los espectros fueron adquiridos en modo transmisión y las muestras fueron analizadas mediante la preparación de pastillas con KBr.

2.4.3. Difracción de Rayos-X (XRD)

Las medidas de XRD se llevaron a cabo usando un difractómetro Bruker D8 Advance, con radiación de Cu. Los difractogramas fueron obtenidos para un intervalo de valores de 2θ entre 5 y 90°, con una velocidad de barrido de 0.5°/min y una longitud de onda incidente de 1.54 Å (CuK α) y un paso de 0.05°. Las muestras en polvo se colocaron directamente sobre un sustrato de vidrio, con ayuda de algunas gotas de isopropanol para mantener una distribución uniforme sobre el portamuestras.

De los datos de difracción de rayos-X se calculó el tamaño promedio de partícula para cada uno de los sistemas de nanopartículas mediante la ecuación de Scherrer^[77]:

$$D = \frac{K\lambda}{B(\cos\theta)} \quad (1)$$

en donde K es una constante con un valor aproximado de 0.9, B es la anchura de la mitad del pico máximo de difracción, λ es la longitud de onda de los rayos-X y θ es el ángulo de difracción.

2.4.4. Espectroscopia Raman

Se llevaron a cabo medidas de Espectroscopía Raman para las muestras de GO en papel, así como de HRGO y nanocompuestos en polvo utilizando un Microscopio Confocal in via Raman RENISHAW, con un láser de 514 nm, un objetivo de 50x y un intervalo de desplazamientos Raman de 150 cm^{-1} a 3500 cm^{-1} . Las muestras en polvo se colocan directamente sobre el portamuestras del microscopio.

2.4.5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Los análisis de SEM se llevaron a cabo mediante el uso de un equipo FEI NOVANOSEM 200. Las muestras fueron observadas a 10 KV de voltaje de aceleración y 5mm de distancia de trabajo. La muestra de GO se preparó colocando un trozo de papel de GO sobre una cinta de silicio, por otro lado las muestras de HRGO y los nanocompuestos se dispersaron en una solución de etanol y posteriormente se dejó secar una gota de dicha dispersión sobre un sustrato.

2.4.6. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Los análisis por TEM se llevaron a cabo usando un equipo FEI Titan G2 80-300 TEM con una aceleración de voltaje de 300 KV. Las muestras fueron

preparadas secando una gota de la dispersión de HRGO o de los nanocompósitos sobre una película de silicio en una rejilla de cobre.

2.4.7. Medidas Magnéticas

Las medidas magnéticas a altos campos de hasta 15 T se llevaron a cabo mediante un magnetómetro de muestra vibrante (VSM), el cual posee un imán superconductor de 14 T refrigerado en circuito cerrado de He (CFMS, Cryogenic Ltd), así mismo mantiene una frecuencia de vibración de 20 Hz, sensibilidad de 10^{-6} emu con preamplificador, máxima amplitud del campo de corriente alterna de 20 Oe, una rampa máxima para el campo magnético de 0.5 T/min y un control de temperatura de 2 K a 325 K. Respecto a las medidas magnéticas a campos bajos de hasta 2 T se obtuvieron mediante el uso de un Magnetómetro de Faraday (MANICS), compuesto por un electroimán convencional de 1.8 T, que permite un control de temperatura mediante horno entre 300 K y 1000 K, y una sensibilidad de 10^{-5} emu con un campo de 1 T. De esta manera, para llevar a cabo las medidas magnéticas a temperatura ambiente fue necesario colocar pocos miligramos de muestra en polvo dentro de una cápsula de gel, en donde dicha muestra es inmovilizada y compactada con un poco de algodón. Posteriormente, la cápsula es introducida en un cilindro de plástico y colocada en el vibrador. Así mismo, en el caso de las medidas a temperaturas mayores a la temperatura ambiente y temperaturas criogénicas, la muestra es colocada dentro de un cilindro de cuarzo cerrado e inmovilizada y compactada mediante fibra de cuarzo y una varilla de cuarzo, para finalmente colocarla en el vibrador. Los resultados obtenidos son normalizados con respecto al peso de cada muestra, así mismo las unidades usadas en la presente investigación corresponden al Sistema Internacional de Unidades. Además, el campo magnético H al igual que la densidad de flujo magnético B , serán mencionados como “campo magnético”, en el entendido de que $B = \mu_0 H$, con un valor de la permeabilidad magnética del vacío μ_0 igual a 1, obteniendo $B = H$.

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1. Obtención del óxido de grafeno altamente reducido

En esta sección se discutirán los resultados correspondientes a la caracterización estructural del óxido de grafeno altamente reducido (HRGO), el cual fue obtenido mediante reducción térmica de óxido de grafeno (GO) en papel, a una temperatura de 800 °C en atmósfera de N₂.

Para poder corroborar la reducción térmica del GO se llevaron a cabo análisis térmicos de las muestras de GO y HRGO. El termograma correspondiente al DTA del GO (*Figura 4*) presenta un evento exotérmico a 204 °C, el cual está relacionado con la reducción térmica del GO, es decir, con la eliminación de agua, CO, CO₂ y grupos funcionales oxigenados. El comportamiento exotérmico observado concuerda con la pérdida de peso de 63 % del GO determinada mediante el análisis termogravimétrico, observada entre 150 °C y 250 °C hasta una temperatura de 800 °C. Por otro lado, el DTA del HRGO no presenta eventos térmicos. Solo fue posible observar en el TGA una pérdida de peso total de alrededor de 20 % cuando fue calentada hasta 800 °C, debido a que durante el calentamiento únicamente se eliminan grupos funcionales residuales. Cabe mencionar que el comportamiento térmico de las muestras de GO y HRGO coincide con el comportamiento térmico reportado en la literatura para este tipo de compuestos^[78].

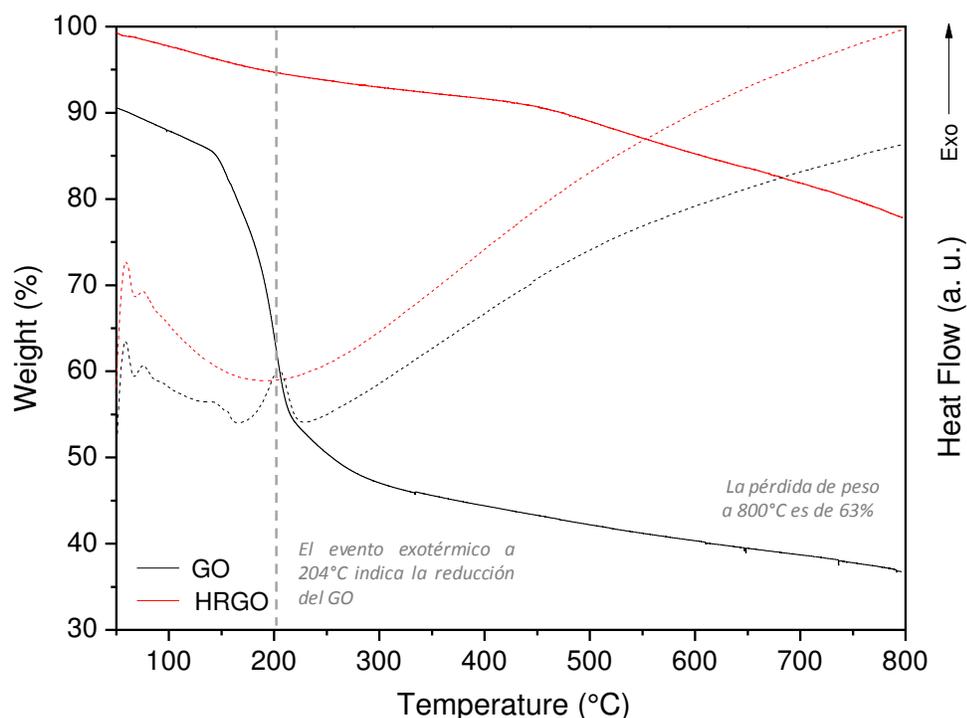


Figura 4. Termogramas correspondientes a las muestras de GO y HRGO. Los resultados de DTA se presentan mediante líneas punteadas, mientras que las líneas continuas corresponden a los análisis termogravimétricos. Condiciones de medida: 5 °C/min y atmósfera de N₂.

Por otro lado, la estructura química del GO y del HRGO se estudió mediante espectroscopia de infrarrojo (FTIR), los espectros se presentan en la *Figura 5*, puede observarse que el espectro correspondiente al GO presenta una banda a 3409 cm⁻¹ asociada al modo de tensión de los grupos –OH, así como bandas correspondientes a las vibraciones de los enlaces de los grupos funcionales C=O, C=C (aromáticos), C-O (carboxilos) y C-O (epóxidos), a 1727, 1635, 1401, y 1068 cm⁻¹ respectivamente^{[9],[10]}. De esta forma fue posible determinar que el óxido de grafeno está formado por láminas de grafeno con grupos funcionales oxigenados que consisten en hidroxilos, epóxidos y ácidos carboxílicos enlazados químicamente a los átomos de carbono (*Figura 6*). Después del tratamiento térmico, la mayoría de las bandas decrecen notablemente, confirmando la reacción de descarboxilación de los grupos

carboxilo y la eliminación de grupos hidroxilo. Además, se observa la débil señal de la banda a 1727 cm^{-1} relacionada con enlaces $\text{C}=\text{O}$, porque son mayormente eliminados durante la reducción térmica. Así mismo, se observan otras bandas en 1401 y 1068 cm^{-1} relacionadas con grupos funcionales residuales tales como éteres, cetonas y 1,3-benzoquinonas con enlaces $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ y $\text{C}-\text{O}$ [79]. En general, en base a los resultados de DTA/TGA (Figura 4) las moléculas de agua y la mayoría de los grupos $-\text{OH}$ y $-\text{COOH}$ son removidos del GO a temperaturas por debajo de $200\text{ }^\circ\text{C}$ y entre $500\text{ }^\circ\text{C}$ y $600\text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente. Sin embargo, los grupos hidroxilo y epóxido residuales son eliminados gradualmente a mayores temperaturas entre 600 y $1000\text{ }^\circ\text{C}$. [80]

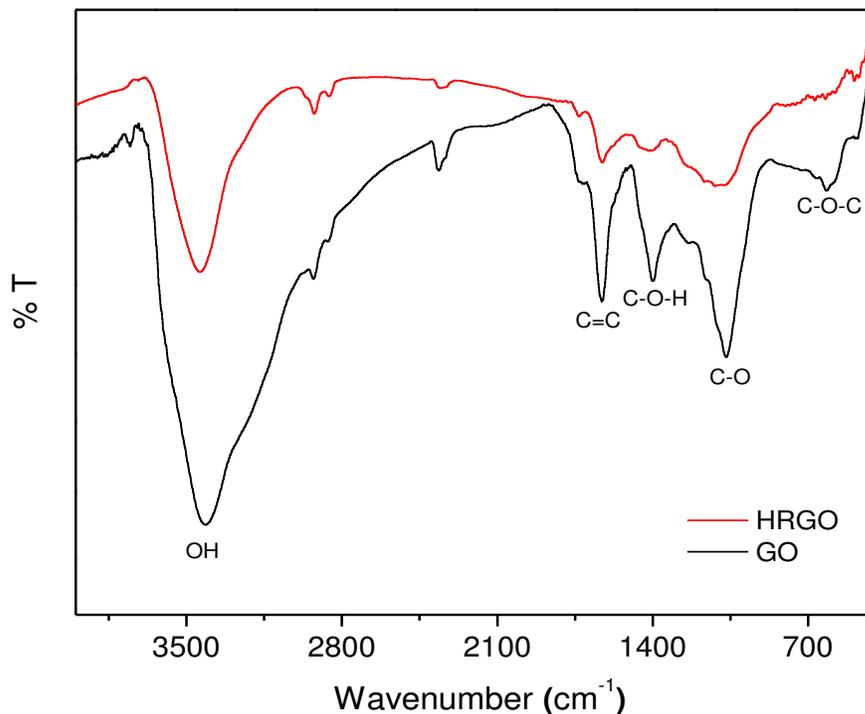


Figura 5. Espectros de infrarrojo correspondientes a las muestras de HRGO y GO. Se indican los grupos funcionales asociados a cada una de las bandas.

Idealmente, eliminando los grupos funcionales, se obtendrían láminas bidimensionales formadas por átomos de carbono unidos mediante enlaces sp^2 y zonas con defectos estructurales (Figura 7). Sin embargo, los resultados de

FTIR determinaron la eliminación parcial de dichos grupos funcionales después de la reducción térmica, confirmando que el HRGO obtenido como producto final presenta grupos funcionales oxigenados residuales en su estructura.

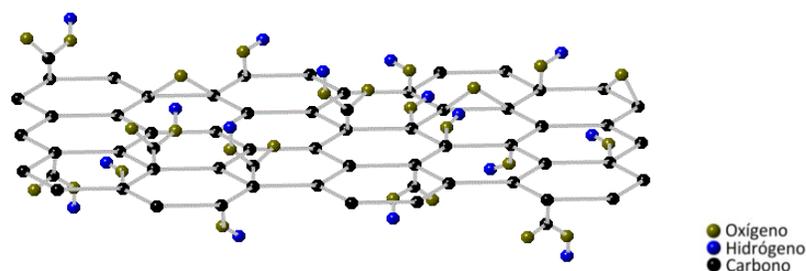


Figura 6. Ilustración de la estructura química de una lámina de óxido de grafeno. Software Crystal Maker 2.5.^[18]

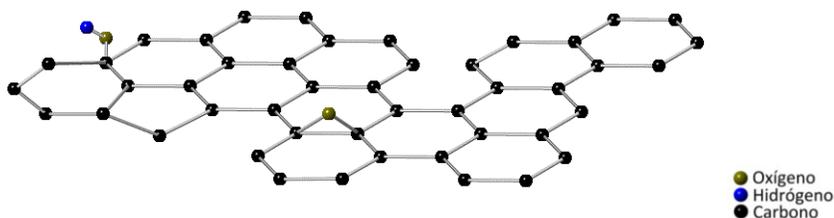


Figura 7. Ilustración de la estructura química de una lámina de óxido de grafeno reducido. Software Crystal Maker 2.5.^[18]

Para estudiar las propiedades estructurales se realizaron medidas de difracción de rayos-X (DRX) para las muestras de GO, HRGO y grafito. En la *Figura 8*, se puede ver el difractograma correspondiente al GO con una reflexión a un ángulo 2θ cercano a 10° , indicando una distancia interlaminar (d_{001}) de 8.46 \AA (Tabla II), obtenida por la ley de Bragg^[81] a partir del valor de θ determinado mediante un ajuste Lorentziano. La distancia interlaminar del GO está asociada principalmente con la presencia de moléculas de agua intercaladas entre las láminas ($\sim 2.75 \text{ \AA}$ moléculas de H_2O ^[80]), así como a la presencia de grupos funcionales oxigenados (1.25 \AA grupos epóxido^[80]). Por otro lado, el pico correspondiente a la reflexión de HRGO se desplaza hasta un valor de 2θ igual a 26.7° con una distancia interlaminar de 3.4 \AA , esto se debe a

la reducción térmica lenta que da lugar a la eliminación de moléculas de agua y grupos funcionales oxigenados y permite que las láminas se reacomoden disminuyendo la distancia entre ellas hasta lograr una distancia interlaminar similar a la del grafito (3.3 Å), por lo tanto el pico de difracción del grafito aparece en el mismo ángulo 2θ que el HRGO como puede verse en la imagen (*Figura 1*), sin embargo en el caso del HRGO se obtiene una estructura desordenada tal como lo indica la anchura del pico de difracción. Esto se debe a que además de los defectos puntales que se generan en la estructura gráfica debido al método de síntesis^[82], las láminas de GO son termodinámicamente inestables^[80] y después de la eliminación de las moléculas de agua intercalada, las láminas se acoplan unas con otras y se estabilizan en láminas gruesas (multiláminas), esto significa que el HRGO no es exfoliado, y el acoplamiento entre dichas láminas es irregular, generando distancias interlaminares diferentes en el mismo sistema, lo que conlleva al desorden estructural indicado por el ancho de la reflexión.

Tabla II. Distancia interlaminar de las muestras de GO, HRGO y grafito, calculadas mediante la ley de Bragg^[81]

Muestra	Distancia Interlaminar (Å)
GO	8.46
HRGO	3.40
Grafito	3.30

En contraste con el método de reducción térmica lenta de GO^[83] que permite el reacomodo de las láminas de HRGO disminuyendo la distancia interlaminar hasta una distancia similar a la del grafito, la reducción violenta por combustión de GO produce HRGO con distancias interlaminares mayores^[84]. De esta manera es posible determinar que el grado de ordenamiento estructural del HRGO encontrado mediante resultados de XRD depende en gran medida

de la eliminación de moléculas de agua intercaladas y del proceso de reducción del óxido de grafeno.

En este caso el HRGO está conformado por ocho láminas, lo cual fue calculado mediante la ecuación de Scherrer^[77], usando la siguiente expresión^[85]:

$$N_{GP} = \frac{D_{002}}{d_{002}} \quad (02)$$

en donde N_{GP} es el número de láminas de grafeno y D_{002} es el espesor del cristal, en este caso del HRGO. Este resultado coincide con el estudio realizado por H. Ju y col.^[80], quienes a partir de medidas de XRD determinaron la formación de microestructuras de HRGO conformadas por 8 láminas, siguiendo la misma ruta de síntesis de la presente investigación.

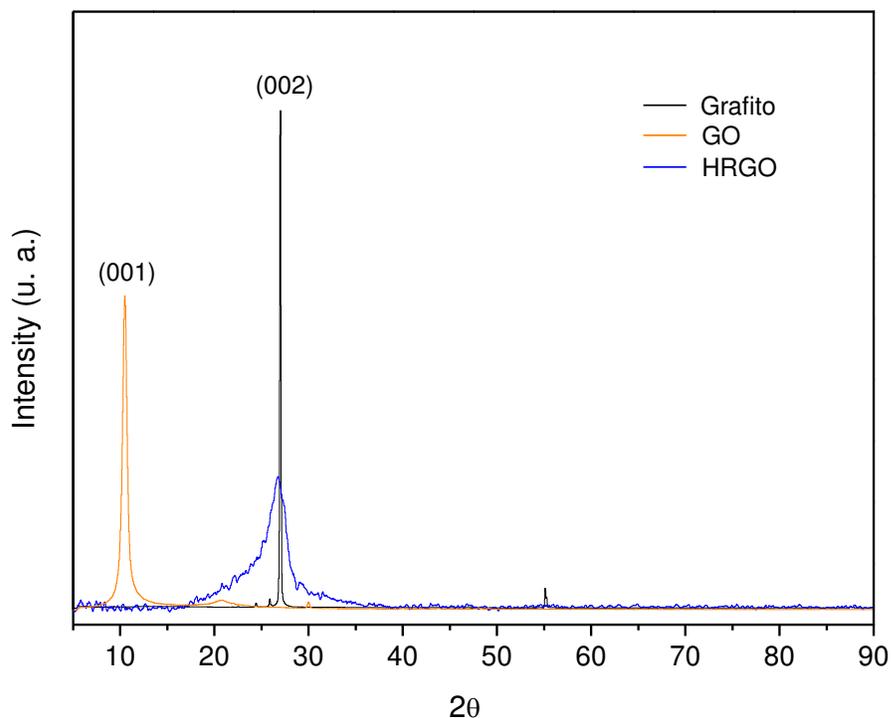


Figura 8. Difractogramas correspondientes a las muestras de GO, HRGO y grafito. Se indican los planos relacionados con las reflexiones.

A partir de la espectroscopía Raman es posible conocer el desorden estructural relacionado principalmente con los bordes de láminas en grafeno, así como el número de láminas presentes en muestras de grafeno^[86]. Por lo tanto, en la *Figura 9* se muestran los espectros Raman obtenidos para las muestras de GO y HRGO, como puede verse los desplazamientos se presentan a 1344 cm^{-1} para la banda D, 1589 cm^{-1} para la banda G y 2920 cm^{-1} para la banda G'. La banda G también aparece en los espectros Raman de grafito, está relacionada con el orden grafitico, y es debida al movimiento relativo de pares de átomos de carbono unidos mediante enlaces sp^2 a lo largo de la dirección del enlace, con lo que en realidad su existencia no requiere la presencia de anillos aromáticos, solo la presencia de enlaces sp^2 . A medida que el grafito va perdiendo su orden estructural, por ejemplo por la introducción de defectos cristalinos puntuales^[87], comienzan a aparecer nuevas bandas en el espectro Raman de primer orden, debido a la relajación por las reglas fundamentales de selección Raman^[88] que estas imperfecciones provocan. En materiales que no se alejan excesivamente del grafito ideal, la banda más apreciable en el espectro de primer orden es la banda D, cuyo origen se atribuye normalmente a los movimientos radiales de los átomos de carbono en los anillos aromáticos^[89]. Por lo tanto la relación D/G indica el grado de desorden estructural relacionado con la presencia de defectos puntuales o bordes de láminas^[90]. La relación D/G para la muestra de GO corresponde a un valor de 0.860, asociado con la escasa cantidad de enlaces sp^2 , debido a la presencia de los grupos funcionales oxigenados determinados mediante FTIR. De acuerdo con esto, la relación D/G para el HRGO es de 0.822, la cual es menor al valor determinado para el GO, confirmándose el ordenamiento grafitico por la formación de enlaces conjugados sp^2 , debido a la eliminación de los grupos funcionales oxigenados mediante el tratamiento térmico. Esto se manifiesta al observar la mayor intensidad de la banda G con respecto a la banda D para el caso del HRGO (*Figura 9*).

A mayores desplazamientos, es posible observar el desplazamiento Raman asociado con la banda G', la cual es una banda de segundo orden

debida a los fonones en las zonas límite y se observa solo en condiciones resonantes^[91], ya que que los fonones de dicha zona no satisfacen las reglas de selección fundamental Raman^[88]. De esta manera el número de picos Lorentzianos usados para ajustar la banda G' indicaron que el número de láminas es mayor en el caso del GO con respecto al HRGO. El ajuste realizado para el HRGO, señala que la microestructura está conformada por más de 5 láminas^[90], lo cual está de acuerdo con los resultados de XRD que indican la presencia de 8 láminas de HRGO. De la misma forma, M. Sahoo y col.^[91], realizaron dicho ajuste en espectros Raman de HRGO obtenido a 900 °C, encontrando la presencia de 3 a 5 láminas de HRGO.

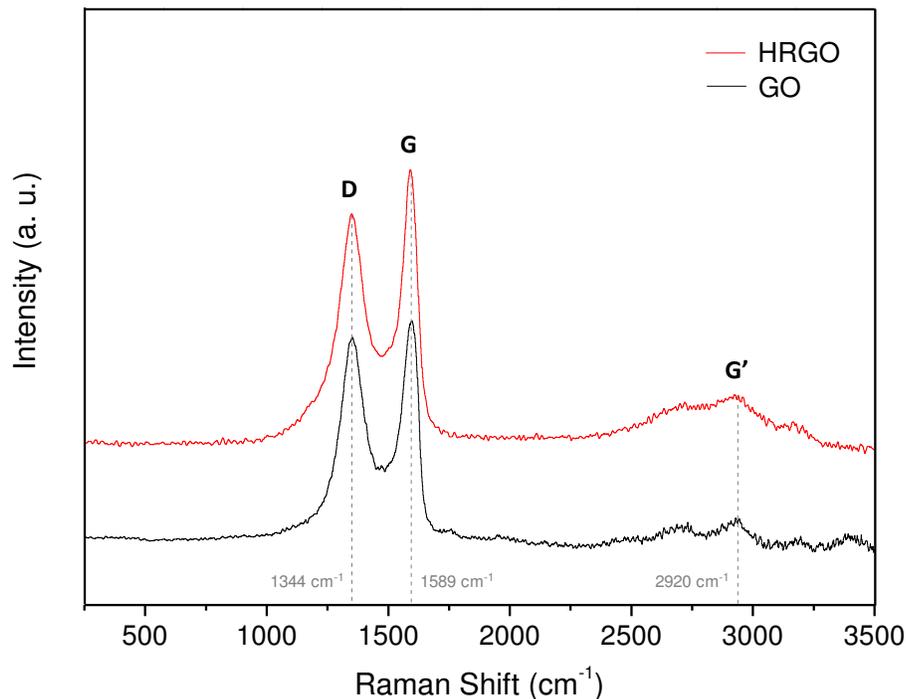


Figura 9. Espectros Raman correspondientes a las muestras de GO y HRGO. Se indica el desplazamiento Raman para cada una de las bandas G, D y G'.

A continuación se muestran las imágenes obtenidas por SEM (Figura 10), de esta manera la *Figura 10a* ilustra la sección transversal de papel de GO, en donde se puede apreciar el arreglo de varias láminas ordenadas de forma

muy compacta. Por otro lado, la Figura 10b presenta una imagen en donde se observa que las láminas de HRGO se expanden después de la reducción térmica del GO, lo cual está de acuerdo con los resultados de DRX que muestran una reflexión amplia para el HRGO debido al desorden estructural. En contraste, los resultados Raman indican un mayor arreglo estructural del HRGO con respecto al GO, ya que en este caso se relaciona con la disminución en el número de láminas de HRGO debido a la exfoliación térmica, además de la eliminación de grupos funcionales como fue determinado a partir de los resultados de FTIR, lo que da lugar a la formación de enlaces conjugados sp^2 . Los análisis por adsorción de gas mediante la técnica BET indicaron que el área superficial del HRGO obtenido es alrededor de $327 \text{ m}^2/\text{g}$, siendo este valor menor comparado con áreas superficiales de HRGO obtenido por otros métodos de síntesis^{[92],[93],[94]}, esto se debe a que el HRGO es propenso a reapilarse durante el tratamiento térmico como consecuencia de las fuertes interacciones π - π y Van der Waals entre los planos basales de las láminas de grafeno^[95]. Finalmente, en la *Figura 10c* se aprecia la superficie lisa de láminas de HRGO obtenidas, es decir, no se observan gran cantidad de pliegues en la superficie de las láminas, lo cual es resultado del método de síntesis. Además, el aspecto y propiedades físicas de las muestras también se modifican después de la reducción térmica, el GO es un papel color café, resistente e hidrofílico, sin embargo, después de la reducción térmica el aspecto de la muestra de HRGO es color grisáceo brillante y al pulverizarla mecánicamente se obtiene un polvo color negro, además el HRGO es hidrofóbico y presenta alta ligereza.

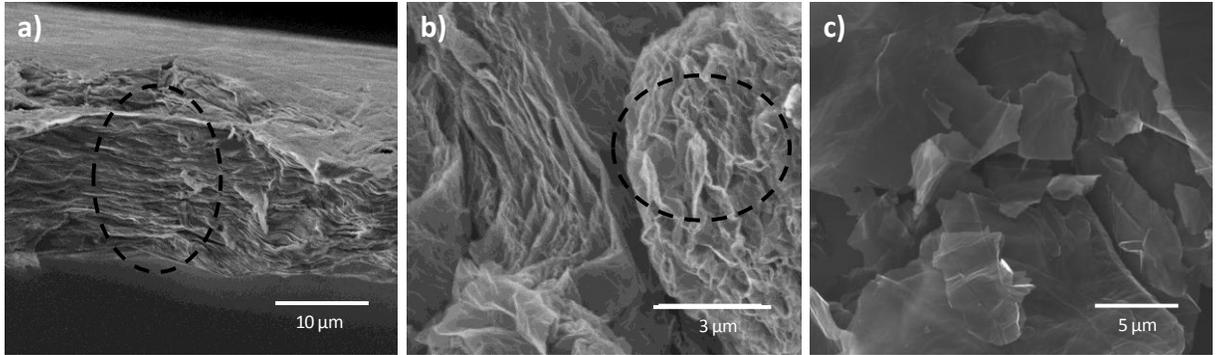


Figura 10. Imágenes obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido. a) Sección transversal de papel de GO, b) Expansión de las láminas de GO debido a la reducción térmica, c) Láminas de HRGO obtenido mediante reducción térmica en atmósfera de nitrógeno, a una temperatura de 800 °C por 2 h y una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

Las imágenes obtenidas del análisis de las muestras por TEM se presentan en la *Figura 11*. La imagen de HRGO a alta magnificación (*Figura 11a*) ilustra claramente los bordes de las láminas de grafeno y además se indica la distancia interlaminar de 0.36 nm, la cual corresponde con la distancia interlaminar calculada a partir de los datos obtenidos por DRX. De esta manera, se confirma la formación de HRGO multilaminar, con un número promedio de 8 láminas de grafeno, en base al cálculo realizado mediante la ecuación de Scherrer (Ec. 1) y de acuerdo a los resultados de espectroscopia Raman. Por otro lado, la imagen a baja magnificación (*Figura 11b*) ilustra que las láminas del HRGO tienen un tamaño lateral del orden de micrómetros, además por la diferencia de contraste se aprecia la presencia de varias láminas con una morfología extendida y algunos pliegues en la superficie, estas características son adquiridas por la eliminación de las moléculas de agua intercalada durante el tratamiento térmico, lo cual genera la formación de algunos pliegues que no son tan evidentes debido al tratamiento térmico lento, que a su vez permite que dichas láminas se acoplen unas con otras y se establezcan termodinámicamente en microestructuras multilaminares.

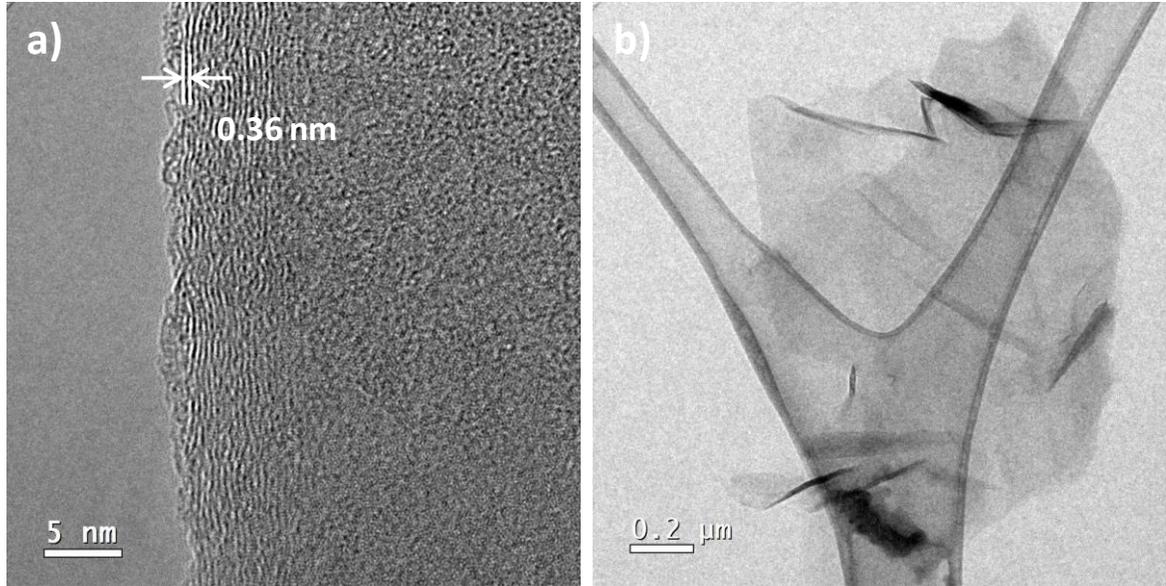


Figura 11. Imágenes obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Transmisión. a) Micrografía obtenida a alta magnificación que muestra los bordes de las láminas de HRGO, se indica la distancia interlaminar, b) Micrografía obtenida a baja magnificación en donde puede observarse el tamaño de las láminas de HRGO.

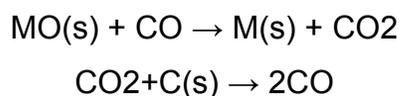
3.2. Obtención y caracterización estructural de los nanocompuestos de nanopartículas magnéticas con HRGO

3.2.1. Nanocompuestos de nanopartículas monometálicas con HRGO

En esta sección se discutirán los resultados sobre la obtención y caracterización de los nanocompuestos de nanopartículas magnéticas con HRGO. El estudio se enfoca principalmente en nanocompuestos con nanopartículas monometálicas y bimetálicas. La obtención de este tipo de materiales se logra mediante la reducción térmica de papel de GO que contiene sales metálicas precursoras (Capítulo 2), de esta forma es posible obtener al mismo tiempo HRGO y nanopartículas metálicas que son generadas en base al proceso de *reducción carbotérmica* de óxidos metálicos.

El proceso de reducción carbotérmica consiste en el calentamiento de la mezcla de óxidos metálicos con carbono, con la formación de un metal sólido.

El mecanismo más ampliamente aceptado es la reducción de óxidos metálicos (OM) a través de gases intermedios de CO y CO₂ de acuerdo con las siguientes reacciones químicas^[96]:



Así entonces, se realizó la preparación de nanocompósitos de nanopartículas monometálicas de platino y cobalto con HRGO (Tabla I).

En la *Figura 12* se muestran los resultados de DTA obtenidos para cada uno de los nanocompósitos de nanopartículas de Platino (PRGO) y nanopartículas de Cobalto (CRGO) con HRGO. En los termogramas se observan los eventos exotérmicos correspondientes a la temperatura de reducción del GO, ocurriendo estos a 218 °C y 198 °C, para los nanocompósitos de GO con sales metálicas de Pt y Co, respectivamente.

Por consiguiente, a partir de los resultados de TGA del GO presentados en la sección 3.1, es posible asumir que la pérdida de peso del GO durante el proceso de reducción térmica para cada sistema (Pt/GO y Co/GO) fue alrededor de 60 % hasta la temperatura de 700 °C. Esta pérdida de peso fue considerada en el método de síntesis, agregando un exceso de GO, como se mencionó en el capítulo 2.

Los precursores usados corresponden a sales metálicas cloruro, los cuales fueron elegidos en base a que la reacción de reducción térmica de GO es un proceso exotérmico, aunado a que experimentalmente se comprobó que el uso de sales nitrato origina un carácter explosivo en dicha reacción. Esta manifestación explosiva se puede relacionar con la formación de compuestos químicos nitroderivados, en combinación con CO, CO₂ y H₂O obtenidos como subproductos de la reacción de reducción, tomando en cuenta los elevados calores de formación y combustión de dichos subproductos^[97].

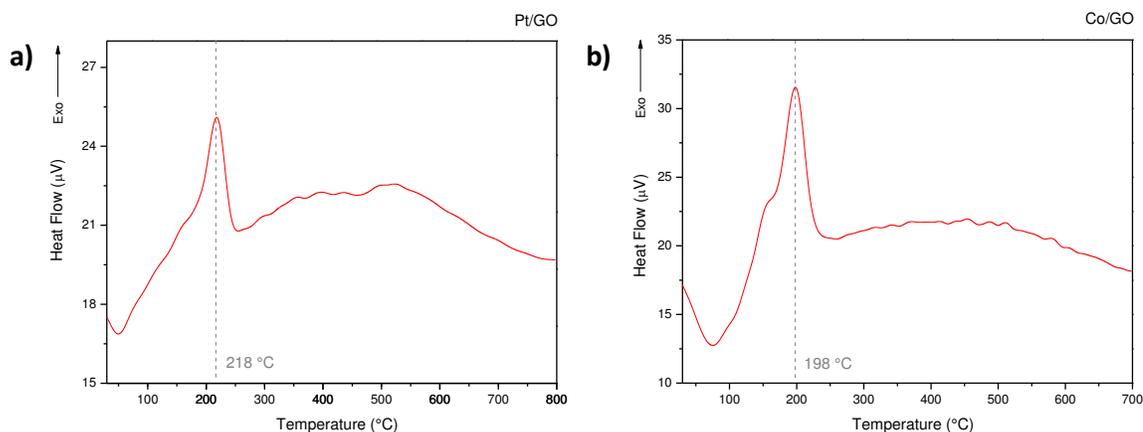


Figura 12. Termogramas obtenidos mediante análisis térmico diferencial para los precursores de GO con sales metálicas de **a) Pt**, **b) Co**, realizados en atmósfera de nitrógeno y velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

Los resultados de DRX presentados en la *Figura 13*, permiten determinar la fase de las nanopartículas presentes en los nanocompuestos, de manera que para cada compuesto pueden apreciarse las reflexiones consistentes con el patrón de difracción “*Powder Diffraction File*” (pdf) de la base de datos JCPDS 2013, además es posible observar la reflexión asociada al plano (002) del HRGO. La *Figura 13a* muestra el difractograma correspondiente al nanocompuesto de Pt/HRGO, que presenta una reflexión estrecha de alta intensidad, lo cual se asocia con un alto grado de cristalinidad de las nanopartículas de Pt. El difractograma del nanocompuesto de Co/HRGO (*Figura 13b*) muestra reflexiones de menor intensidad que pueden compararse con la reflexión asociada al HRGO, lo cual indica una menor cristalinidad de las nanopartículas de Co.

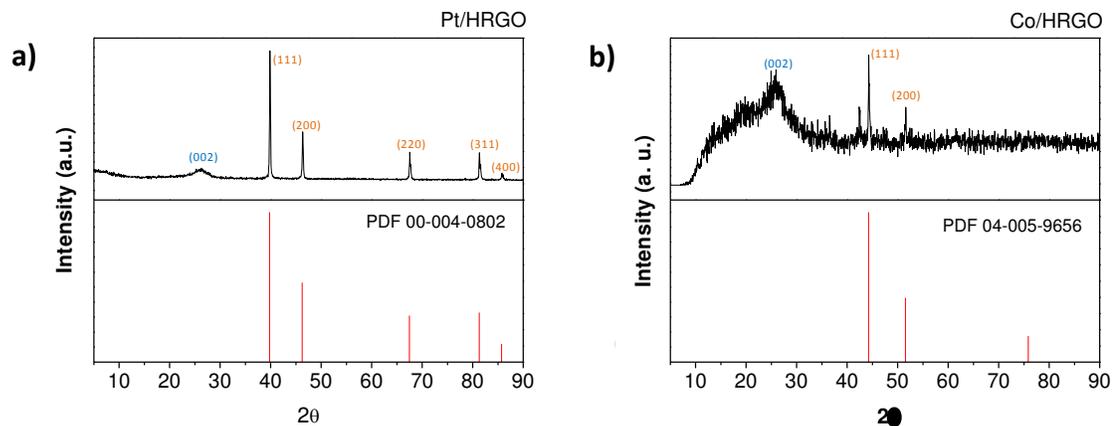


Figura 13. Difractogramas correspondientes a los nanocompósitos de nanopartículas de **a)** Pt y **b)** Co con HRGO.

De esta forma, se comprobó la formación de fases monometálicas mediante el método de preparación *in-situ*, es decir, a partir de la reducción térmica de GO con sales metálicas bajo atmósfera de N_2 . Los resultados también indican que las nanopartículas de Pt y Co obtenidas no presentan oxidación, contrariamente con la obtención de nanopartículas de óxido de hierro y óxido de níquel, las cuales fueron preparadas bajo las mismas condiciones experimentales (APENDICE B). En la Tabla III se presentan las características estructurales de las fases obtenidas. Además, el factor que determina si se obtendrá una fase oxidada o no oxidada puede estar relacionado directamente con el potencial estándar de reducción^[98] de cada sistema (Tabla IV), que indica mayor facilidad de reducción para el Pt, Co, Ni y Fe, respectivamente. De esta manera el potencial de reducción indica que la transferencia de electrones durante la reacción carbotérmica ocurrirá más fácilmente en el caso del Pt y Co.

El tamaño promedio de partícula calculado mediante la ecuación de Scherrer^[77] para cada sistema se presenta en la Tabla III. Por lo tanto, se observa que el tamaño promedio de partícula es menor en el caso del Pt y Co, por el contrario, los óxidos metálicos presentan un mayor tamaño de partícula, lo cual coincide con el volumen de la celda de las estructuras cristalinas (Tabla III).

Tabla III. Características estructurales de las fases monometálicas obtenidas

Fase	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	Volúmen de la celda (10^6 pm^3)	Tamaño de Partícula (nm)
Pt	Cúbico	Fm-3m	60.38	25.12
Co	Cúbico	Fm-3m	44.52	37.03

Tabla IV. Potenciales Estándar de reducción a 25 °C^[98]

Media Reacción	E° (V)
$\text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}_{(s)}$	+0.73
$\text{Co}_{(ac)}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}_{(s)}$	-0.277
$\text{Ni}_{(ac)}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}_{(s)}$	-0.28
$\text{Fe}_{(ac)}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}_{(s)}$	-0.440

Se realizaron medidas de espectroscopia Raman obteniendo los resultados de los nanocompuestos de nanopartículas monometálicas con HRGO que se muestran en la *Figura 14*. El desplazamiento Raman para el HRGO y los nanocompuestos es el mismo, lo que indica que no existe influencia significativa de las nanopartículas en la microestructura del HRGO, entonces los desplazamientos se presentan a 1344 cm^{-1} para la banda D, 1589 cm^{-1} para la banda G y 2920 cm^{-1} para la banda G'. Por otro lado, como se mencionó anteriormente la banda G es está relacionada con el orden gráfico o la presencia de enlaces sp^2 , la banda D se asocia con el desorden debido a defectos puntuales o a los bordes del grafeno y la banda G' está relacionada con el número de láminas de grafeno.^{[86],[89],[90]} Por lo tanto, en la Tabla V se presenta la relación D/G, la cual indica el grado de desorden estructural o

bordes en la microestructura de HRGO, de esta forma es posible ver que la relación es similar en cada caso, entendiendo que el desorden representado por defectos puntuales en la estructura o por una mayor cantidad de bordes de láminas, disminuye cuando la relación se aproxima a un valor de cero.

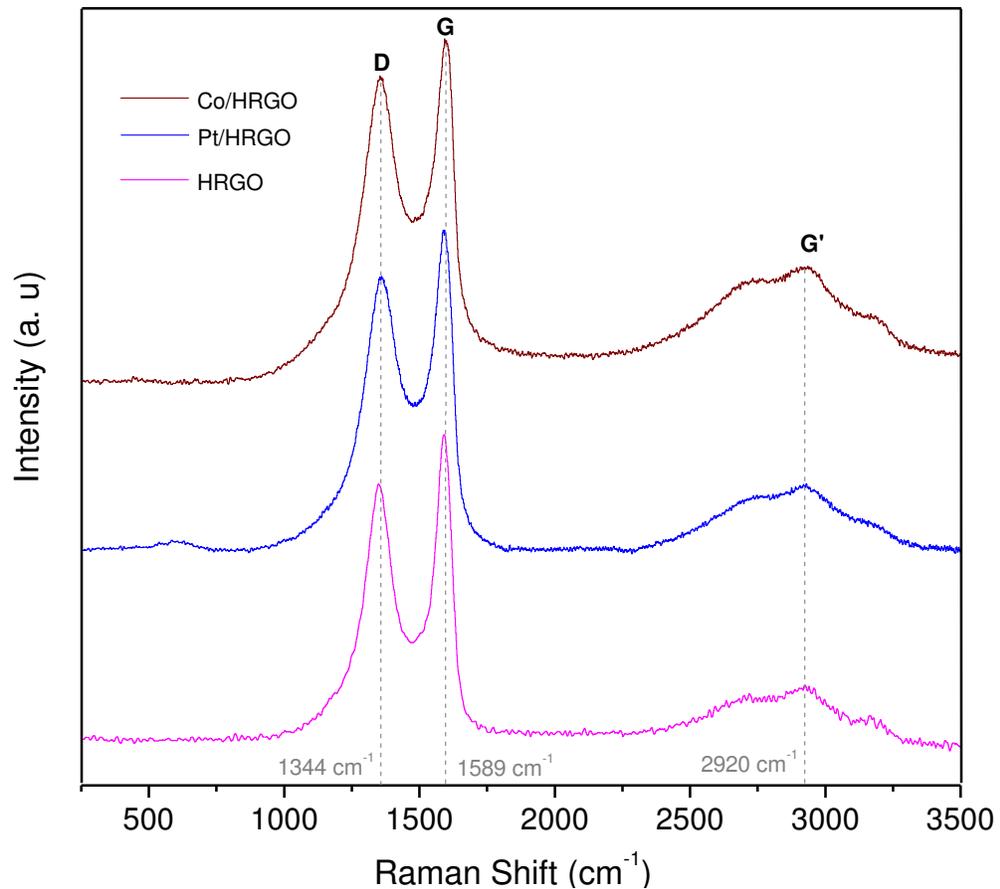


Figura 14. Espectros Raman correspondientes a los nanocompuestos de nanopartículas de Pt y Co con HRGO.

Por otro lado, se llevó a cabo un ajuste Lorentziano para cada sistema, con el fin de conocer el número de láminas de HRGO, encontrando que el número de láminas de HRGO es el mismo para todos los sistemas independientemente de las nanopartículas presentes, por lo tanto, se puede decir que la presencia de este tipo de nanopartículas monometálicas (Pt y Co)

con tamaños promedios mencionados en la Tabla III no modifican el número de láminas de HRGO. Es decir, que la intercalación de dichas nanopartículas entre las láminas de GO no modifica el proceso de estabilización termodinámica en el que las láminas de HRGO se acoplan durante el tratamiento térmico para formar microestructuras multilaminares.

Tabla V. Relación entre las bandas D y G de los espectros RAMAN para los nanocompósitos de nanopartículas monometálicas con HRGO

Muestra	Relación D/G
GO	0.860
HRGO	0.822
HRGO/Pt	0.852
HRGO/Co	0.891

Se realizaron medidas de Microscopía Electrónica de Barrido para conocer la morfología de los nanocompósitos de nanopartículas monometálicas con HRGO. En la *Figura 15* se muestran las imágenes de SEM a diferentes magnificaciones, correspondientes a los nanocompósitos de nanopartículas de platino con HRGO. La *Figura 15a* muestra las láminas de HRGO sin nanopartículas, con una superficie lisa y pliegues característicos de las láminas de grafeno. En la *Figura 15b* se pueden apreciar los nanocompósitos de HRGO que contienen nanopartículas de Pt de tamaños diversos y morfología irregular. Además, se aprecia una distribución aleatoria de las nanopartículas sobre la superficie de dichas láminas. Este tipo de características morfológicas son resultado del método de síntesis, en el cual no se realizan modificaciones superficiales para controlar la morfología y tamaño de las nanopartículas, para evitar alguna interferencia en interacciones superficiales entre las nanopartículas y las láminas de HRGO, lo cual podría repercutir en algunas

propiedades físicas del nanocompósito. La *Figura 15c* presenta una imagen de la superficie de las láminas del nanocompósito en donde se observa la distribución aleatoria de las nanopartículas de mayor tamaño. De esta manera, una etapa determinante en el método de síntesis es el tratamiento térmico, en donde los procesos de difusión y crecimiento son responsables del tamaño de partícula, así como de las aglomeraciones observadas, que pueden ser originadas debido a que las partículas pequeñas tienen altas energías superficiales y menor energía por unidad de volumen.

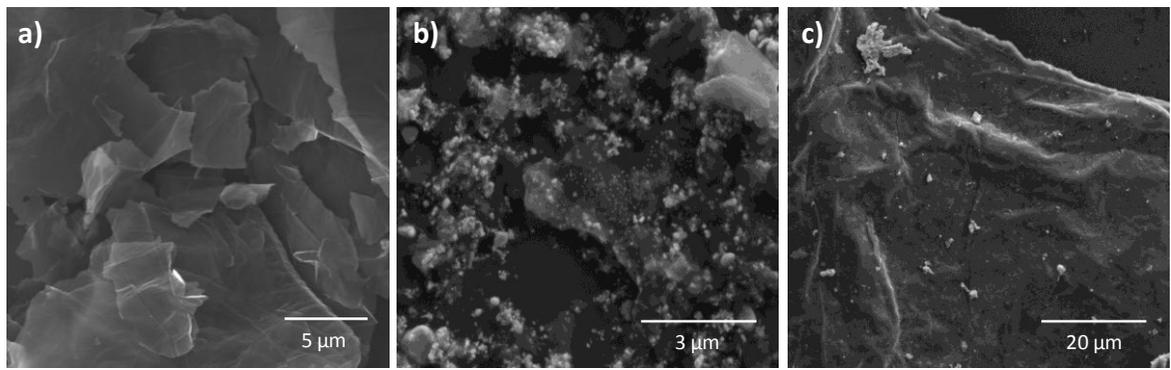


Figura 15. Micrografías electrónicas de barrido de **a)** HRGO, **b)** nanocompuestos de nanopartículas de platino con HRGO a alta magnificación, **c)** nanocompuestos de nanopartículas de platino con HRGO a baja magnificación.

Las imágenes de SEM de los nanocompuestos de nanopartículas de Co con HRGO se presentan en la *Figura 16*. Es posible apreciar en la *Figura 16a* láminas de HRGO sin nanopartículas, con una superficie lisa y pliegues característicos de las láminas de grafeno. Enseguida, la *Figura 16b* a menor magnificación muestra las láminas del nanocompuesto de nanopartículas de Co con HRGO, la micrografía fue obtenida mediante un detector de electrones retrodispersados que permite observar por diferencia de contraste las nanopartículas y las láminas de HRGO, de esta forma el nanocompuesto de Co/HRGO presenta características similares a los nanocompuesto de Pt/HRGO, es decir, presenta una distribución de nanopartículas aleatoria sobre la superficie de las láminas de HRGO, así como un tamaño de partícula diverso y

morfología irregular. Finalmente, en la *Figura 16c* es posible observar la morfología superficial de las láminas del nanocompuesto, las cuales tienen una apariencia lisa y con escamas.

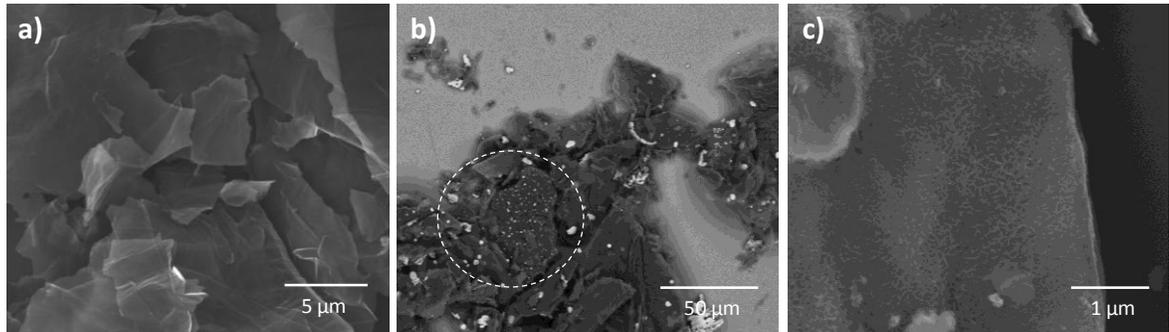


Figura 16. Micrografías electrónicas de barrido de **a)** HRGO, **b)** nanocompuestos de nanopartículas de cobalto con HRGO a baja magnificación mediante un detector de electrones retrodispersados, **c)** nanocompuestos de nanopartículas de cobalto con HRGO a alta magnificación.

A continuación se muestran las imágenes obtenidas a partir de las medidas de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). La *Figura 17* muestra las imágenes de TEM a bajas y altas magnificaciones de los nanocompuestos de nanopartículas de platino con HRGO, las nanopartículas están distribuidas aleatoriamente sobre las láminas de HRGO y se observan algunas aglomeraciones (*Figura 17a*). En la *Figura 17b* se aprecian las diferentes morfologías de nanopartículas de Pt presentes en el nanocompuesto de HRGO, así como un amplio intervalo de tamaños de partícula (5 nm - 200 nm). Esto es consistente con lo observado en el análisis por DRX en donde a partir de los resultados se obtuvo un tamaño promedio de partícula alrededor de 25 nm. La imagen de TEM a alta magnificación presentada en la *Figura 17c* indica una distancia interplanar de 0.186 nm que corresponde al plano (002) de la estructura cristalina cúbica del Pt. De esta manera, la imagen de difracción de electrones del nanocompuesto Pt/HRGO se muestra en la *Figura 17d*, en donde se indican los puntos de difracción asociados a los planos (002) y (311) que corresponden a la estructura cristalina cúbica del Pt.

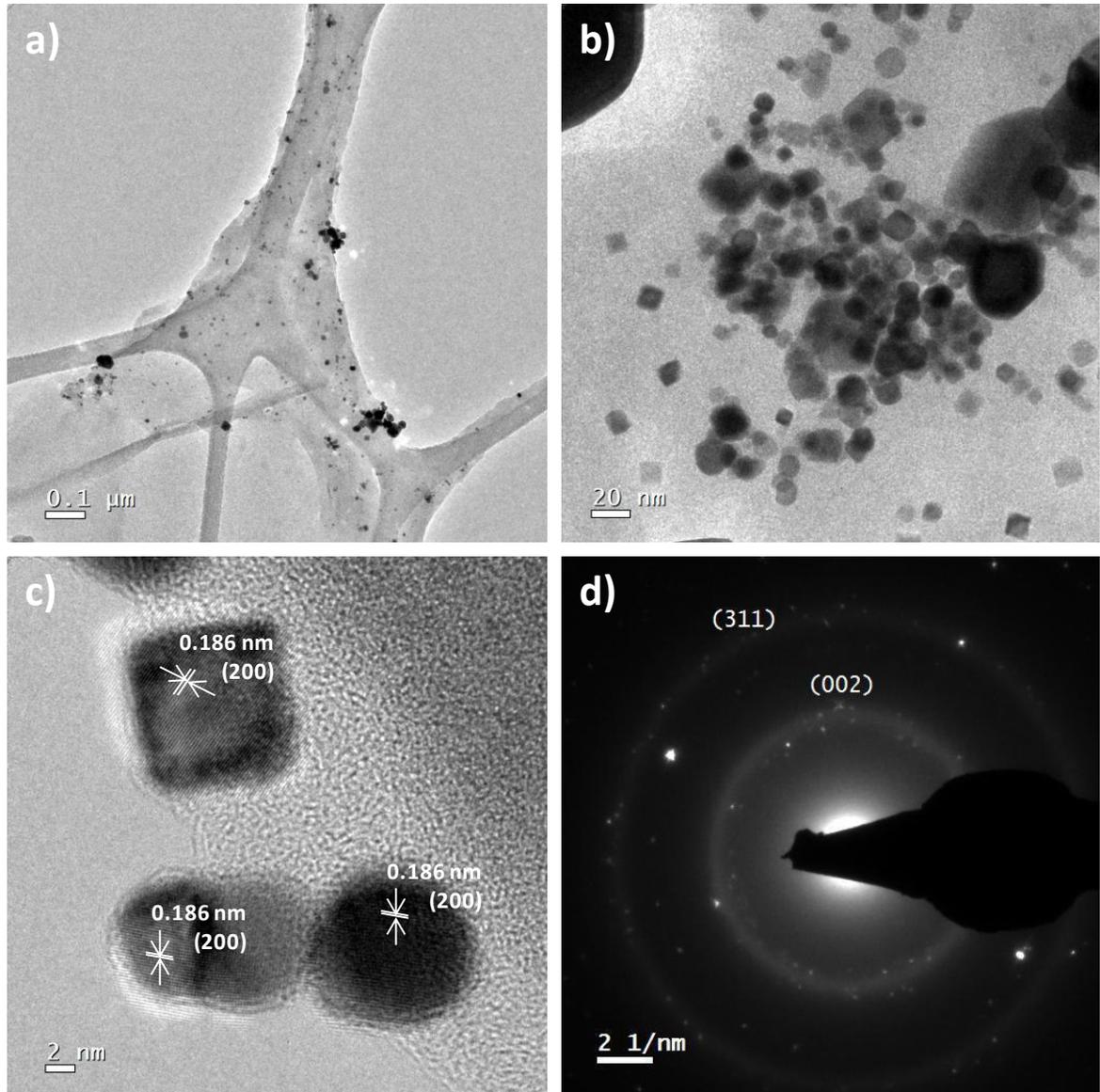


Figura 17. Micrografías electrónicas de transmisión de los nanocompuestos de nanopartículas de Pt con HRGO: **a)** a baja magnificación, **b)** a alta magnificación, **c)** se indica la distancia interplanar que corresponde al plano (002) de la estructura cristalina cúbica del Pt, **d)** imagen de difracción de electrones en donde se indican los puntos de difracción asociados a los planos (002) y (311) de la estructura cristalina cúbica del Pt.

En la *Figura 18* se presentan las imágenes de TEM del nanocompuesto de nanopartículas de Co con HRGO. La *Figura 18a* muestra una imagen de TEM a baja magnificación en donde es posible observar la presencia de nanopartículas de Co distribuidas aleatoriamente sobre las láminas de HRGO,

así como la presencia de algunas aglomeraciones indicadas en dicha imagen. La *Figura 18b* muestra la morfología irregular de las nanopartículas de Co.

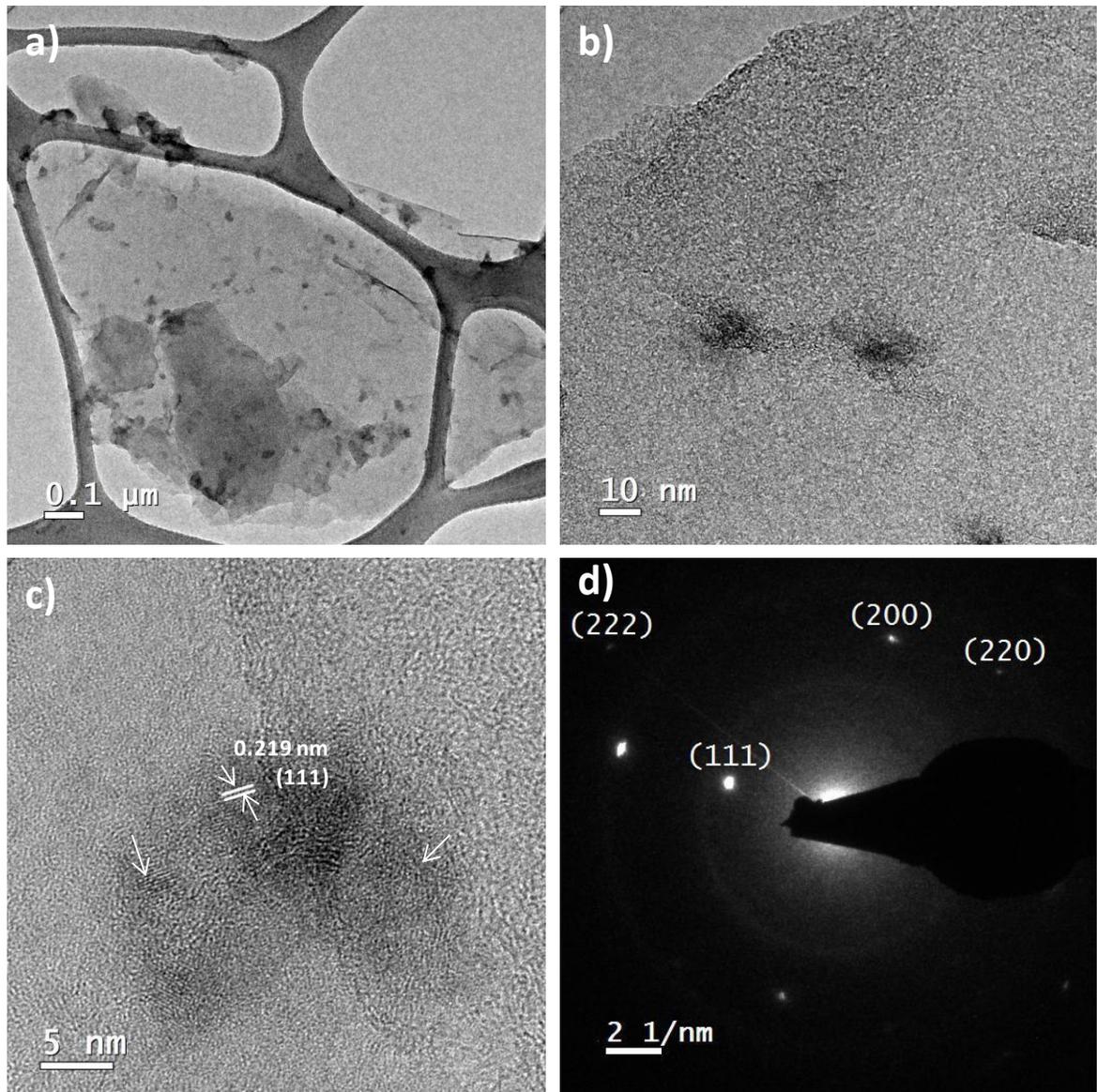


Figura 18. Micrografías electrónicas de transmisión de los nanocompuestos de nanopartículas de Co con HRGO: **a)** a baja magnificación, **b)** a alta magnificación, **c)** se indica la distancia interplanar que corresponde al plano (111) de la estructura cristalina cúbica del Co, **d)** imagen de difracción de electrones en donde se indican los puntos de difracción asociados a los planos (222), (111), (200) y (220) de la estructura cristalina cúbica del Co.

Los tamaños observados de las nanopartículas presentes en el nanocompósito se encuentran en el intervalo de 16 a 43 nm, consistente con el cálculo realizado a partir de los resultados de DRX que indica un tamaño promedio de partícula alrededor de 37 nm. Por otra parte, la *Figura 18c* presenta una imagen a alta magnificación de las nanopartículas de Co, en donde se indica una distancia interplanar de 0.219 nm que corresponde al plano (111) de la estructura cristalina cúbica del Co. En la imagen se observa una diferencia de contraste en torno a las nanopartículas de Co, la cual puede atribuirse a la presencia de óxido de cobalto alrededor de dichas nanopartículas, en base a que estas partículas son altamente sensibles al oxígeno del medio^[99]. Finalmente, la imagen de difracción de electrones del nanocompósito Co/HRGO se muestra en la *Figura 18d*, en donde se señalan los puntos de difracción asociados a los planos (111), (222), (200) y (220) que corresponden a la estructura cristalina cúbica del Co. Además, no se observan puntos de difracción asociados con óxido de cobalto lo que indica que dicho óxido se encuentra en mínimas proporciones.

En general, es posible observar que la distribución de nanopartículas sobre las láminas de HRGO ocurre en regiones preferenciales, principalmente en los bordes o pliegues de las láminas, esto puede ocurrir debido a la presencia de defectos libres de oxígeno que podrían atrapar y estabilizar las nanopartículas metálicas, lo cual estaría de acuerdo con los trabajos de Sanz Navarro y col.^[100] y Kvande y col.^[101] Sin embargo, en el caso del GO que tiene un alto contenido de grupos COO-, estos pueden interactuar con iones divalentes que favorece la nucleación de las partículas en tales sitios después de la reducción térmica. Yuge y col.^[102] en su estudio demostraron que el incremento en la concentración de grupos carboxilos en los bordes de láminas de grafeno ocasiona la localización preferencial de nanopartículas metálicas.

De esta manera la nucleación ocurre en dichas regiones preferenciales, además se sabe que la formación de un núcleo estable que permita una energía de Gibbs mínima se logra cuando el radio de la partícula excede el tamaño crítico. En el caso de la nucleación homogénea el radio crítico es

función de de la energía superficial, el calor latente de fusión y la temperatura de solidificación^[103]. Además, con respecto a la nucleación heterogénea es importante considerar el cambio de energía de Gibbs por unidad de volumen, así como la energía interfacial del núcleo-vapor, núcleo-sustrato y sustrato vapor^[104]. Sin embargo, cuando el ángulo de contacto, el cual depende de las propiedades de superficie de las interfaces involucradas, presenta un valor de 180°, la nucleación puede considerarse homogénea^[104]. Es posible asumir que en los sistemas de estudio la nucleación es homogénea debido a una aceptable interacción entre el núcleo y el HRGO, por lo tanto si tomamos en cuenta que la concentración de los átomos metálicos es la misma para cada sistema, además que las condiciones de temperatura y tiempo de tratamiento térmico son iguales, entonces es posible que el tamaño de las partículas esté fuertemente condicionado por el proceso de nucleación. En la Tabla III se indica el tamaño de partícula promedio para el Pt y Co, observándose que en el caso del Pt se obtiene un menor tamaño de partícula, esto puede asociarse con la formación de núcleos de menor tamaño, es decir que en el caso del Pt un menor radio crítico es necesario para alcanzar la estabilidad termodinámica, lo cual concuerda con el calor latente de fusión que es mayor en el caso del el Pt^[105] (22.17 kJ/mol) con respecto al Co^[105] (16.06 kJ/mol), tomando en cuenta que el radio crítico es inversamente proporcional al calor latente de fusión^[103].

En general, los tamaños de partícula obtenidos mediante el método de síntesis estudiado en esta investigación pueden explicarse de acuerdo con el trabajo de Moldovan et al.^[106], que indica que el incremento del tamaño de nanopartícula puede ser descrito mediante tres diferentes mecanismos. A baja temperatura ($T < 400$ °C) ocurre la migración de átomos aislados a través de las nanopartículas más cercanas. Posteriormente, a 400 °C las nanopartículas vecinas muestran cierta tendencia a aglomerarse por coalescencia (las partículas migran sobre el soporte para formar *clusters*). Finalmente, a altas temperaturas ($T > 600$ °C) ocurre la fusión parcial de las nanopartículas, resultando en la formación de las estructuras de mayor tamaño.

La evolución del tamaño de partícula está relacionada con la habilidad de las nanopartículas metálicas para difundirse en las láminas de HRGO. Aunque la presencia de nanopartículas de pequeños tamaños (< 10 nm) obtenidas después del tratamiento térmico a altas temperaturas, es evidencia de una difusión limitada. El mecanismo de difusión de las partículas sobre la superficie podría estar asociado con el mecanismo de *Ostwald ripening*, involucrando la disociación de las partículas y la difusión de los átomos, y una migración total de las partículas. Sin embargo, dada la baja presión de vapor de elementos como el Pt, Fe, Ni y Co^[107], la probabilidad de que *Ostwald ripening* ocurra es baja, de acuerdo con el trabajo realizado por I. Janowska y col.^[108] El principal mecanismo de difusión es la migración directa de las partículas que involucra un movimiento concertado de todos los átomos de la partícula, de esta manera entre más grande es una partícula es menor la oportunidad de que se mueva. A bajas temperaturas las partículas no se difunden, mientras que al aumentar la temperatura la energía de activación es suficiente para que ocurra la difusión de las partículas. Además, otro fenómeno es el cambio de la forma de la partícula generado por la temperatura, mediante la formación de caras. En el caso de las nanopartículas monometálicas, al incrementar la temperatura el movimiento de los átomos se activa y los átomos localizados en la superficie de la partícula o dentro de ella, ambos inducen la formación de caras en la partícula para minimizar la energía de Gibbs de las partículas resultantes.

3.2.2. Nanocompuestos de nanopartículas bimetálicas con HRGO

Se prepararon nanocompuestos de nanopartículas bimetálicas de Pt-Ni, Fe-Pt, Pt-Co y Co-Ni con HRGO, los cuales se presentan en la Tabla VI. Dichos nanocompuestos se obtuvieron a partir de la reducción térmica de GO y las correspondientes sales metálicas precursoras (Capítulo 2). En las siguientes secciones se discutirán los resultados sobre la obtención y la microestructura de los materiales.

Tabla VI. Nanocompuestos de nanopartículas bimetálicas con HRGO

Nomenclatura Nanocompuesto		Sales Precursoras
FPRGO	Fe-Pt/HRGO	GO, $\text{H}_2\text{Cl}_6\text{Pt}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
PCRGO	Pt-Co/HRGO	GO, $\text{H}_2\text{Cl}_6\text{Pt}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
CNRGO	Co-Ni/HRGO	GO, $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
PNRGO	Pt-Ni/HRGO	GO, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{Cl}_6\text{Pt}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

En la *Figura 19* se muestran los termogramas del análisis térmico diferencial obtenidos para los materiales obtenidos de GO con sales precursoras, (Tabla VI), en los cuales se indica un pico de flujo de calor exotérmico a 218 °C, 184.5 °C, 204.1 °C y 216.7 °C para los diferentes materiales. Esta temperatura coincide con la temperatura de reducción del GO que es de 204 °C, la desviación en los valores se debe posiblemente a que la presencia de sales metálicas afecta el proceso de eliminación de grupos funcionales. Se puede observar que la temperatura de reducción es menor en el caso de los nanocompuestos que contienen Fe y Co (GO/FePt y GO/NiCo), lo cual está de acuerdo con la presencia de Co catalizan el proceso de reducción del GO (*Figura 12*). Sin embargo, la presencia de Pt contrarresta el efecto del Co en la temperatura de reducción del GO, lo cual puede apreciarse en el termograma correspondiente al nanocompuesto de PtCo/GO (*Figura 19d*), así

mismo el nanocompuesto de PtNi/GO también presenta mayor temperatura de reducción del GO.

Por otro lado, a partir de los resultados de TGA obtenidos para el GO (*Figura 4*), se esperaría una pérdida de peso de GO alrededor de 63 % a la temperatura de preparación de los nanocompuestos con nanopartículas bimetálicas, por lo que se añadió 63 % de GO en exceso para la preparación de dichos nanocompuestos.

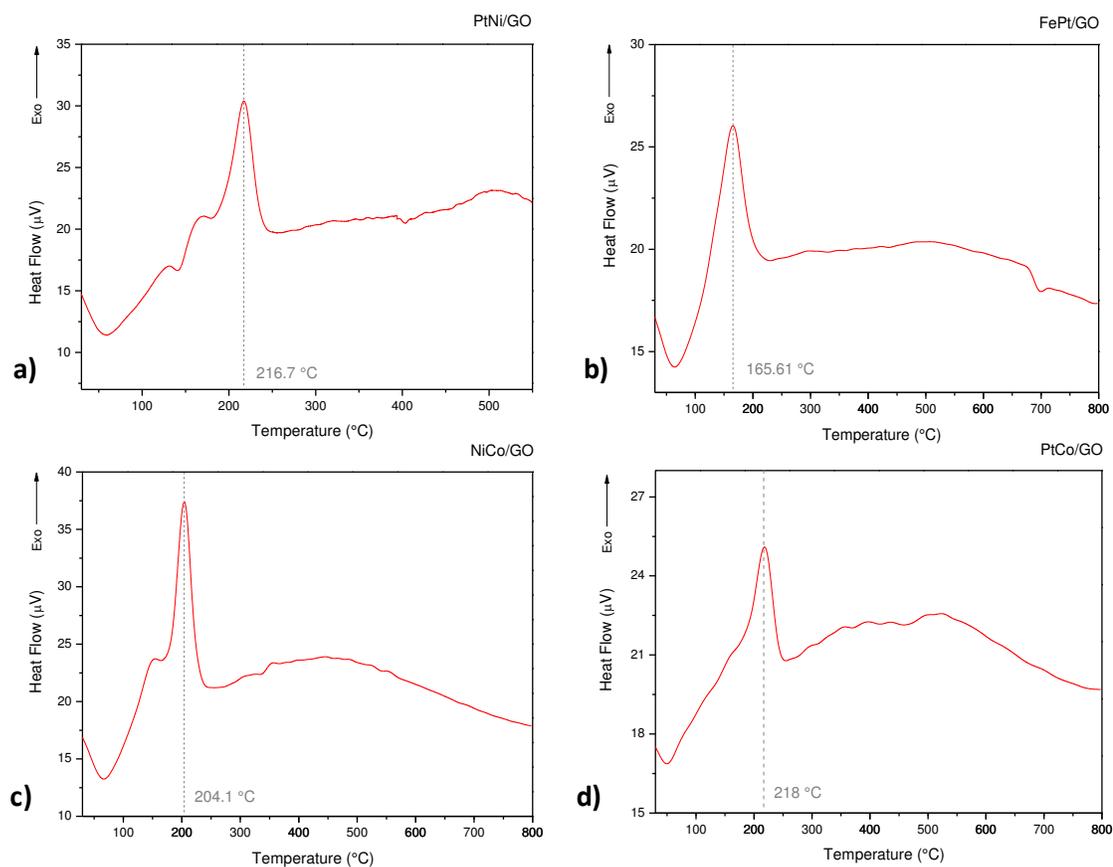


Figura 19. Termogramas obtenidos mediante análisis térmico diferencial para los precursores de GO con sales metálicas de **a)** Pt y Ni, **b)** Fe y Pt, **c)** Ni y Co, **d)** Pt y Co, realizados en atmósfera de nitrógeno y velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

Se llevaron a cabo medidas de DRX para estudiar la estructura cristalina de las nanopartículas bimetálicas depositadas sobre el HRGO después de la reducción térmica. En la *Figura 20* se muestran los difractogramas obtenidos para cada uno de los nanocompuestos de nanopartículas bimetálicas con HRGO. Es posible observar que en todos los difractogramas es evidente la aparición de una reflexión debida al HRGO que corresponde al plano (002). La *Figura 20a* muestra el difractograma correspondiente al nanocompuesto de PtNi/HRGO, que presenta una menor intensidad con respecto a la reflexión asociada al HRGO, esto puede relacionarse con una baja cristalinidad, así como el pequeño tamaño de partícula indicado por la anchura del pico de difracción. Así mismo, el difractograma presentado en la *Figura 20b* asociado con el nanocompuesto de FePt/HRGO, presenta reflexiones anchas con baja intensidad. Por otro lado, el difractograma del nanocompuesto de NiCo/HRGO (*Figura 20c*) muestra una reflexión estrecha de mayor intensidad, lo cual se asocia con un tamaño de partícula más grande y mayor cristalinidad. Finalmente, la *Figura 20d* corresponde al difractograma del nanocompuesto de PtCo/HRGO que indica un grado de cristalinidad similar a los nanocompuestos de nanopartículas de PtNi y FePt con HRGO, sin embargo las reflexiones son más estrechas lo cual puede deberse a un mayor tamaño de partícula. Así entonces, se aprecia que en la parte inferior de cada difractograma se grafica el patrón de difracción estándar correspondiente a la fase esperada para las diferentes nanopartículas. De este modo, es posible corroborar que las reflexiones asociadas a los diferentes planos cristalinos de los difractogramas obtenidos, corresponden con las reflexiones del patrón de difracción, lo que comprueba que se ha obtenido la fase esperada en cada caso. Además, cabe mencionar que la proporción atómica es la misma para cada aleación bimetálica (50 % - 50 %). En la Tabla VII se presentan las características estructurales de las fases bimetálicas obtenidas en cada uno de los nanocompuestos. Fue posible calcular los tamaños promedio de partícula para cada aleación bimetálica mediante la ecuación de Scherrer^[77], y se muestran en la Tabla VII. Se puede apreciar que

las nanopartículas con contenido de Pt presentan un tamaño promedio menor, esto determina la influencia del Pt en los procesos de nucleación y crecimiento de las nanopartículas. Además de que el platino se reduce más fácilmente con respecto a los otros elementos metálicos durante el tratamiento térmico (Tabla IV), el efecto del Pt puede relacionarse con la formación de núcleos de menor tamaño, es decir que en el caso del Pt un menor radio crítico es necesario para alcanzar la estabilidad termodinámica. De esta manera es posible que ocurra primero la formación de los núcleos del Pt y la evolución del tamaño de partículas estará determinada por la difusión de los átomos del elemento aleante y el resto de las partículas en el sistema. Por otro lado, la temperatura es un factor determinante en el crecimiento de las nanopartículas, en el caso del nanocompuesto de HRGO/PtNi el tratamiento térmico se llevó a cabo a una temperatura de 550 °C, debido a que la fase cristalina de PtNi se obtiene a menor temperatura con respecto a las otras fases bimetálicas, lo cual también afecta el tamaño promedio de partícula, siendo menor en el caso del nanocompuesto de HRGO/PtNi.

Como se mencionó en el capítulo 2 se realizó la preparación de GO con sales metálicas de hierro y níquel, así como también GO con sales metálicas de hierro y cobalto, así entonces, dichas muestras fueron sometidas a las mismas condiciones de tratamiento térmico (Tabla I). Sin embargo, en ambos casos los resultados de DRX indicaron que las fases obtenidas corresponden CoFe_2O_3 y NiFe_2O_3 , respectivamente. Por lo tanto, no se obtuvieron nanopartículas bimetálicas de CoFe y FeNi bajo las condiciones presentadas en la presente investigación, lo cual puede deberse a la elevada facilidad de oxidación del Fe (Tabla IV).

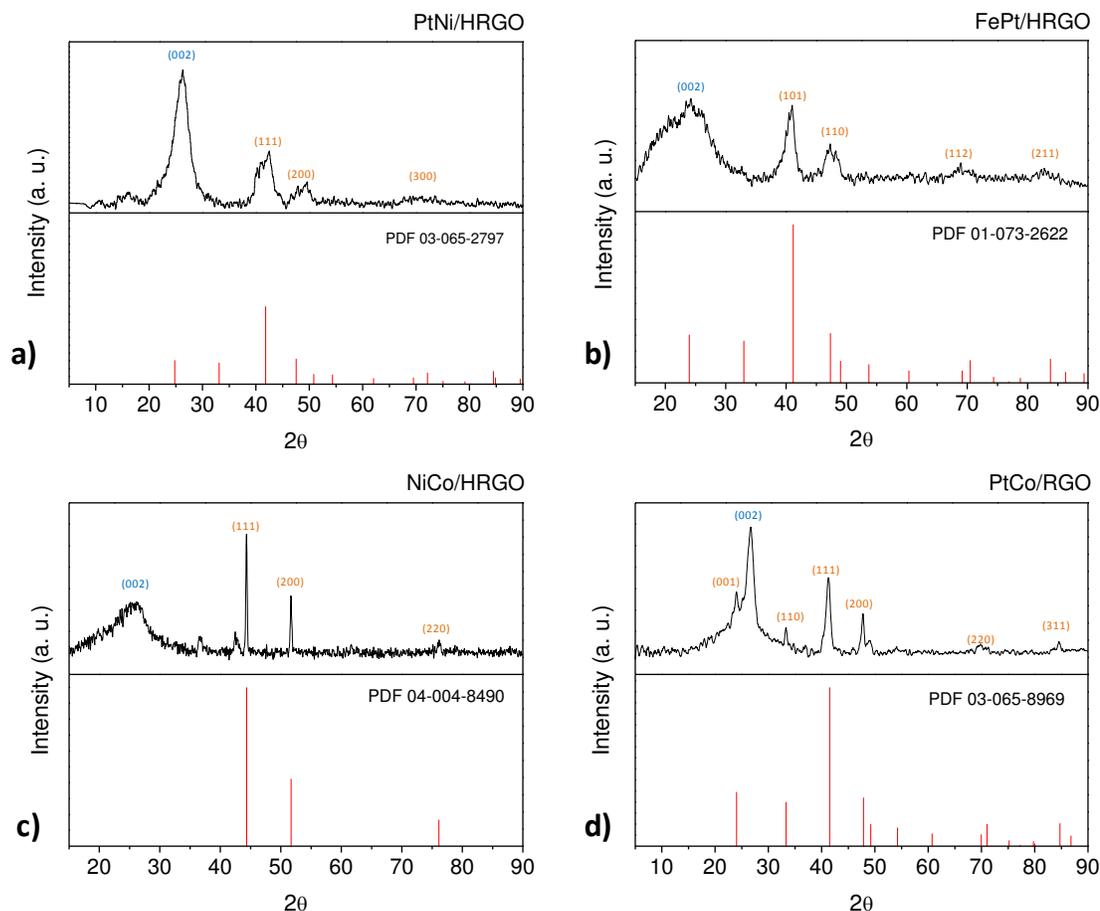


Figura 20. Difractogramas correspondientes a los nanocompuestos de nanopartículas de **a) PtNi**, **b) FePt**, **c) NiCo** y **d) PtCo** con HRGO.

Tabla VII. Características estructurales de las fases bimetálicas obtenidas

Fase	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	Volúmen de la celda (10^6 pm^3)	Tamaño de Partícula (nm)
PtNi	Tetragonal	P4/mmm	52.45	2.63
FePt	Tetragonal	P4/mmm	27.36	4.87
PtCo	Tetragonal	P4/mmm	53.43	9.55
NiCo	Cúbico	Fm-3m	44.14	39.16

Se realizaron medidas de Espectroscopía Raman de los nanocompuestos de nanopartículas bimetálicas con HRGO, para conocer el orden estructural en los nanocompuestos. En la *Figura 21* se comparan los espectros Raman de los nanocompuestos de nanopartículas bimetálicas con HRGO y el espectro Raman del HRGO. Es posible observar que los espectros presentan el mismo desplazamiento Raman a 1344 cm^{-1} para la banda D, 1589 cm^{-1} para la banda G y 2920 cm^{-1} para la banda G'. A partir de esto es posible corroborar que el desplazamiento Raman de cada banda para el HRGO, no cambia con la presencia de nanopartículas monometálicas o bimetálicas. Se indica la banda G representativa de los espectros Raman de grafito, la banda D asociada con defectos puntuales o asociada a los bordes de grafeno y la banda G' que está relacionada con el número de láminas de grafeno.^{[86],[90]} El grado de defectos o bordes en la microestructura del HRGO se puede conocer mediante la relación de intensidades de las bandas D y G (Tabla V). De esta forma es posible observar que en el caso del nanocompuesto de PtNi/HRGO la relación D/G es menor en comparación con la relación del HRGO, esto podría atribuirse a que las nanopartículas originan cierto grado de orientación atómica en la microestructura cristalina del HRGO, provocando mayor ordenamiento atómico en dicha estructura cristalina, este fenómeno puede estar asociado con el proceso de crecimiento de grafeno alineado sobre sustratos metálicos, tal es el caso de A. Grüneis y col.^[109] quienes sintetizaron grafeno sobre Ni(111), encontrando una fuerte hibridación entre los estados π y d del grafeno y Ni, respectivamente. Además, el nanocompuesto de PtNi/HRGO tiene el menor tamaño promedio de partícula con respecto a los otros nanocompuestos de nanopartículas bimetálicas con HRGO (Tabla VIII). Igualmente, en el caso de los nanocompuestos de nanopartículas de PtCo con HRGO la relación D/G es menor con respecto a la relación D/G del HRGO, sin embargo, en este caso puede asociarse con la presencia de una mayor cantidad de enlaces conjugados sp^2 , además de la disminución de defectos estructurales por la eliminación de carbono amorfo, lo cual se relaciona con la formación de huecos en las láminas de HRGO^[110], evidentes en los resultados obtenidos mediante

TEM para el nanocompósito de PtCo/HRGO (*Figura 28b*). Los nanocompósitos de nanopartículas de FePt con HRGO y los nanocompósitos de nanopartículas de NiCo con HRGO, presentan un mayor grado de desorden con respecto al HRGO de acuerdo con la relación D/G, lo cual podría atribuirse al tamaño promedio de partícula (Tabla VII), el cual es mayor en el caso del de los nanocompósitos con nanopartículas de NiCo, de esta manera la presencia de nanopartículas de mayor tamaño y los defectos estructurales^[87] podrían ocasionar el rompimiento de las láminas de HRGO, lo cual daría lugar al incremento de bordes de las láminas de HRGO.

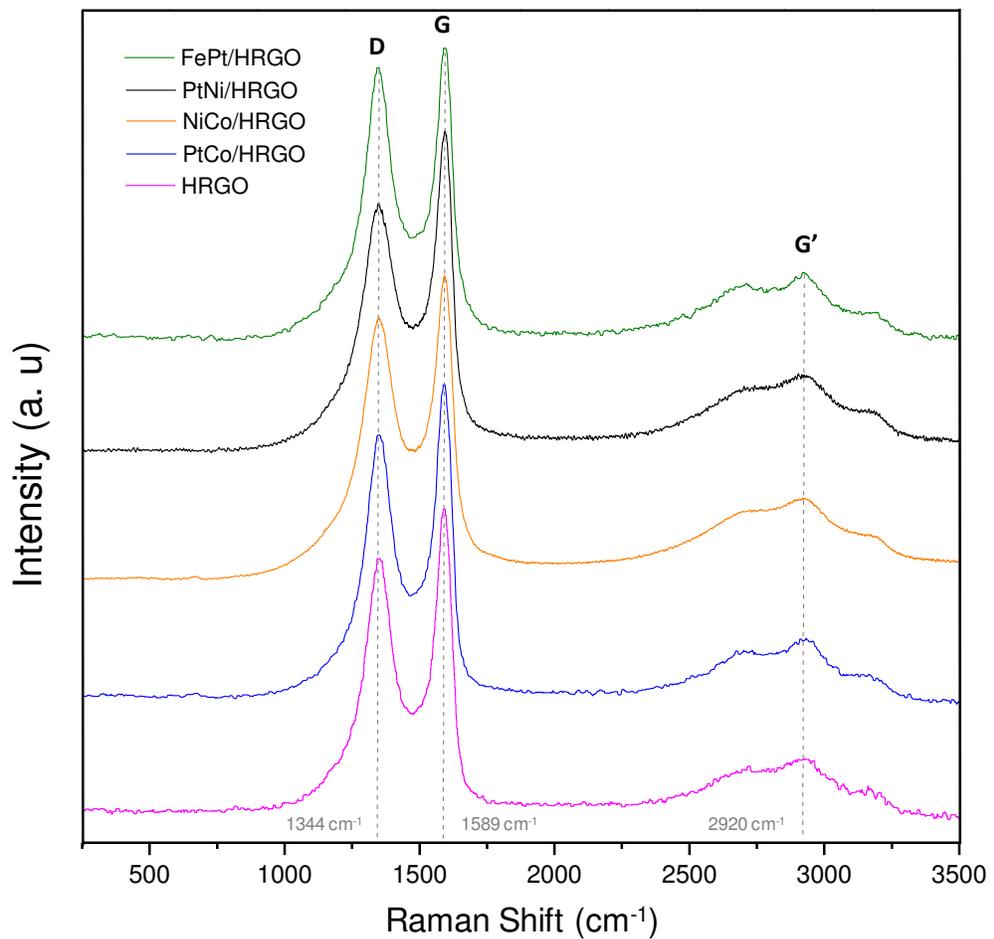


Figura 21. Espectros Raman correspondientes a los nanocompósitos de nanopartículas de FePt, PtNi, NiCo, PtCo con HRGO.

Tabla VIII. Relación entre las bandas D y G de los espectros RAMAN para los nanocompuestos de nanopartículas bimetálicas CON HRGO

Muestra	Relación D/G
HRGO	0.822
HRGO/PtNi	0.778
HRGO/FePt	0.923
HRGO/PtCo	0.808
HRGO/NiCo	0.8670

Se realizó un ajuste Lorentziano para cada sistema, con el fin de conocer el efecto de las nanopartículas en el número de láminas de HRGO, encontrando que el número de láminas de HRGO es el mismo para todos los sistemas independientemente de las nanopartículas presentes. La presencia de nanopartículas bimetálicas (PtNi, FePt, PtCo, NiCo) en el sistema podría ocasionar la intercalación de dichas nanopartículas entre las láminas, lo cual favorecería la exfoliación, sin embargo en base a los resultados Raman la presencia de las nanopartículas con los tamaños promedios de partícula presentados en la Tabla VII no modifican el número de láminas de HRGO que conforman la microestructura.

Mediante el análisis por microscopía electrónica de barrido fue posible conocer las características superficiales de las láminas de HRGO con nanopartículas bimetálicas. En la *Figura 22* se presentan las imágenes de SEM correspondientes a los nanocompuestos de nanopartículas de PtNi con HRGO. La *Figura 22a* muestra las láminas de HRGO sin nanopartículas, con una superficie lisa y pliegues característicos. En la *Figura 22b* se presentan las láminas de HRGO con nanopartículas de PtNi, en donde es posible apreciar microestructuras gruesas de HRGO, lo cual se asocia con la presencia de varias láminas de acuerdo con los resultados de espectroscopía Raman y XRD.

Además, se observan diversos tamaños de láminas de HRGO, así como nanopartículas de PtNi distribuidas aleatoriamente sobre dichas láminas, con algunas nanopartículas aglomeradas de mayores tamaños (50 nm). La *Figura 22c* muestra una imagen de SEM obtenida utilizando el detector de electrones retrodispersados, el cual permite ver claramente las nanopartículas de PtNi sobre las láminas de HRGO, mediante la diferencia de contraste relacionada con el peso atómico de los átomos de cada material. Es posible ver que las nanopartículas están distribuidas de forma aleatoria sobre toda la superficie de las láminas de HRGO, observándose también algunas aglomeraciones.

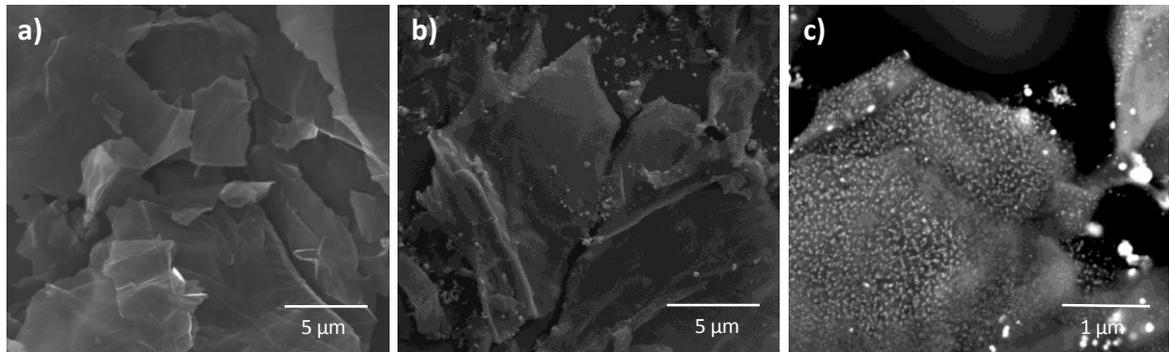


Figura 22. Micrografías electrónicas de barrido de **a)** HRGO, **b)** nanocompuestos de PtNi/HRGO a baja magnificación, **c)** nanocompuestos de PtNi/HRGO a alta magnificación mediante un detector de electrones retrodispersados.

Las imágenes de SEM correspondientes a los nanocompuestos de nanopartículas de FePt con HRGO se muestran en la *Figura 23*. Las láminas de HRGO sin nanopartículas, tienen una apariencia lisa y presentan ligeros pliegues (*Figura 23a*). La *Figura 23b* muestra las láminas de HRGO con nanopartículas de FePt, dichas láminas tienen una apariencia gruesa debido a la conformación multilaminar del HRGO de acuerdo con los resultados de espectroscopia Raman y XRD. La presencia de nanopartículas de FePt se aprecia claramente en la imagen de SEM a mayor magnificación presentada en la *Figura 23c*, las nanopartículas están distribuidas sobre toda la superficie de las láminas de HRGO, en este caso no se observan aglomeraciones.

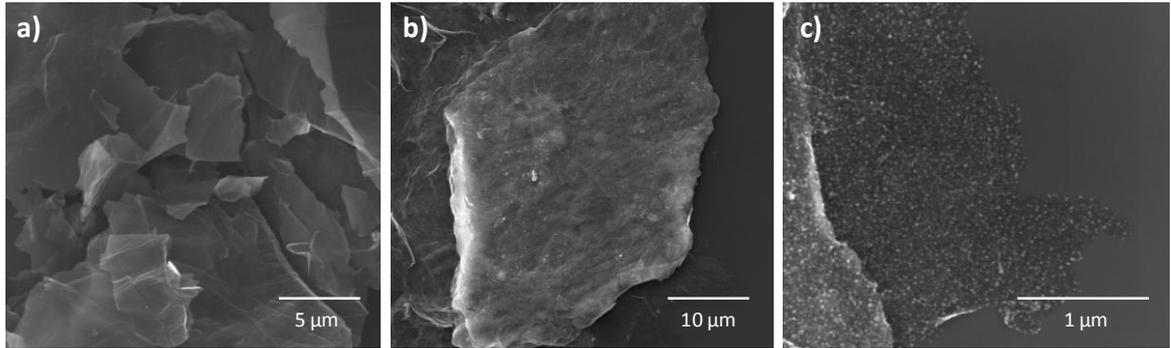


Figura 23. Micrografías electrónicas de barrido de **a)** HRGO, **b)** nanocompuestos de FePt/HRGO a baja magnificación, **c)** nanocompuestos de FePt/HRGO a alta magnificación.

En la *Figura 24* se presentan las imágenes de SEM de los nanocompuestos de nanopartículas de PtCo con HRGO. La *Figura 24a* corresponde a las láminas de HRGO sin nanopartículas, que muestran una superficie lisa con algunos pliegues característicos. En la *Figura 24b*, es posible observar diversos tamaños de láminas de HRGO en presencia de nanopartículas de PtCo distribuidas aleatoriamente sobre la superficie de dichas láminas. La imagen de SEM de la *Figura 24c* fue obtenida mediante un detector de electrones retrodispersados, que como se mencionó anteriormente permite observar claramente la presencia de nanopartículas de PtCo sobre las láminas de HRGO.

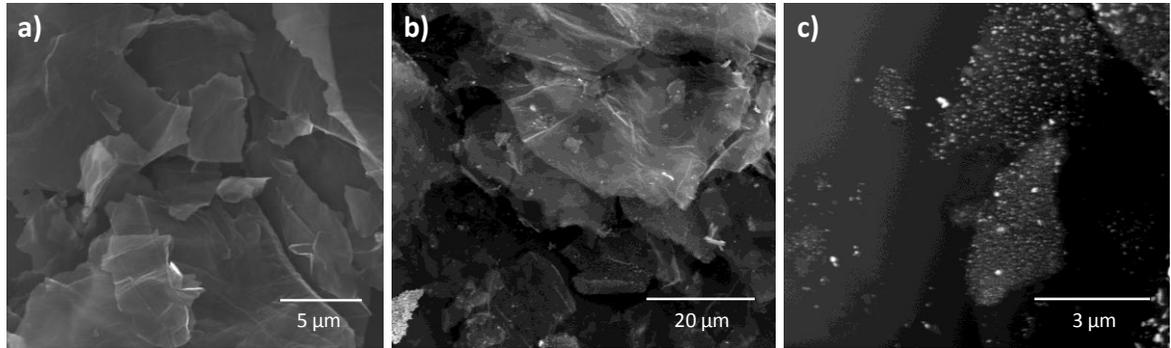


Figura 24. Micrografías electrónicas de barrido de **a)** HRGO, **b)** nanocompuestos de PtCo/HRGO a baja magnificación, **c)** nanocompuestos de PtCo/HRGO a alta magnificación mediante un detector de electrones retrodispersados.

Finalmente, en la *Figura 25* se muestran las imágenes de SEM de los nanocompuestos de nanopartículas de NiCo con HRGO, en las cuales es evidente la gran variedad de tamaños y morfologías de las láminas de HRGO. La *Figura 25a* presenta el HRGO sin nanopartículas, en donde las láminas tienen una apariencia lisa y presentan ligeros pliegues. En las *Figura 25b* y *Figura 25c*, se muestran las láminas de HRGO con nanopartículas de NiCo, en donde es posible apreciar mayor desorden de las láminas de HRGO, en relación con el resto de los nanocompuestos. Esta característica concuerda con los resultados de espectroscopia Raman, los cuales indicaron que el desorden estructural que puede ser asociado con el incremento de bordes de láminas, es mayor en los nanocompuestos de NiCo/HRGO comparado con los otros nanocompuestos de nanopartículas bimetálicas con HRGO. Además, el incremento de los bordes, podría ser atribuido al rompimiento de las láminas debido a la presencia de nanopartículas grandes, ya que el tamaño promedio de partícula de NiCo es alrededor de 40 nm (Tabla VII). Así mismo, es posible observar un depósito pobre de nanopartículas de NiCo distribuidas aleatoriamente sobre las láminas de HRGO.

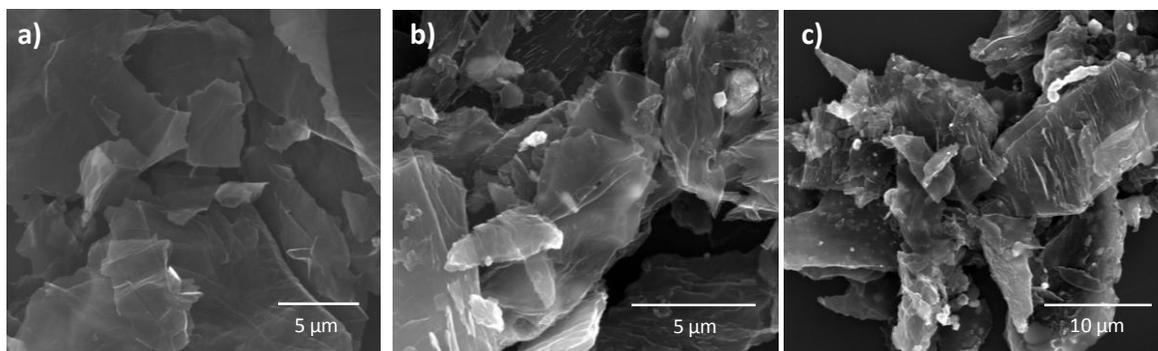


Figura 25. Micrografías electrónicas de barrido de **a)** HRGO, **b)** nanocompuestos de NiCo/HRGO a alta magnificación, **c)** nanocompuestos de NiCo/HRGO a baja magnificación.

A continuación se presentan las micrografías obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Transmisión correspondientes a los nanocompuestos de nanopartículas bimetálicas con HRGO. Así entonces, en la *Figura 26* pueden verse imágenes de TEM asociadas a los nanocompuestos de nanopartículas de PtNi con HRGO, en donde es posible apreciar diversas morfologías geométricas de las nanopartículas y una amplia distribución de tamaño de partícula desde 1 nm hasta 50 nm (*Figura 26a*). Esto es consistente con lo observado en el análisis por DRX en donde a partir de los resultados se obtuvo un tamaño promedio de partícula alrededor de 2.63 nm. Además, en la *Figura 26b* se puede observar claramente la distribución aleatoria de las nanopartículas de PtNi sobre las láminas de HRGO. Por otro lado, la *Figura 26c* muestra la imagen de HRTEM de las nanopartículas de PtNi con estructura monocristalina, en la cual se indica una la distancia interplanar de 0.218 nm correspondiente al plano (111) de la estructura tetragonal de PtNi. Finalmente, el patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED) se presenta en la *Figura 26d*, el cual revela una estructura policristalina de los nanocompuestos de PtNi/HRGO debido a la elevada cantidad de partículas pequeñas, asimismo se identificaron los planos (202), (002) y (111) correspondientes a la estructura tetragonal del PtNi.

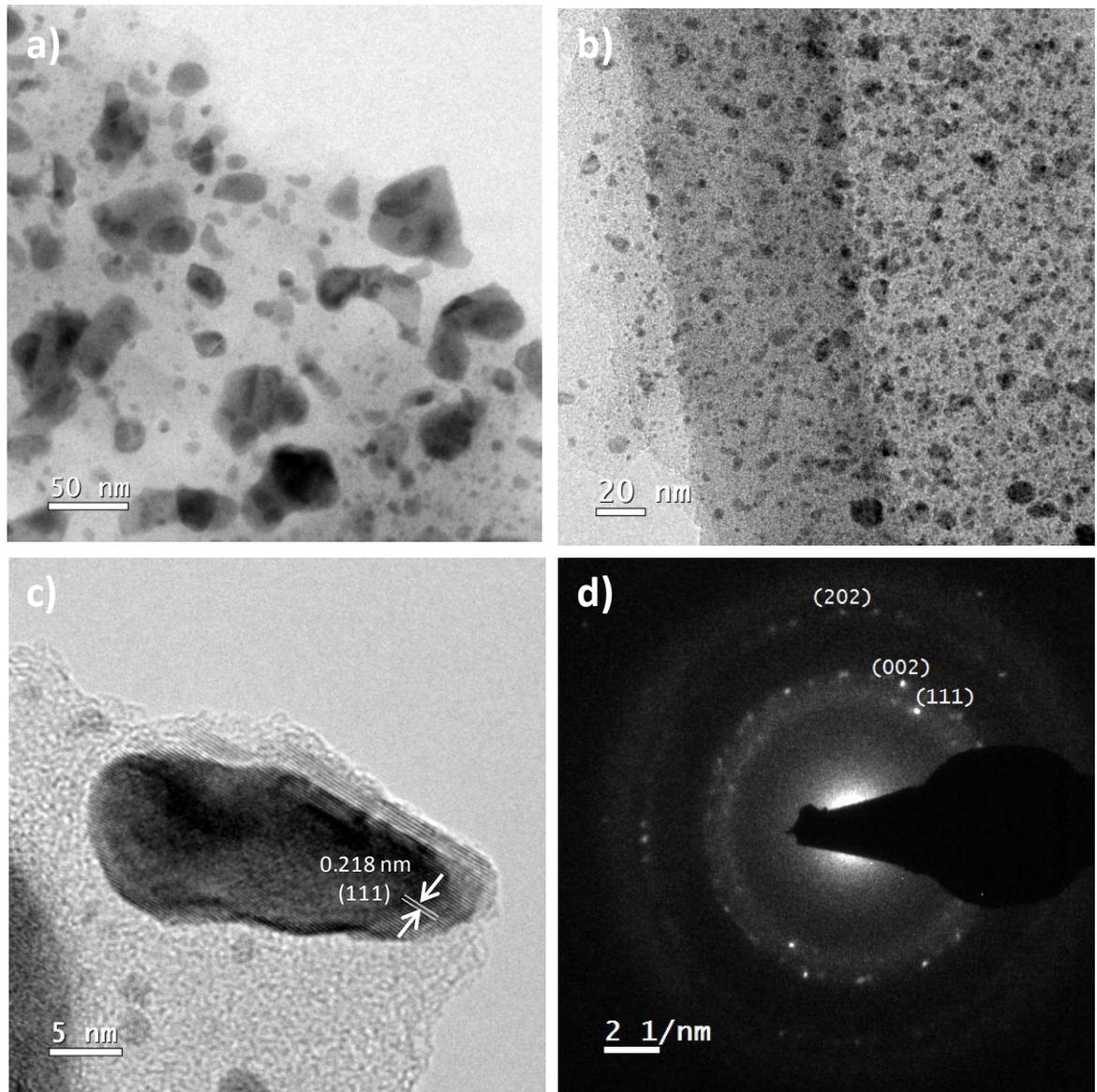


Figura 26. Micrografías electrónicas de transmisión de los nanocompuestos de nanopartículas de PtNi con HRGO: **a)** a baja magnificación, **b)** a alta magnificación, **c)** se indica la distancia interplanar que corresponde al plano (111) de la estructura cristalina tetragonal del PtNi, **d)** imagen de difracción de electrones en donde se indican los puntos de difracción asociados a los planos (202), (002) y (111) de la estructura cristalina tetragonal del PtNi.

Por otro lado, la *Figura 27* muestra las imágenes de TEM correspondientes a los nanocompuestos de nanopartículas de FePt con HRGO. De esta manera, en la *Figura 27a* es posible observar una micrografía a baja magnificación que ilustra la distribución aleatoria de nanopartículas de FePt sobre la superficie de una lámina de HRGO. Así mismo, la imagen de TEM de la *Figura 27b* revela las diversas morfologías geométricas de las nanopartículas de FePt, las cuales presentan formas de poliedros y una amplia distribución de tamaño de partícula desde 5 nm hasta 40 nm. Esto es consistente con lo observado en el análisis por DRX en donde a partir de los resultados se obtuvo un tamaño promedio de partícula alrededor de 4.87 nm. Es posible que la formas tipo poliedro estén asociadas al crecimiento de las nanopartículas en direcciones preferenciales debido a la combinación de los sistemas cristalinos del Fe y el Pt, asumiendo que el hierro presenta inicialmente la fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con estructura cristalina romboédrica y la fase platino con estructura cristalina cúbica (Tabla III), además este efecto solo se observa en los nanocompuestos de FePt/HRGO, el cual es el único sistema con nanopartículas bimetalicas que contienen Fe. Por otra parte, la imagen de HRTEM de las nanopartículas de FePt con estructura monocristalina se presenta en la *Figura 27c*, en la cual se indica una la distancia interplanar de 0.189 nm correspondiente al plano (111) de la estructura tetragonal de FePt. De la misma manera, la *Figura 27d* muestra la transformada de Fourier correspondiente al área seleccionada de la muestra mostrada en la *Figura 27c*, en donde es posible observar los *puntos de difracción* asociados al plano (111) correspondiente a la estructura tetragonal del FePt, y una estructura policristalina de los nanocompuestos de FePt/HRGO debido a las nanopartículas de menor tamaño.

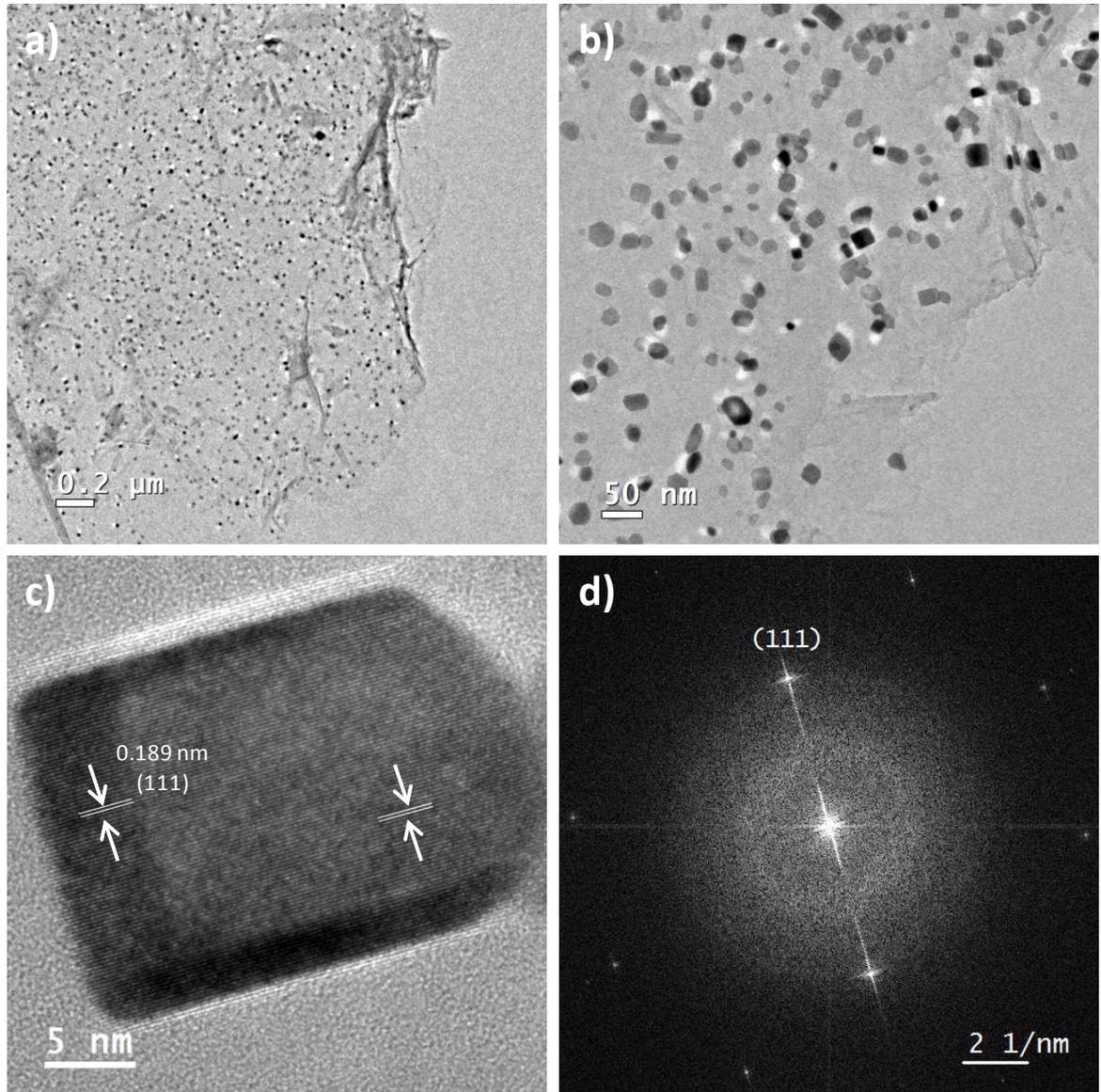


Figura 27. Micrografías electrónicas de transmisión de los nanocompuestos de nanopartículas de FePt con HRGO: **a)** a baja magnificación, **b)** a alta magnificación, **c)** se indica la distancia interplanar que corresponde al plano (111) de la estructura cristalina tetragonal del FePt, **d)** transformada de Fourier en donde se indican los puntos de difracción asociados al plano (111) de la estructura cristalina tetragonal del FePt.

Con respecto a los nanocompuestos de HRGO con nanopartículas de PtCo, las imágenes de TEM se presentan en la *Figura 28*, de este modo es posible apreciar la distribución de nanopartículas de PtCo sobre las láminas de HRGO, en donde se indica una región de mayor concentración de nanopartículas (*Figura 28a*). Estos resultados muestran que las nanopartículas metálicas se concentran en regiones preferenciales sobre las láminas de HRGO, lo cual podría ser ocasionado por la presencia de defectos libres de oxígeno o grupos funcionales presentes en las láminas^{[100],[101],[102]}. Se observa una amplia distribución de tamaños de partícula desde 2 nm hasta 100 nm, así como partículas de tamaño mayor a 100 nm presentes en menor cantidad lo cual puede ser debido a la aglomeración de nanopartículas que se forman en regiones preferenciales sobre la superficie de las láminas HRGO, lo cual podría favorecer la fusión entre ellas a altas temperaturas. La distribución de tamaños es consistente con lo observado en el análisis por DRX en donde a partir de los resultados se obtuvo un tamaño promedio de partícula alrededor de 9.55 nm. En la *Figura 28b* se muestra que a diferencia de los otros nanocompuestos en el HRGO se observó la presencia de huecos en la estructura (indicados en la figura mediante flechas). La presencia de este tipo de defectos se asocia a la eliminación de carbón amorfo^[110] durante la reacción de reducción, lo cual parece ser favorecido por la presencia de nanopartículas de PtCo. De esta manera la eliminación de carbón amorfo resulta en un material con mayor orden estructural así como el aumento de bordes de láminas de HRGO, lo cual concuerda con los resultados Raman obtenidos para este tipo de nanocompuestos de PtCo/HRGO, cuya relación D/G es menor con respecto al HRGO sin nanopartículas. Por otra parte, la *Figura 28c* muestra la imagen de HRTEM de las nanopartículas de PtCo con estructura monocristalina, en la cual se indica una la distancia interplanar de 0.254 nm correspondiente al plano (100) de la estructura tetragonal de PtCo. Así mismo, la *Figura 28d* presenta el patrón de difracción de electrones (SAED) de un área seleccionada de la muestra, el cual revela una estructura policristalina de los nanocompuestos de PtCo/HRGO debido a la elevada cantidad de partículas pequeñas, en donde se

identificaron los planos (101), (110), (200) y (211) correspondientes a la estructura tetragonal del PtCo.

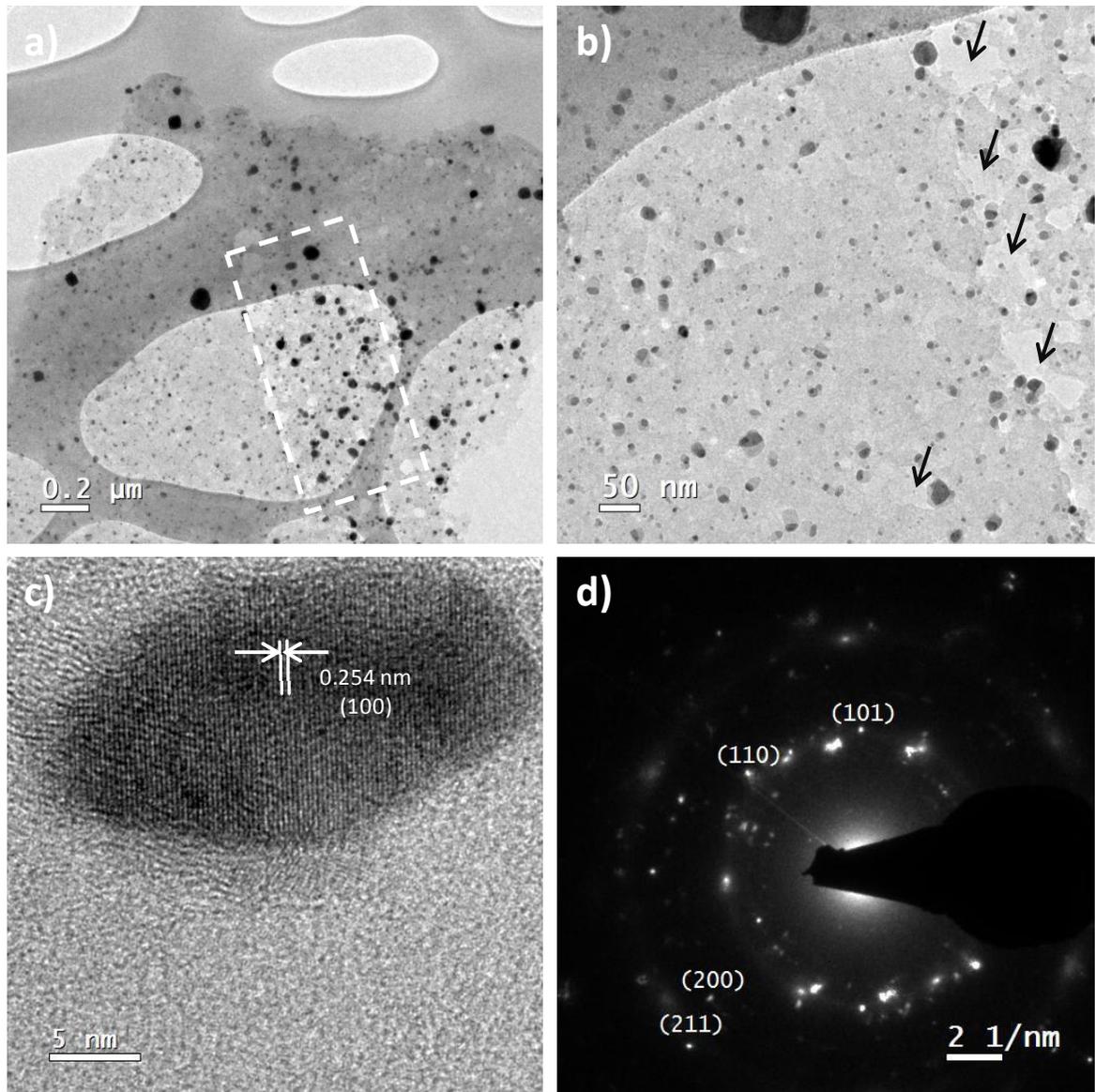


Figura 28. Micrografías electrónicas de transmisión de los nanocompuestos de nanopartículas de PtCo con HRGO: **a)** a baja magnificación, **b)** a alta magnificación, **c)** se indica la distancia interplanar que corresponde al plano (100) de la estructura cristalina tetragonal del PtCo, **d)** imagen de difracción de electrones en donde se indican los puntos de difracción asociados a los planos (211), (200), (110) y (101) de la estructura cristalina tetragonal del PtCo.

Finalmente, las imágenes de TEM relacionadas con los nanocompuestos de nanopartículas de NiCo con HRGO se presentan en la *Figura 29*. De esta manera, en la imagen de TEM mostrada en la *Figura 29a* se puede observar una distribución aleatoria de las nanopartículas de NiCo sobre la superficie de una lámina de HRGO, así como diversas morfologías geométricas de las partículas de NiCo y una amplia distribución de tamaño de partícula desde 5 nm hasta 60 nm. Esto es consistente con lo observado en el análisis por DRX en donde a partir de los resultados se obtuvo un tamaño promedio de partícula alrededor de 39.16 nm. Por otro lado, en la *Figura 29b* se muestra la presencia de nanopartículas de NiCo de mayor tamaño, en las cuales se puede observar diferencia en el contraste, lo cual indica que la estructura es irregular. En el caso de la *Figura 29c* se muestra la imagen de HRTEM de nanopartículas de NiCo con estructura monocristalina, en la cual se indica una la distancia interplanar de 0.225 nm correspondiente al plano (111) de la estructura cúbica de NiCo. De esta manera, la *Figura 29d* presenta el patrón de difracción de electrones (SAED) de un área seleccionada de la muestra, el cual revela una estructura policristalina de los nanocompuestos de NiCo/HRGO debido a la elevada cantidad de partículas pequeñas, en donde se identificaron los planos (111) y (220) correspondientes a la estructura tetragonal del NiCo.

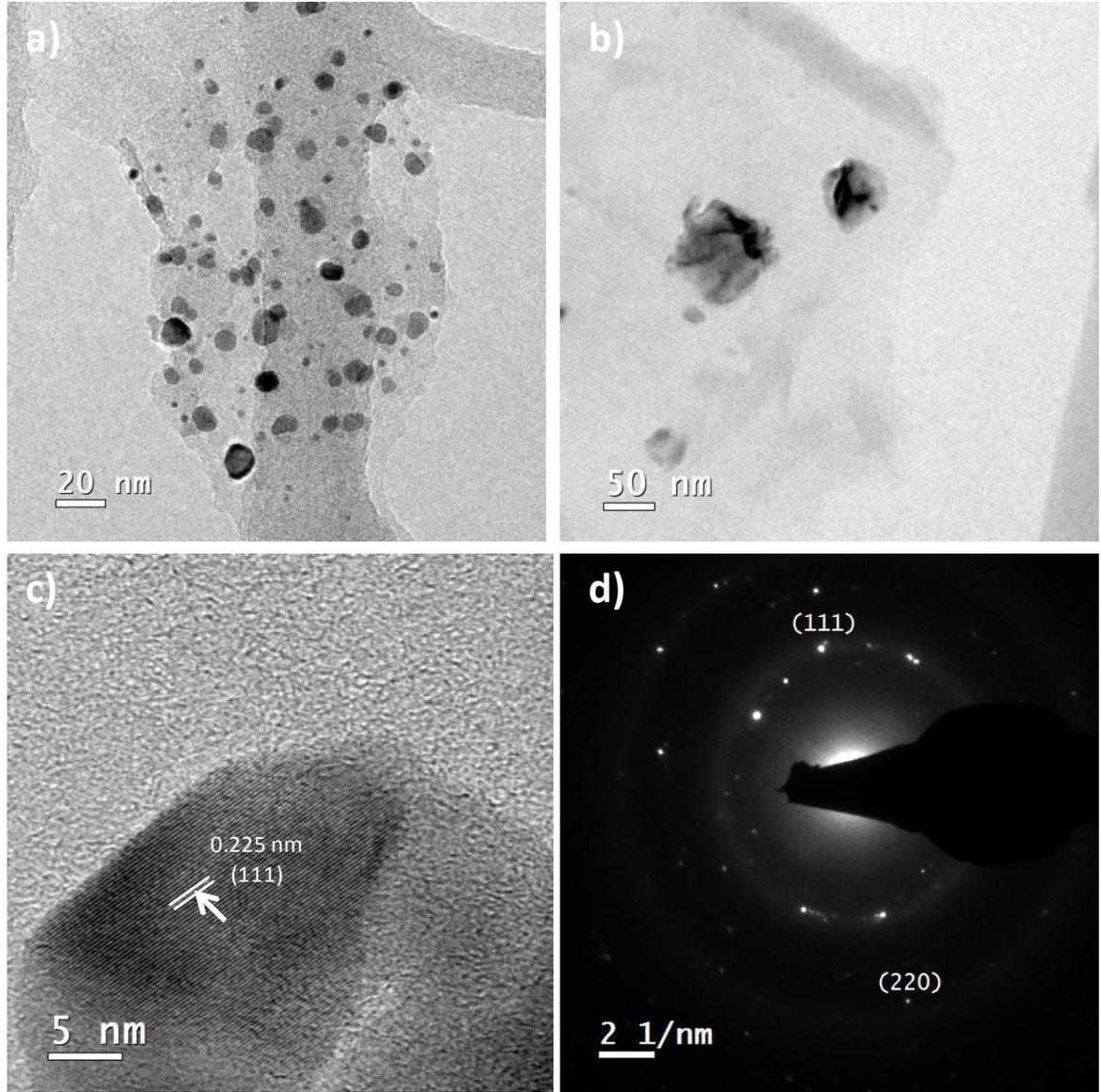


Figura 29. Micrografías electrónicas de transmisión de los nanocompuestos de nanopartículas de NiCo con HRGO: **a)** a baja magnificación, **b)** a alta magnificación, **c)** se indica la distancia interplanar que corresponde al plano (111) de la estructura cristalina cúbica del NiCo, **d)** imagen de difracción de electrones en donde se indican los puntos de difracción asociados a los planos (111) y (220) de la estructura cristalina cúbica del NiCo.

La formación de las nanopartículas monometálicas y bimetálicas sobre la superficie de las láminas de HRGO se atribuye a la fuerte interacción de las sales inorgánicas con los grupos hidroxilo en la suspensión de GO, por lo que estos grupos hidroxilo se convierten en el lazo para conectar las sales

inorgánicas con las láminas de GO^[11]. Aunado a esto, la obtención de nanopartículas monometálicas y bimetálicas es posible gracias al proceso de reducción carbotérmica, debido a que durante el tratamiento térmico los óxidos metálicos formados a partir de las sales precursoras, se combinan con los átomos de carbono provenientes de los compuestos residuales generados, lo cual da lugar a la formación de partículas metálicas.

Los procesos de nucleación y crecimiento son similares a los discutidos en el caso de los nanocompuestos de nanopartículas monometálicas con HRGO, sin embargo, en este caso en base a los resultados obtenidos es posible determinar que la nucleación será alcanzada por la especie metálica que se reduce más fácilmente y que además requiera un menor radio crítico para ser estable termodinámicamente. De esta manera, la evolución en el crecimiento de las partículas estará dada por la difusión de los átomos de la otra especie metálica presente y del resto de las partículas, hasta lograr la formación de la fase bimetálica estable. Por lo tanto el tamaño de las nanopartículas será determinado por la nucleación, la temperatura a la cual se obtiene la fase cristalina estable y el tiempo del tratamiento térmico. Además, como se mencionó anteriormente, la diversidad en los tamaños de partícula indica una difusión limitada debido a la fuerte interacción entre las partículas y la matriz de HRGO. Cabe mencionar que las especies metálicas elegidas (Pt, Co, Fe, Ni) obedecen las condiciones de Hume-Rothery^[111], es decir, presentan radio atómico, valencia y electronegatividades similares, lo cual permitió la solubilidad total entre ambos componentes metálicos para la formación de las aleaciones bimetálicas.

Por otro lado se han realizado varios estudios teóricos que indican que la unión entre diferentes metales y la superficie de carbono es dependiente de interacciones de Van der Waals, específicamente de interacciones de dispersión de London, las cuales son fuerzas débiles no covalentes derivadas de la correlación de electrones no localizados.^{[112],[113]} Aunado a esto, Zólyomi^[114] y col. investigaron las energías de enlace de metales de transición de las series 4d y 5d sobre láminas de grafeno, encontrando que los metales al

final de la serie, como Au y Ag, se unen débilmente, mientras que los metales al principio de la serie se unen con mayor fuerza, además de que esta unión era más fuerte en las regiones en donde existían huecos, lo cual se corroboró mediante análisis de TEM de los nanocompuestos, mostrando que la distribución de las nanopartículas sobre las láminas de HRGO presenta mayor concentración en regiones preferenciales. Por lo tanto, se puede decir que en la presente investigación, la interacción entre el HRGO y las nanopartículas monometálicas y bimetálicas, está dada por fuerzas débiles de tipo Van der Waals, las cuales específicamente se generan por interacciones de dispersión de London^[115], es decir entre dos dipolos instantáneamente inducidos.

3.3. Propiedades magnéticas de nanocompuestos de nanopartículas monometálicas y bimetálicas con HRGO

En esta sección se discutirán las propiedades magnéticas del HRGO y de los nanocompuestos de nanopartículas monometálicas y bimetálicas con HRGO. Se pretende conocer la contribución magnética del HRGO y de las nanopartículas, así como la interacción magnética entre ambos componentes. Además, para complementar el estudio se determinó la temperatura de transición magnética de algunos sistemas, el comportamiento magnético dependiente de la temperatura y la imanación en función del campo magnético aplicado.

3.3.1. Propiedades magnéticas del HRGO

Las medidas magnéticas realizadas a temperatura ambiente y campos bajos de hasta 2 T indicaron que el HRGO exhibe diamagnetismo a temperatura ambiente, con una susceptibilidad másica $\chi_m \approx -2.17 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$. El comportamiento diamagnético del HRGO a temperatura ambiente es originado únicamente por el cambio de momento angular orbital mediante la aplicación del campo magnético. Sin embargo, los ciclos de histéresis magnética del

HRGO a las temperaturas de 2 K, 10 K y 30 K (*Figura 30*) muestran que el diamagnetismo decrece conforme la temperatura disminuye de 30 K a 2 K, mostrando un comportamiento paramagnético a partir de la temperatura de 10 K. Estos resultados muestran que el HRGO es paramagnético a temperaturas por debajo de 10 K debido a las interacciones entre el momento angular orbital de los electrones alrededor del núcleo y el espín de los electrones, las cuales causan que los momentos magnéticos libres tiendan a alinearse débilmente con el campo magnético. Este tipo de comportamiento magnético dependiente de la temperatura, fue observado previamente en láminas de grafeno obtenido mediante exfoliación directa de grafito^[36], sin embargo, no se ha observado en materiales a base de HRGO.

Por otro lado, la *Figura 31* muestra el ajuste de los datos de imanación del HRGO obtenidos a 2 K, dicho ajuste se llevó a cabo mediante la siguiente función de Brillouin:

$$M = NgJ\mu_B \left[\frac{2J+1}{2J} \operatorname{ctnh} \left(\frac{(2J+1)x}{2J} \right) - \frac{1}{2J} \operatorname{ctnh} \left(\frac{x}{2J} \right) \right] \quad (3)$$

en donde $x = gJ\mu_B H/k_B T$, μ_B es el magnetón de Bohr, k_B es la constante de Boltzmann, J es el número de momento angular, N es el número de espines presentes y g es el factor giromagnético. Por lo tanto, asumiendo $g = 2$, el valor de $J = 5/2$ proporciona el mejor ajuste. Por lo tanto, de acuerdo con el ajuste el número de espines presentes es $N = 5.2 \times 10^{18} \text{ g}^{-1}$. El número de espines debe de estar fuertemente influenciado por las características estructurales del HRGO generadas por el método de síntesis, de acuerdo con estudios teóricos que sugieren que las características a escala atómica como el arreglo de los átomos en los bordes de las láminas de grafeno, pueden inducir un momento magnético.^[29]

Por lo anterior, usando los valores de J y N , se calcularon los valores de M en función de la *temperatura* mediante la ley de Curie Weiss $M/H = (NJ(J + 1)g^2\mu_B^2)/(3k_B T)$, logrando muy buen ajuste con respecto a los

valores experimentales, el cual se presenta en la *Figura 32*. De esta manera, los resultados indican que el paramagnetismo resulta principalmente del material de HRGO, antes que de los subproductos de reacción. Así mismo, esto es confirmado porque no se obtuvo un buen ajuste para $J = 1/2$, el cual es el valor esperado para vacancias e impurezas atómicas.^[36] Además, se calculó el momento magnético $\mu = gJ\mu_B$, obteniendo un valor de $5 \mu_B$ por cada 10,000 átomos de carbono, asumiendo que el paramagnetismo se debe a una sola especie de espines no interactuantes con una concentración de 100 ppm.

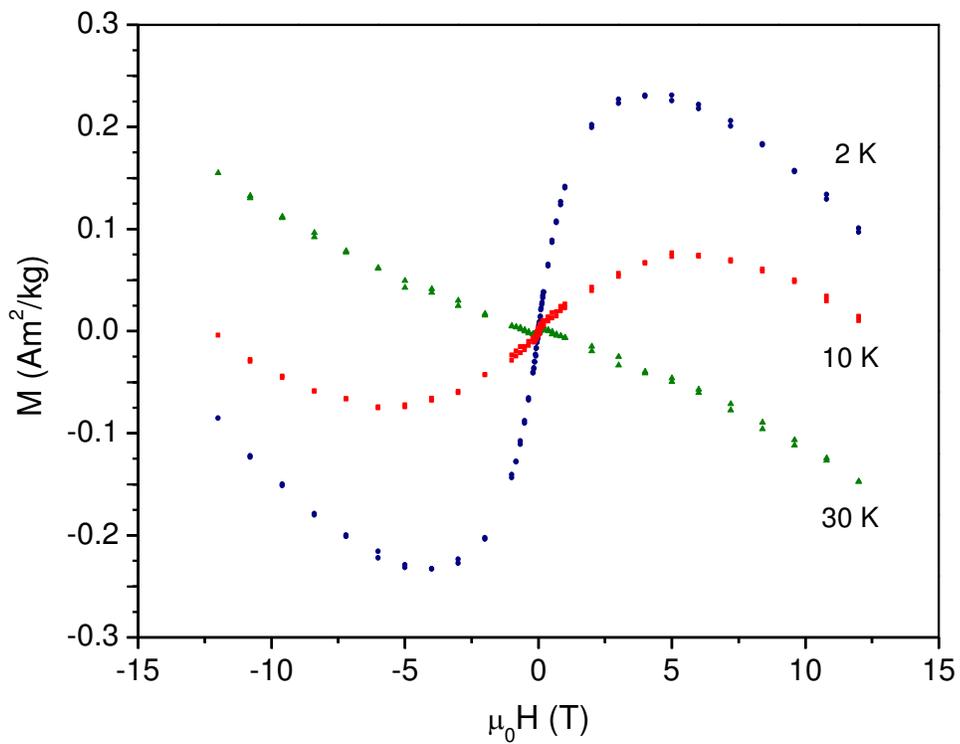


Figura 30. Comportamiento magnético del HRGO a las temperaturas de 2 K, 10 K y 30 K.

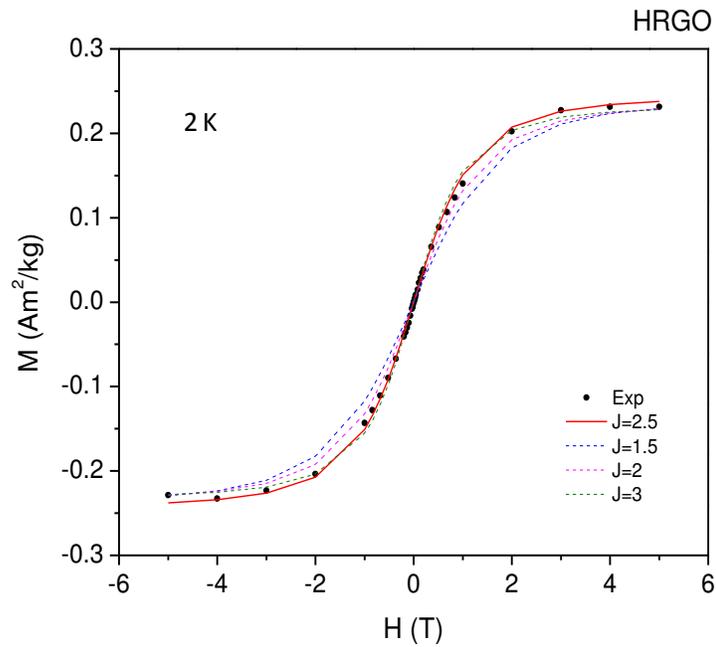


Figura 31. Ajuste de los datos de imanación del HRGO mediante la función de Brillouin para diferentes valores de J . El fondo diamagnético fue restado.

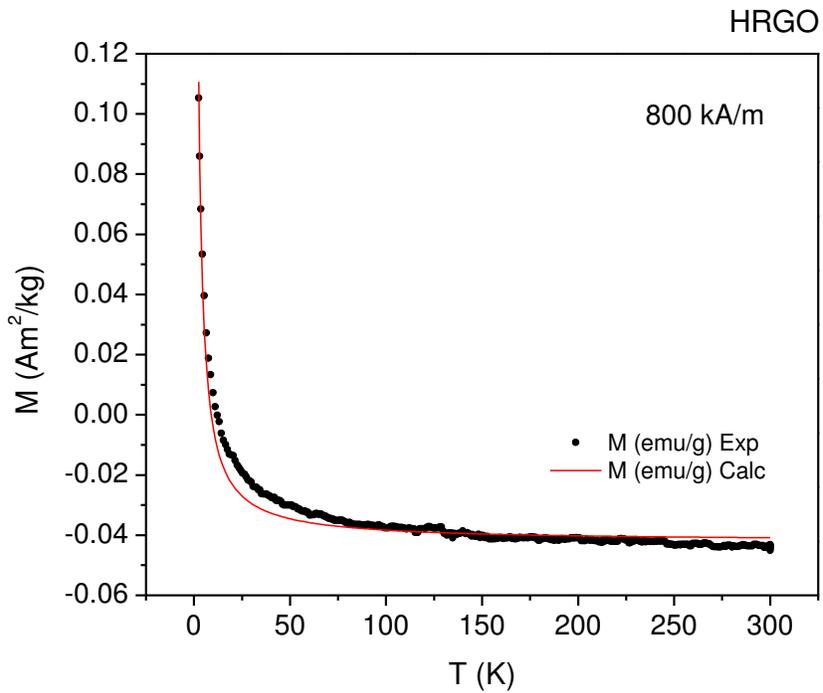


Figura 32. Medidas de imanación del HRGO en función de la temperatura para un campo externo aplicado de 800 kA/m. Se presenta la imanación calculada mediante la ley de Curie Weiss, la cual es consistente con $J = 2.5$ ($N = 5.2 \times 10^{18} \text{ g}^{-1}$).

El comportamiento diamagnético observado en nuestros resultados no coincide con lo observado en reportes anteriores para el HRGO^{[31],[32],[33],[34]}, sin embargo, en la mayoría de las publicaciones la reducción del GO se lleva a cabo químicamente con hidrato de hidracina, contrariamente con la presente investigación en donde el RGO se obtiene a partir de la reducción térmica de GO. Dichas publicaciones carecen de un análisis estructural exhaustivo, por lo que no es posible comparar los resultados de DRX, para corroborar que el HRGO tiende a presentar una distancia interlamina similar a la del grafito (Figura 8). En nuestro caso la reducción térmica del GO permite una mayor eliminación de residuos de reacción y mayor ordenamiento de la microestructura promovido por la temperatura a la cual se somete el sistema, por lo que este ordenamiento estructural puede permitir el comportamiento diamagnético intrínseco del HRGO. De la misma manera, los resultados Raman (Figura 11) no muestran la presencia de Mn^{3+} en contraste con los resultados obtenidos por *Paratala y col.*^[31] Por lo tanto, en base a los reportes existentes en la literatura sobre el comportamiento magnético del RGO, es congruente que el HRGO obtenido en esta investigación exhiba un comportamiento diamagnético intrínseco a temperatura ambiente originado únicamente por la estructura gráfica^{[35],[36]}, lo cual es posible debido a la ausencia de impurezas paramagnéticas que podrían ser ocasionadas por el método de síntesis y por la ausencia de impurezas ferromagnéticas relacionadas con algún tipo de contaminación. Por otro lado, para este tipo de materiales de RGO también sería esperado que el HRGO obtenido en este estudio presente un comportamiento paramagnético a temperatura ambiente, el cual estaría relacionado con la presencia de impurezas de iones Mn^{2+} o Mn^{3+} debido al permanganato de potasio usado para la obtención del GO, y en menor medida a la estructura gráfica.

Sin embargo, el campo del magnetismo basado en carbono siempre ha sido un área de investigación muy controversial, la cual ha sufrido de una pobre reproducibilidad de los resultados experimentales.^[29] En la presente investigación se encontró que las medidas magnéticas del HRGO pueden variar

notablemente. En la *Figura 33* se presentan tres medidas magnéticas correspondientes al ciclo de histéresis del HRGO a temperatura ambiente. La *Figura 33a* pertenece a la muestra de HRGO original analizada previamente, la cual presentó un comportamiento diamagnético a temperatura ambiente. En el caso de la *Figura 33b*, se presenta el ciclo de histéresis obtenido mediante la reproducción de las medidas magnéticas de la muestra de HRGO original, utilizando otro magnetómetro (VSM-SQUID). El resultado indica un comportamiento paramagnético del HRGO a temperatura ambiente, así como muy bajos valores de imanación. La diferencia entre ambos resultados sugiere que las medidas magnéticas llevadas a cabo en diferentes equipos de medida pueden variar notablemente, lo cual puede deberse a variables del entorno que puedan causar interferencias, técnicas de medida o sensibilidad del equipo. Por otro lado, se realizó nuevamente la síntesis de HRGO mediante el mismo método y condiciones experimentales, obteniendo la muestra denominada HRGO-2. El ciclo de histéresis obtenido a temperatura ambiente para dicha muestra se presenta en la *Figura 33c*. El comportamiento del ciclo de histéresis sugiere un ordenamiento ferromagnético con valores de imanación bajos, así como poca coercitividad y remanencia. Sin embargo, se observa una ligera pendiente que no corresponde a un material ferromagnético puro, lo cual puede asociarse a la presencia de otra fase magnética. De esta manera, sería posible atribuir el comportamiento ferromagnético del HRGO a la presencia de impurezas magnéticas, además de una fase paramagnética o diamagnética relacionada con el comportamiento intrínseco del HRGO. En base a los estudios magnéticos sobre HRGO, el comportamiento ferromagnético es asociado con la presencia de trazas de Mn^{2+} o Mn^{3+} producidas durante el proceso de oxidación del GO por el uso de permanganato de potasio, lo cual puede indicar que probablemente existen mayores residuos de reacción en la muestra HRGO-2.

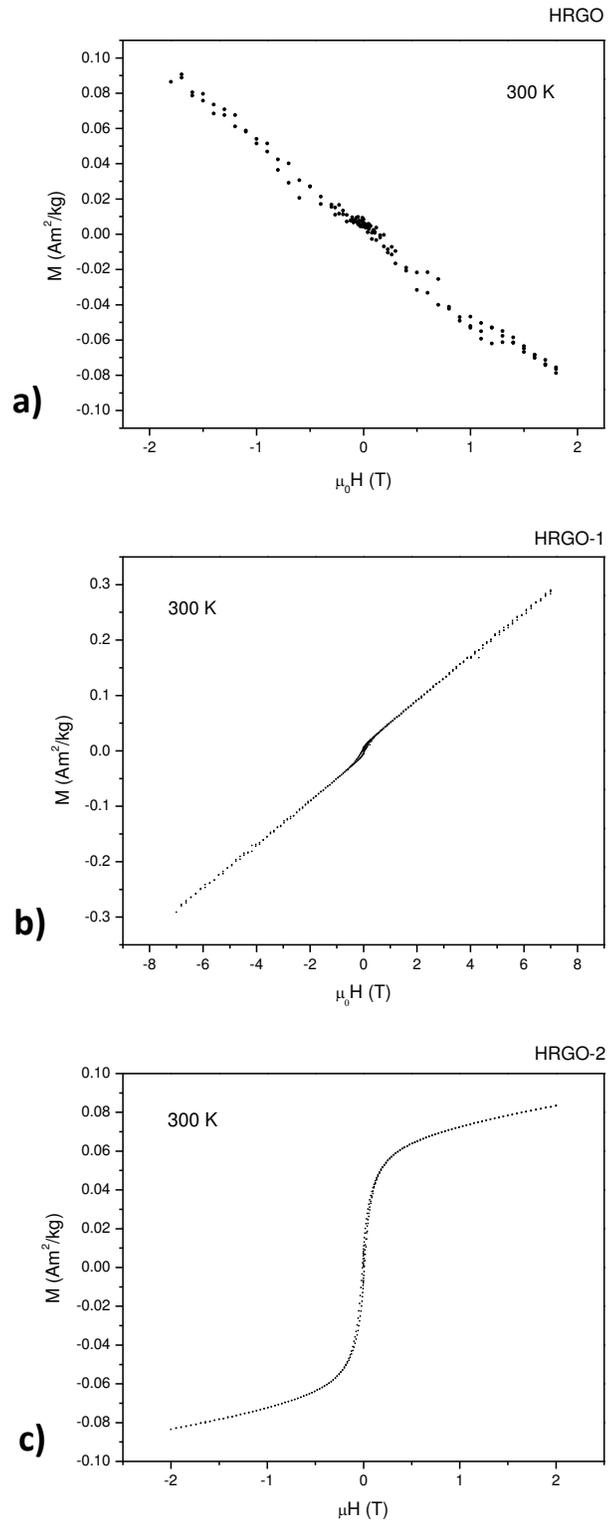


Figura 33. Ciclos de histéresis obtenidos a temperatura ambiente para tres muestras de HRGO: **a)** HRGO original, **b)** reproducción de la medida del HRGO original utilizando otro magnetómetro (VSM-SQUID) y **c)** HRGO sintetizado nuevamente reproduciendo el método de síntesis original.

3.3.2. Propiedades magnéticas del HRGO con nanopartículas monometálicas y bimetálicas

Conociendo el comportamiento magnético del HRGO, es posible analizar el comportamiento magnético del HRGO en presencia de nanopartículas monometálicas y bimetálicas. La *Figura 34* presenta el comportamiento magnético del nanocompuesto de nanopartículas de Co con HRGO (Co/HRGO). El ciclo de histéresis magnética obtenido a una temperatura de 300K y campos bajos de hasta 2 T (*Figura 34a*) indica una imanación de saturación de $M_s = 32.86 \text{ Am}^2/\text{kg}$, una remanencia $M_r = 0.938 \text{ Am}^2/\text{kg}$ y un campo coercitivo $\mu_0 H_c = 0.005 \text{ T}$, lo cual señala la tendencia a presentar un comportamiento superparamagnético. Así mismo, el ciclo de histéresis a altos campos de hasta 15 T presentado en la *Figura 34b* muestra una imanación de saturación más definida, y determina el comportamiento superparamagnético del nanocompuesto de Co/HRGO. Finalmente, la *Figura 34c* presenta el ciclo de histéresis obtenido a una temperatura de 5 K y altos campos, en donde se aprecia el aumento de la imanación de saturación comparado con los ciclos de histéresis obtenidos a 300 K y 150 K (*Figura 34d*), lo cual podría deberse a la contribución paramagnética del HRGO a baja temperatura y a los efectos de anisotropía magnética de superficie de las nanopartículas de menor tamaño.^[116]

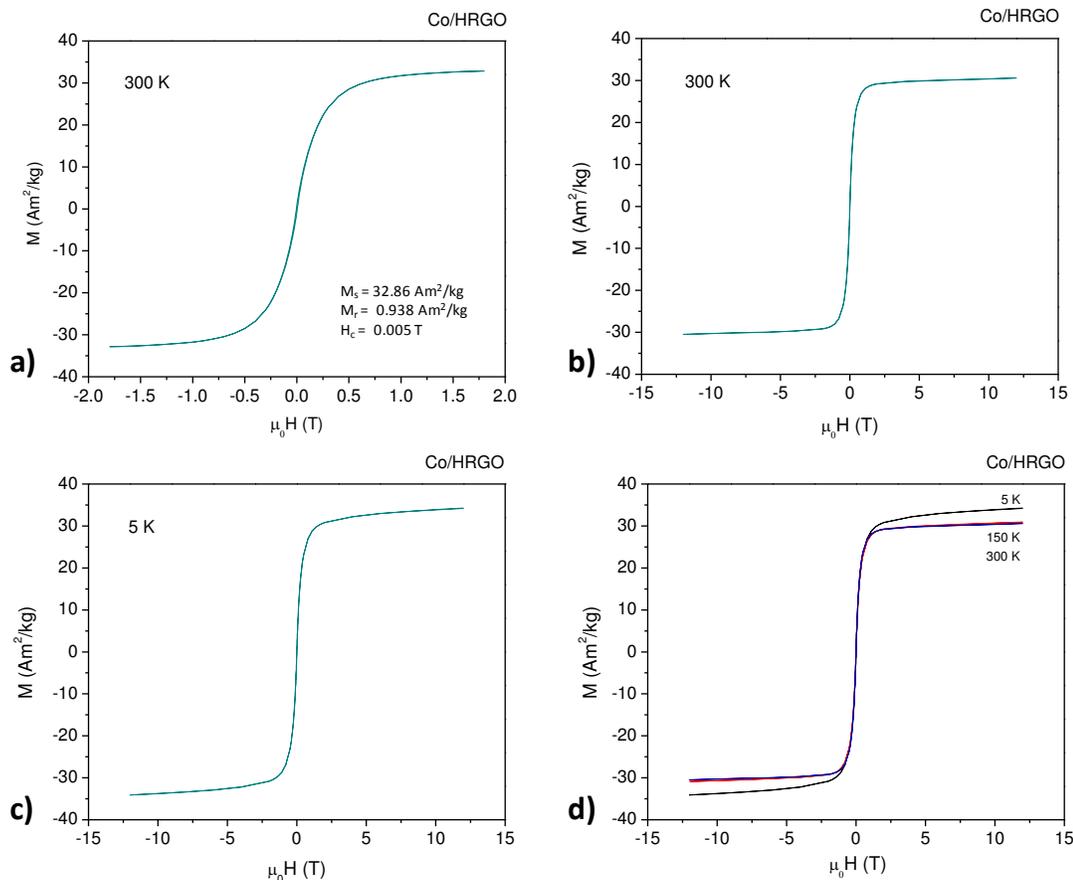


Figura 34. Comportamiento magnético del nanocompósito de nanopartículas de Co con HRGO. **a)** Ciclo de Histéresis obtenido a temperatura ambiente (300 K) y un intervalo de campo magnético hasta 2 T, **b)** Ciclo de Histéresis obtenido a temperatura ambiente (300 K) y un intervalo de campo magnético hasta 15 T, **c)** Ciclo de Histéresis obtenido a una temperatura de 5 K y un intervalo de campo magnético hasta 15 T, **d)** Comparación de los ciclos de histéresis obtenidos a las temperaturas de 300 K, 150 K y 5 K.

Respecto a los nanocompósitos de nanopartículas bimetálicas con HRGO, primeramente se presenta el comportamiento magnético del nanocompósito de nanopartículas de FePt con HRGO (*Figura 35*). De esta manera, los ciclos de histéresis magnética a temperatura ambiente, campos bajos (*Figura 35a*) y campos altos (*Figura 35b*), permiten apreciar que no se alcanza la saturación magnética en estas condiciones, además la forma del ciclo es resultado de la suma de distintas fases magnéticas en el mismo sistema debido a la presencia de diferentes tamaños y morfologías de las

partículas^[117] (Figura 27). En general, existen estudios que indican una dependencia directa de las propiedades magnéticas con el tamaño de partícula^[118], en el caso de las nanopartículas de FePt se ha reportado un comportamiento superparamagnético para tamaños de partícula menores a 30 nm, mientras que el aumento en el tamaño de partícula da lugar a un comportamiento ferromagnético^[119].

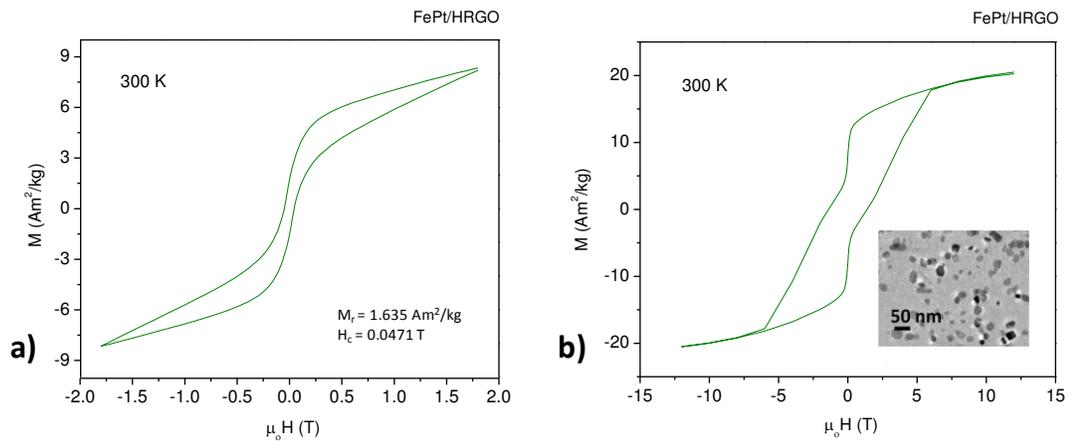


Figura 35. Comportamiento magnético del nanocompuesto de nanopartículas de FePt con HRGO. **a)** Ciclo de Histéresis obtenido a temperatura ambiente (300 K) y un intervalo de campo magnético hasta 2 T, **b)** Ciclo de Histéresis obtenido a temperatura ambiente (300 K) y un intervalo de campo magnético hasta 15 T.

En la Figura 36 se muestra el comportamiento magnético correspondiente al nanocompuesto de nanopartículas de PtCo con HRGO, en donde se observan los ciclos de histéresis magnética a temperatura ambiente, campos bajos (Figura 36a) y campos altos (Figura 36b), en este caso se obtiene un comportamiento similar al observado para el nanocompuesto de FePt/HRGO, encontrándose que la forma del ciclo corresponde a la suma de dos fases magnéticas presentes en el mismo sistema ocasionadas por los diferentes tamaños de partícula (Figura 27), así mismo la saturación magnética no se alcanza en las condiciones mencionadas. Además, la Figura 36d presenta una comparación de los ciclos de histéresis del nanocompuesto de PtCo/HRGO a las temperaturas de 5 K, 150 K y 300 K a campos altos de hasta

15 T. De esta manera es posible observar que la imanación obtenida a una temperatura de 5 K (*Figura 36c*) aumenta y el ciclo de histéresis es deformado, por lo que en este caso el comportamiento es igualmente asociado a la contribución paramagnética del HRGO a baja temperatura, y a la influencia de los efectos de anisotropía magnética de superficie de las nanopartículas de menor tamaño, tal como se determinó en el caso de los nanocompuestos de nanopartículas monometálicas con HRGO.

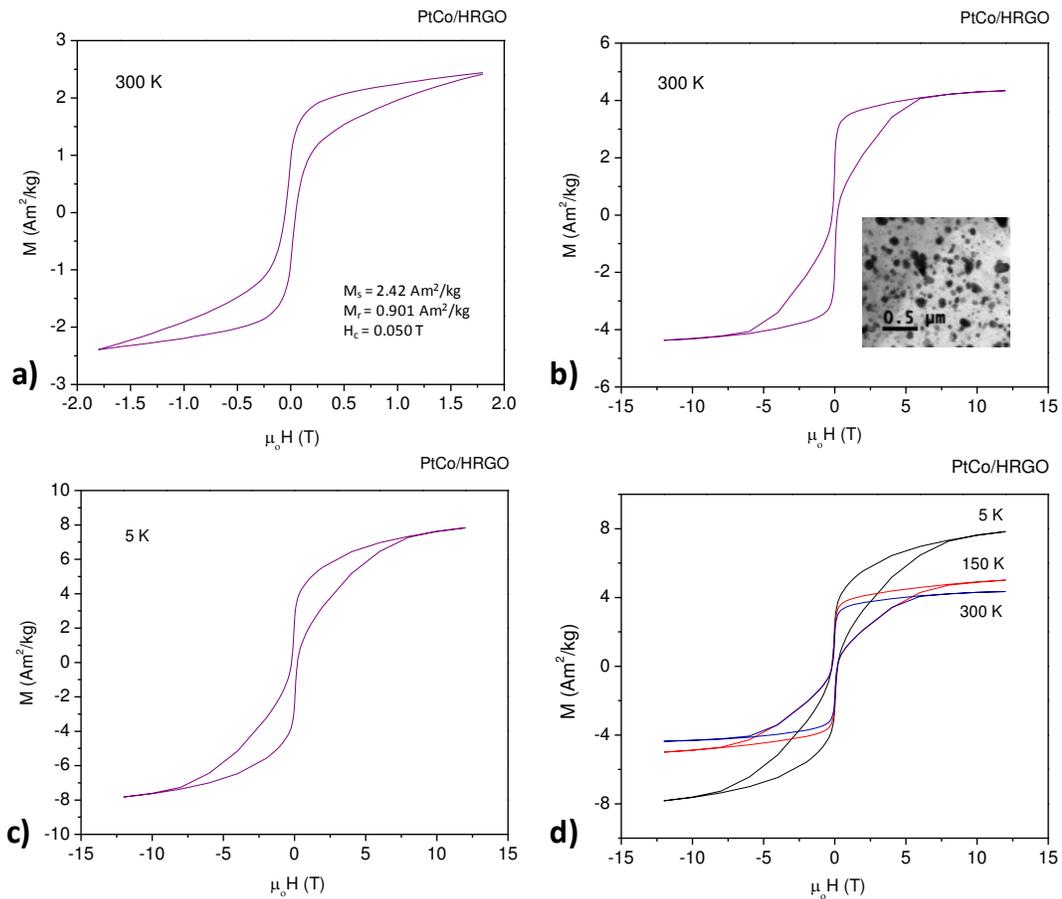


Figura 36. Comportamiento magnético del nanocompuesto de nanopartículas de PtCo con HRGO. **a)** Ciclo de Histéresis obtenido a temperatura ambiente (300 K) y un intervalo de campo magnético hasta 2 T, **b)** Ciclo de Histéresis obtenido a temperatura ambiente (300 K) y un intervalo de campo magnético hasta 15 T, **c)** Ciclo de Histéresis obtenido a una temperatura de 5 K y un intervalo de campo magnético hasta 15 T, **d)** Comparación de los ciclos de histéresis obtenidos a las temperaturas de 300 K, 150 K y 5 K.

Por otra parte, el comportamiento magnético del nanocompósito de nanopartículas de NiCo con HRGO se presenta en la *Figura 37*. El ciclo de histéresis obtenido a una temperatura de 300 K y campos bajos de hasta 2 T (*Figura 37a*) indica una imanación de saturación de $M_s = 18.40 \text{ Am}^2/\text{kg}$, una remanencia $M_r = 0.752 \text{ Am}^2/\text{kg}$ y un campo coercitivo $\mu_0 H_c = 0.004 \text{ T}$, lo cual señala la tendencia a presentar un comportamiento superparamagnético. Así mismo, el ciclo de histéresis a altos campos de hasta 15 T presentado en la *Figura 37b* muestra una imanación de saturación más definida y determina el comportamiento superparamagnético del nanocompósito de NiCo/HRGO. Además, la *Figura 37c* presenta el ciclo de histéresis obtenido a una temperatura de 5 K y campos altos, en donde se aprecia el aumento de la imanación de saturación por la contribución paramagnética del HRGO y efectos de anisotropía magnética de las nanopartículas de menor tamaño a baja temperatura, de esta forma el ciclo mencionado es comparado con los ciclos de histéresis obtenidos a 300 K y 150 K (*Figura 37d*).

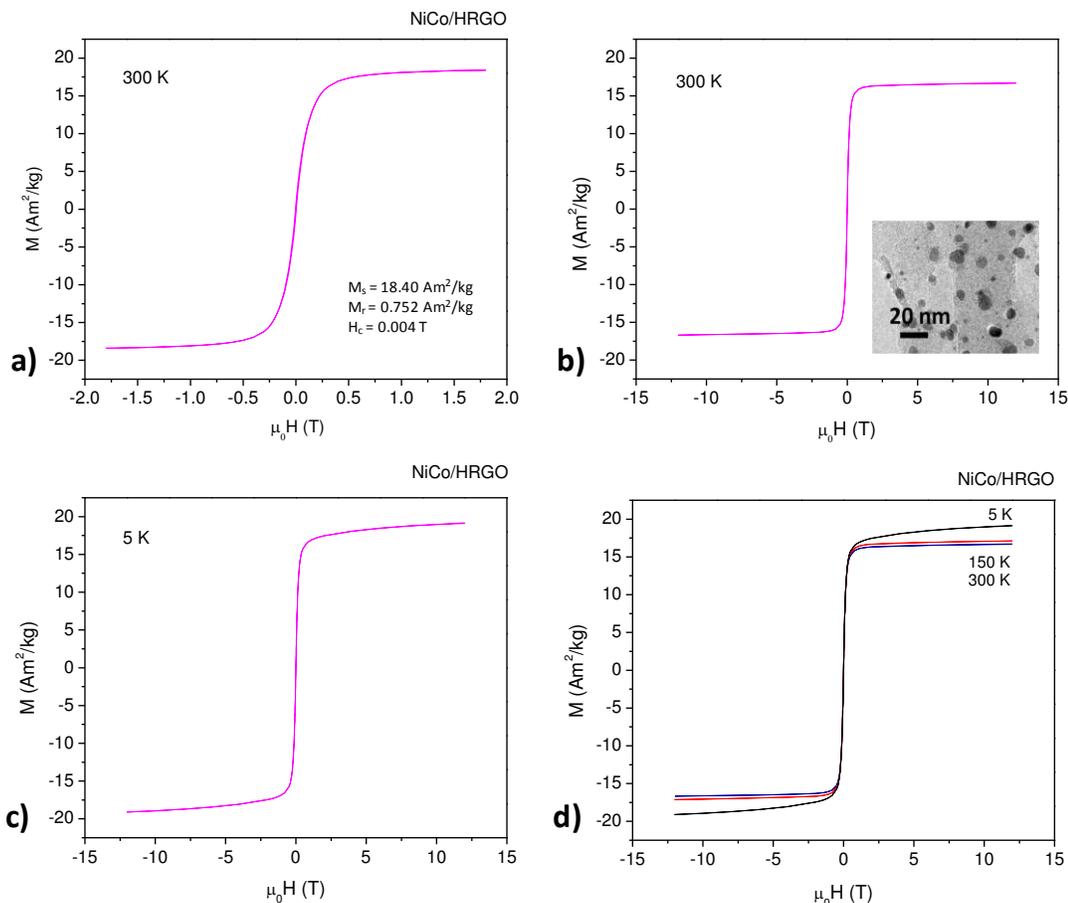


Figura 37. Comportamiento magnético del nanocompósito de nanopartículas de NiCo con HRGO. **a)** Ciclo de Histéresis obtenido a temperatura ambiente (300 K) y un intervalo de campo magnético hasta 2 T, **b)** Ciclo de Histéresis obtenido a temperatura ambiente (300 K) y un intervalo de campo magnético hasta 15 T, **c)** Ciclo de Histéresis obtenido a una temperatura de 5 K y un intervalo de campo magnético hasta 15 T, **d)** Comparación de los ciclos de histéresis obtenidos a las temperaturas de 300 K, 150 K y 5 K.

En la *Figura 38* se muestran los ciclos de histéresis magnética obtenida a temperatura ambiente y campos bajos de hasta 2 T correspondientes a los nanocompósitos de NiCo/HRGO y Co/HRGO, de esta manera se puede apreciar que el nanocompósito de Co/HRGO muestra una mayor imanación, con respecto a las nanopartículas con contenido de Ni, además los valores del campo coercitivo e imanación remanente son similares en ambos casos. Sin embargo, el comportamiento del ciclo de histéresis del nanocompósito de

NiCo/HRGO muestra una saturación magnética más definida, la cual se alcanza a un menor campo magnético aplicado.

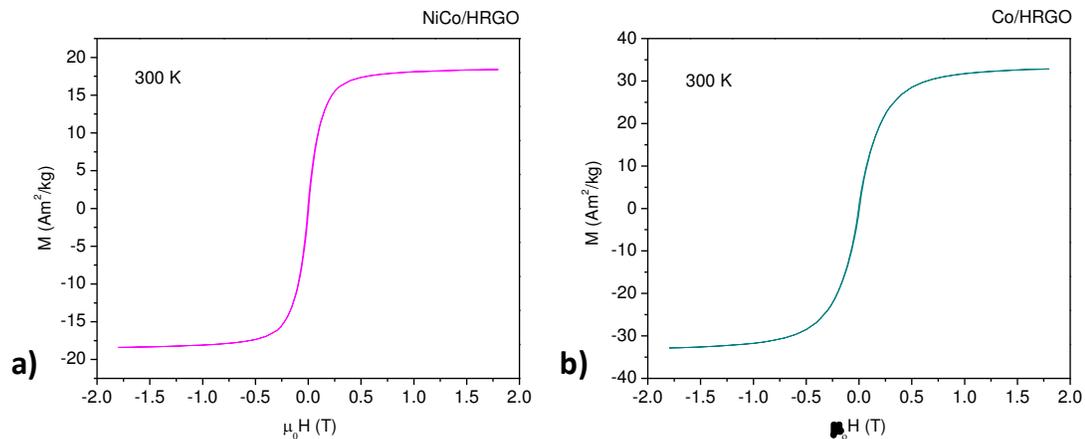


Figura 38. Comparación de los ciclos de histéresis obtenidos a temperatura ambiente (300 K) y campos bajos para los nanocompuestos de nanopartículas de **a)** NiCo y **b)** Co con HRGO.

Finalmente, la *Figura 39* muestra las medidas magnéticas del nanocompuesto de nanopartículas de PtNi con HRGO. Así entonces, la curva de histéresis obtenida a temperatura ambiente y campos bajos de hasta 2 T, presentada en la *Figura 39a* indica una imanación de saturación de $M_s = 0.8 \text{ Am}^2/\text{kg}$, una imanación de remanencia $M_r = 0.19 \text{ Am}^2/\text{kg}$ y un campo coercitivo $\mu_0 H_c = 0.11 \text{ T}$. Por otro lado, en la *Figura 39b* se presenta la evolución de la imanación dependiente de la temperatura bajo un campo aplicado de 40 kA/m. De esta forma, la curva de imanación sugiere un ordenamiento ferrimagnético de las nanopartículas de PtNi con una temperatura de Curie de 385 °C. Además, se llevaron a cabo medidas *Zero Field Cooling* y *Field Cooling* bajo un campo aplicado de 4 kA/m (*Figura 39c*), en donde se identificaron varias temperaturas de bloqueo, tales como la *temperatura de irreversibilidad* (T_{irr}) relacionada con la temperatura de bloqueo de las nanopartículas de mayor tamaño, la *temperatura máxima* (T_{max}) asociada con la temperatura de bloqueo de las nanopartículas con un tamaño promedio de 2.5 nm, y el incremento del momento magnético a temperaturas por debajo de 25 K atribuido a la

contribución paramagnética del HRGO. Este comportamiento se debe a que el sistema presenta una distribución de tamaños de partícula, anisotropía y formas, por lo cual se presenta una distribución de barreras de energía y tiempos de relajación. La *Figura 39d* muestra la curva de histéresis a las temperaturas de 2 K, 150 K y 300 K, y campos altos de hasta 10 T. De esta manera, la curva de histéresis obtenida a 2 K se ve influenciada por la contribución paramagnética del HRGO a baja temperatura y a los diferentes efectos de anisotropía magnética del sistema debido a la amplia distribución de tamaños de partícula (*Figura 29*), como era de esperarse en base las evidencias observadas en las medidas magnéticas en los diferentes sistemas.

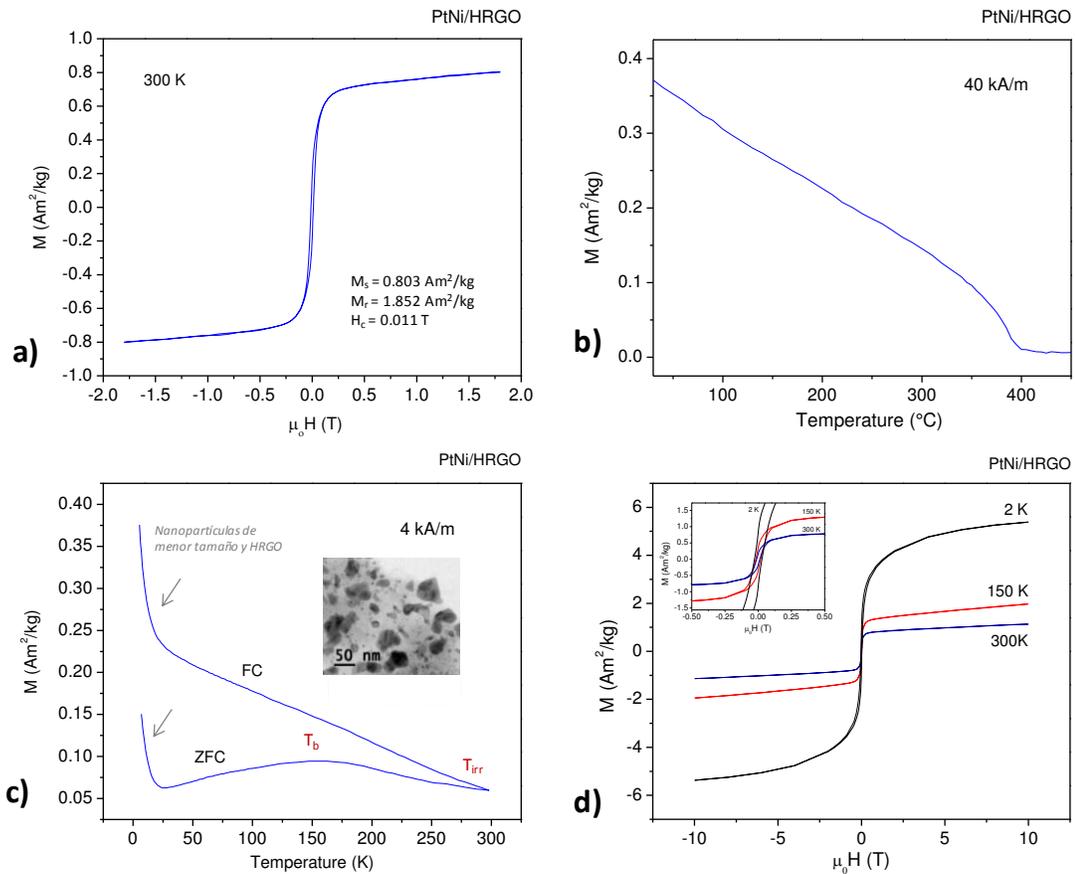


Figura 39. Comportamiento magnético del nanocompuesto de nanopartículas de PtNi con HRGO. **a)** Ciclo de histéresis obtenido a temperatura ambiente (300 K) y un intervalo de campo magnético hasta 2 T, **b)** Imanación dependiente de la temperatura a un campo aplicado de 40 kA/m, **c)** Medidas de FC-ZFC a un campo de 4 kA/m, **d)** Comparación de los ciclos de histéresis obtenidos a las temperaturas de 300 K, 150 K y 5 K.

En la *Figura 40* se observa claramente el brusco aumento de la imanación de saturación y cambio de forma de los ciclos de histéresis obtenidos a la temperatura de 5 K, se ejemplifica tanto para los nanocompuestos de PtCo/HRGO (*Figura 40a*), como para los nanocompuestos de PtNi/HRGO (*Figura 40b*). Este comportamiento es atribuido a la contribución paramagnética del HRGO a baja temperatura y a los efectos de anisotropía magnética superficial de las nanopartículas más pequeñas (< 30 nm), las cuales además pueden encontrarse en un estado bloqueado a bajas temperaturas.^[118] El

aumento en la imanación es más pronunciado para el caso del sistema PtNi/HRGO, lo cual puede estar relacionado con el menor tamaño promedio de partícula, comparado con el nanocompósito de PtCo/HRGO (Tabla VII). Por otra parte, en la *Figura 41* se pueden apreciar los diferentes ciclos de histéresis magnética obtenidos a temperatura ambiente y campos bajos de hasta 2 T, correspondientes a cada uno de los nanocompósitos de nanopartículas bimetálicas con HRGO. De esta manera, puede observarse que para el caso de los nanocompósitos FePt/HRGO y PtCo/HRGO la forma del ciclo de histéresis sugiere la presencia de más de una fase magnética en el mismo sistema, lo cual puede indicar una mayor diferencia entre los tamaños de las partícula en estos sistemas, cuyos intervalos de tamaño según los resultados de TEM son de 5 – 40 nm y 2 – 100 nm, respectivamente. Así entonces, los nanocompósitos de PtNi/HRGO y NiCo/HRGO presentan un ciclo de histéresis magnética que se esperaría para una distribución de tamaños de partícula más uniforme.

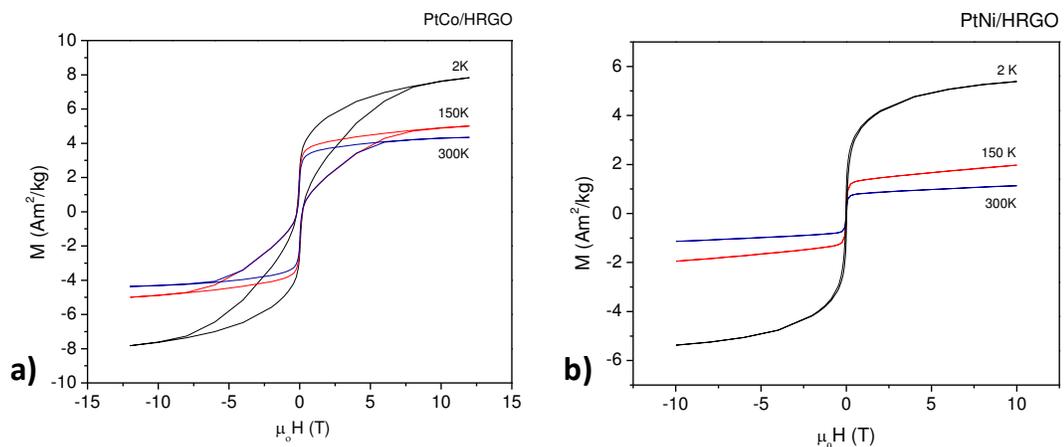


Figura 40. Comparación de los ciclos de histéresis obtenidos a las temperaturas de 300 K, 150 K y 5 K, para los nanocompósitos de nanopartículas de **a) PtCo** y **b) PtNi** con HRGO.

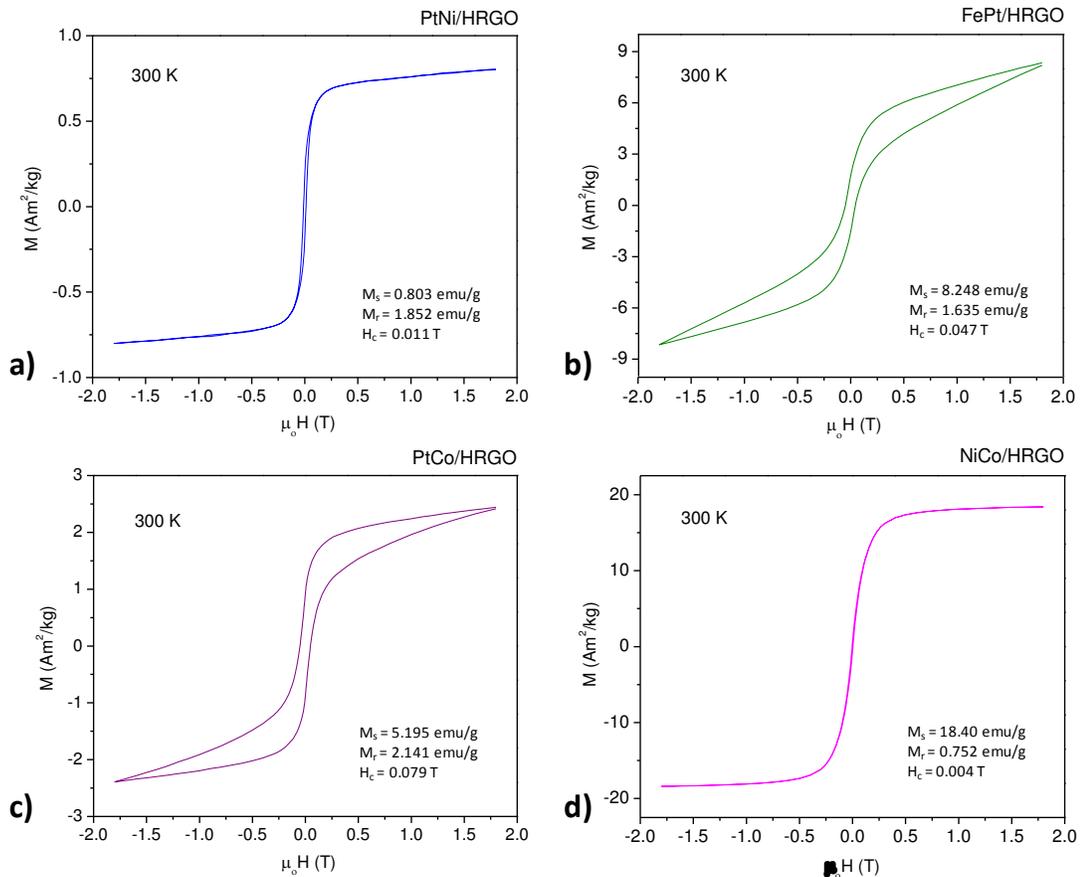


Figura 41. Ciclos de histéresis obtenidos a temperatura ambiente (300 K) y campos bajos para los nanocompuestos de nanopartículas de **a) PtNi**, **b) FePt**, **c) PtCo** y **d) NiCo** con HRGO.

Se han presentado las propiedades magnéticas de nanocompuestos de HRGO que contienen nanopartículas de metales de transición como Fe, Co Ni y Pt, así como sus aleaciones bimetálicas. Primeramente, en este tipo de aleaciones es importante considerar las interacciones de intercambio entre los elementos que constituyen las fases monometálicas y bimetálicas de las nanopartículas. Las propiedades magnéticas de nanocristales formados por dos fases están determinadas por las interacciones de intercambio entre la interfase y la intrafase, así como de la anisotropía de los cristales individuales.^[120] De esta forma, la mayoría de las teorías que tratan de explicar el mecanismo físico de las interacciones de intercambio magnético entre elementos $3d$ son

cualitativas. Generalmente, la fuente de estas teorías es la curva Bethe-Slater^[121] la cual explica los diferentes comportamientos magnéticos de estos materiales en términos de la relación entre el radio atómico y el radio de la órbita de los electrones^[122]. A partir de estas consideraciones, es congruente que los sistemas basados en nanopartículas constituidas por elementos como Fe, Co y Ni, así como sus aleaciones bimetálicas, presenten un comportamiento ferromagnético. Por otro lado, para los sistemas de nanocompuestos de HRGO que contienen nanopartículas formadas por aleaciones bimetálicas como Fe-Pt, Co-Pt y Ni-Pt, en donde solo existe la presencia de un átomo magnético, es posible que el momento magnético disminuya al aumentar el contenido de Pt, siendo consistente con modelos de dilución^[123]. Por otra parte, cabe mencionar el efecto de la disminución en el tamaño de partícula, ya que por debajo de cierto tamaño crítico^[50], las partículas ferromagnéticas estarán formadas por un solo dominio o *monodominio*, lo cual promueve el comportamiento superparamagnético del sistema, de esta manera debajo de la temperatura de orden los momentos magnéticos dentro de cada partícula se moverán de forma coherente. Así entonces, a medida que se reduce el tamaño de la partícula disminuye la barrera de energía de anisotropía magnética hasta que llega a ser comparable con la energía térmica. Por lo tanto, podemos observar que a temperatura ambiente y campos bajos (*Figura 41*), el momento magnético de los nanocompuestos es inducido por a las interacciones de intercambio y los diferentes tipos de anisotropía magnética de las nanopartículas, lo cual conduce a un comportamiento ferrimagnético para el nanocompuesto de PtNi/HRGO y superparamagnético para el nanocompuesto de NiCo/HRGO; así mismo, los nanocompuestos FePt/HRGO y PtCo/HRGO presentaron un comportamiento característico, relacionado con la presencia de dos fases magnéticas en el mismo sistema, en donde es altamente probable que se deba a la suma de una fase superparamagnética y una fase ferromagnética, originadas por la amplia variedad de tamaños de partícula.

Por otra parte, es importante considerar la interacción magnética entre las nanopartículas y las láminas de HRGO, durante el estudio, se encontró que el nanocompósito de nanopartículas de Pt con HRGO es diamagnético, lo cual coincide con Y. Tang y col.^[124] quienes a partir de estudios teóricos de densidad de estados (DOS) determinaron que en el diagrama correspondiente a los átomos del platino los picos son simétricos entre los canales de espín *down* y spin *up*, por lo cual el momento magnético del Pt sobre la superficie del grafeno es cero, es decir, el sistema Pt/grafeno tiende a ser no magnético. Por otro lado, señalan que los sistemas de Metales de Transición/grafeno son asimétricos y por lo tanto exhiben magnetismo. Además, el momento magnético de los átomos de metales de transición en el grafeno disminuye con respecto a los átomos aislados, de esta manera la magnitud del momento magnético inducido sobre los átomos de carbono en el grafeno está relacionada con el acoplamiento de los estados de los metales de transición con la superficie del orbital π . Entre más grande es el acoplamiento entre el átomo metálico y el grafeno, más pequeño es el momento magnético de los átomos de carbono cercanos en el grafeno. De esta manera, los átomos de MT inducen magnetismo en el grafeno, debido a la transferencia de carga entre los átomos y el grafeno, es decir, transferencia de electrones de espín polarizado de los átomos que inducen la polarización de electrones en la interface de los átomos de carbono cercanos. De esta manera, en los nanocompuestos de HRGO estudiados en la presente investigación, es posible apreciar a baja temperatura (5 K) el momento magnético inducido por transferencia de carga entre el HRGO y las nanopartículas, sumado con los efectos de anisotropía de superficie de las nanopartículas más pequeñas (< 10 nm).

Por otro lado, los resultados presentados en relación al comportamiento diamagnético del nanocompósito de Pt/HRGO y el comportamiento superparamagnético del nanocompósito de PtNi/HRGO (*Figura 39*) coinciden con las medidas magnéticas de Sahoo y col.^[14] quienes prepararon *in-situ* nanocompuestos de nanopartículas de Bi, Pt y PtNi con RGO, mediante reducción química de GO. En contraste, en nuestro estudio se observó una

mayor imanación, así como una saturación magnética alcanzada a bajos campos y temperatura ambiente. Este comportamiento podría atribuirse a que las nanopartículas obtenidas presentan un mayor grado de cristalinidad, por lo que las energías de anisotropía magnetostática y magnetocristalina podrían influir sobre el comportamiento magnético del sistema. Respecto a los nanocompuestos de Ni/HRGO fueron obtenidos de forma *in-situ* por Z. Ji y col.^[13], mediante reducción química de GO. En nuestro caso las condiciones de reducción resultaron en la obtención de una pequeña cantidad de nanopartículas de NiO sobre grafeno “poroso”. Estos resultados indican la degradación del HRGO bajo las condiciones de tratamiento térmico, lo cual ha sido también observado por otros grupos de investigación; en donde nanoestructuras de carbón se descomponen térmicamente en presencia de partículas de metales de transición.^[125]

Las diferencias en el tamaño, grado de cristalinidad y morfología de las nanopartículas están directamente relacionadas con el método de síntesis. En el presente trabajo, la reducción térmica permite la obtención de partículas con mayor grado de cristalinidad, además de una amplia distribución de tamaños de partícula. Estas características estructurales, pueden conducir a un comportamiento magnético distinto a los reportados para los nanocompuestos. Además, la influencia de las nanopartículas de menor tamaño (< 10 nm) y la interacción con la matriz de HRGO es más evidente a bajas temperaturas (< 300 K), como resultado de la disminución de la agitación térmica, lo cual facilita la alineación de los momentos magnéticos con el campo aplicado.

Finalmente, es importante mencionar que el tamaño de partícula, morfología y distribución de las partículas sobre las láminas de HRGO son parámetros significativos a considerar en el estudio de las propiedades magnéticas de los sistemas de materiales nanocompuestos estudiados. En este caso, el método de síntesis permite que las interacciones magnéticas entre las nanopartículas y las láminas de HRGO ocurran libremente, debido a que ninguna superficie es modificada.

3.4. Estudios de adsorción del HRGO para la limpieza de aguas contaminadas con tetraciclina

En el presente capítulo se realiza el análisis de los resultados obtenidos con respecto a la adsorción de tetraciclina (adsorbato) sobre HRGO (adsorbente), los cuales incluyen el estudio de la cinética de adsorción, así como la determinación de constantes y coeficientes de correlación de las isothermas de Langmuir y Freundlich. Así mismo, se investigó el efecto del pH sobre la adsorción, realizando las medidas correspondientes en medio acuoso neutro (pH = 7), ácido (pH = 4) y básico (pH = 10). A partir de los resultados obtenidos, se pretende determinar la factibilidad del HRGO para ser usado como adsorbente en la limpieza de aguas contaminadas con tetraciclina y su posterior separación magnética, haciendo uso de las propiedades magnéticas mencionadas en el capítulo anterior. Por lo tanto, se realizaron medidas *in-situ* del cambio de concentración de tetraciclina con respecto al tiempo, a partir de la previa realización de una curva de calibración y mediante espectroscopia UV-Vis.

Por otro lado, el área superficial del HRGO fue obtenida a partir de medidas BET (*Figura 42*), que corresponde a un valor de 327 m²/g, de esta manera el área superficial es una característica intrínseca interesante de este tipo de materiales, la cual los hace prometedores para aplicaciones que requieran grandes áreas superficiales, siendo en este caso la adsorción de contaminantes. Además, en la *Figura 42* es posible observar que la curva de adsorción-desorción no cierra el ciclo de histéresis incluso a presiones relativas muy bajas, dicho comportamiento se conoce como *histéresis a baja presión*.^[126] Este comportamiento puede deberse a una distorsión de la superficie del HRGO, dando lugar a la modificación de la microestructura porosa durante el proceso de adsorción. De esta manera, dicho cambio permanece durante el proceso de desorción, lo cual evita que regrese a su estado original. Así entonces, el grado de distorsión de la estructura del adsorbente y su persistencia dependerán del tamaño del adsorbato. Esta suposición está de

acuerdo con diversas teorías^{[126],[127]} que basan su interpretación en el atrapamiento de de moléculas de adsorbato en los microporos, generando cambios estructurales del adsorbente, los cuales son difícilmente reversibles. Por consiguiente, la histéresis a baja presión se produce cuando las moléculas de adsorbato son de tamaño similar al de los poros, que pueden abrirse originando un cambio estructural.

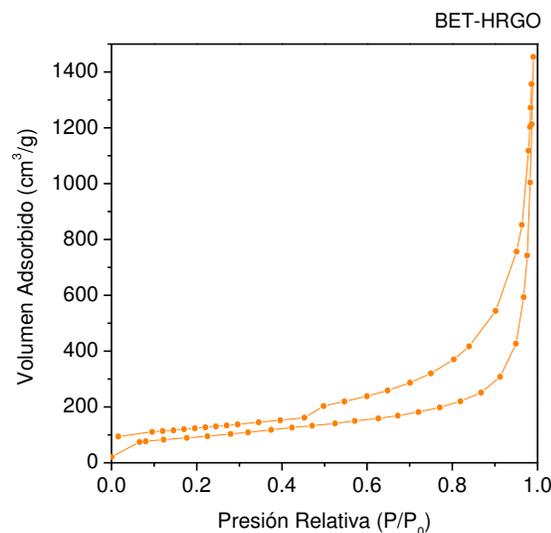


Figura 42. Curva BET de adsorción-desorción de N₂ para la muestra de HRGO.

Así entonces, la *Figura 43* muestra la adsorción dinámica de tetraciclina sobre HRGO en medio acuoso neutro (pH = 7), en donde es posible apreciar que el equilibrio se alcanza dentro de los primeros 30 min logrando una adsorción alrededor de 80 % de tetraciclina, lo cual se debe a la rápida transferencia de masa. Igualmente, en la *Figura 44* se presenta la cinética de adsorción de tetraciclina sobre HRGO en medio acuoso ácido (pH = 4), sin embargo en este caso el equilibrio se alcanza entre los 50 y 60 min, además con un porcentaje de adsorción alrededor de 40 %. Así mismo, en la *Figura 45* se ilustra la velocidad de adsorción de tetraciclina sobre HRGO en medio acuoso básico (pH = 10), el cual alcanza el equilibrio dentro de los primeros 30 min, logrando una adsorción alrededor de 80 %, de manera similar que para el medio a pH neutro. De esta manera, para cada sistema se realizó el ajuste de la cinética de

adsorción a partir del modelo de pseudo-segundo orden (*Figura 43b*, *Figura 44b* y *Figura 45b*), el cual se representa mediante la siguiente ecuación^[128]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

en donde q_e es la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio (mg/g), y q_t se refiere a la cantidad de soluto adsorbido en el tiempo t (min). Además, k_2 (mg/g·min) representa la constante de velocidad de pseudo-segundo orden para el modelo cinético. Entonces, integrando la ecuación (2), con las respectivas condiciones límite $q_t = 0$, $t = 0$ y $q_t = q_t$, $t = t$, es posible obtener la siguiente ecuación lineal:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{k_2}{q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (5)$$

De esta manera, los valores de q_e y k_2 pueden determinarse graficando t/q_t en función del t (*Figura 43b*, *Figura 44b* y *Figura 45b*). Así entonces, el ajuste sugiere que la adsorción de tetraciclina en HRGO obedece el modelo cinético de pseudo-segundo orden. Por lo tanto, en la Tabla IX se presentan los resultados obtenidos en base al ajuste con el modelo de pseudo-segundo orden de los resultados experimentales para cada sistema a diferentes valores de pH.

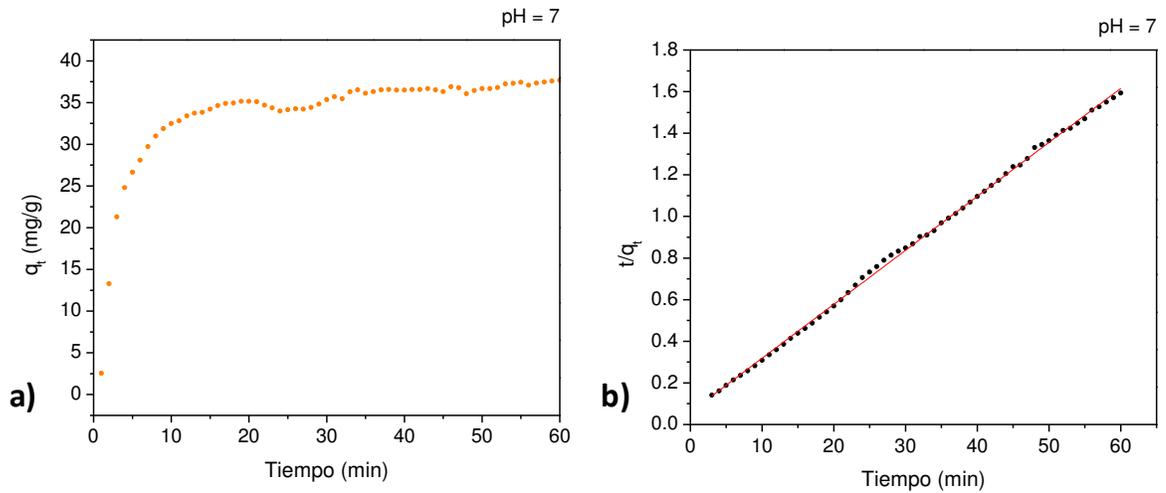


Figura 43. Cinética de adsorción de tetraciclina en HRGO en medio neutro. **a)** Velocidad de remoción de la tetraciclina con respecto al tiempo. **b)** Ajuste lineal de la adsorción cinética mediante el modelo de pseudo-segundo orden.

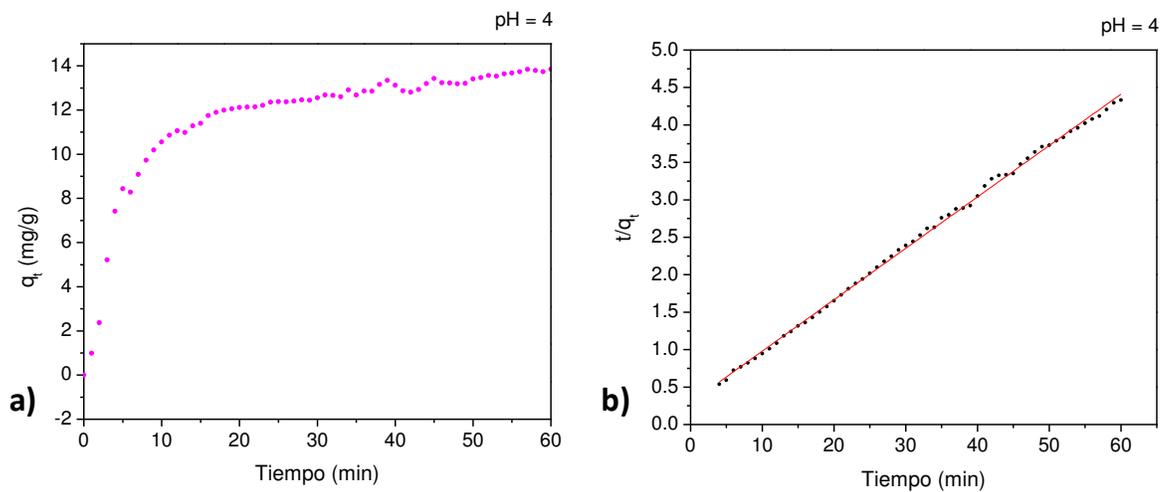


Figura 44. Cinética de adsorción de tetraciclina en HRGO en medio ácido. **a)** Velocidad de remoción de la tetraciclina con respecto al tiempo. **b)** Ajuste lineal de la adsorción cinética mediante el modelo de pseudo-segundo orden.

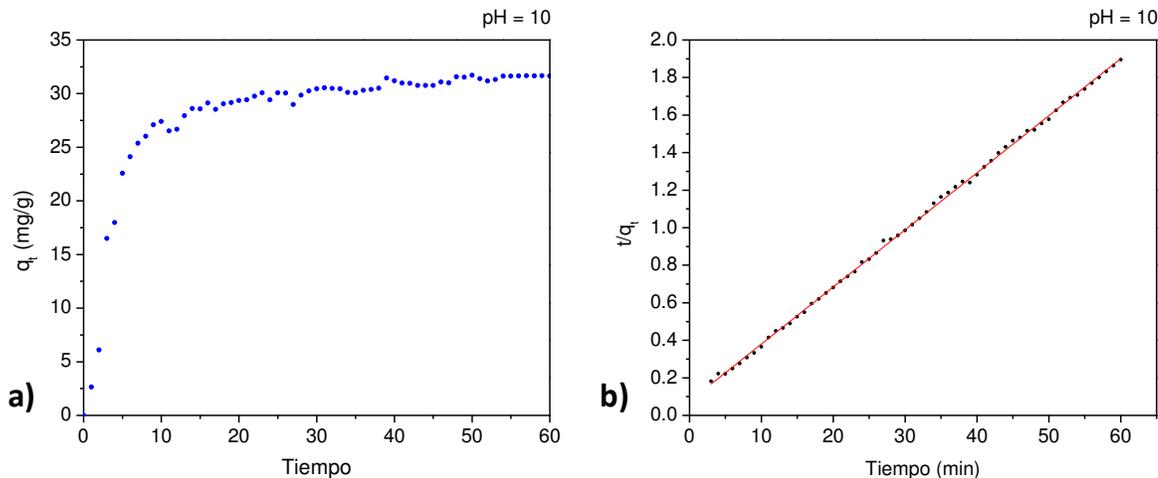


Figura 45. Cinética de adsorción de tetraciclina en HRGO en medio básico. **a)** Velocidad de remoción de la tetraciclina con respecto al tiempo. **b)** Ajuste lineal de la adsorción cinética mediante el modelo de pseudo-segundo orden.

Tabla IX. Parámetros del modelo cinético de pseudo-segundo orden obtenidos a partir del ajuste de la cinética de adsorción de tetraciclina en HRGO

Adsorbente	PH	Constante	Tetraciclina
HRGO	7	k_2 (g/mg·min)	0.0114
		q_e (mg/g)	38.55
HRGO	4	k_2 (g/mg·min)	0.0160
		q_e (mg/g)	14.58
HRGO	10	k_2 (g/mg·min)	0.0122
		q_e (mg/g)	32.88

Por consiguiente, en la *Figura 46a* se presenta una comparación gráfica de la cantidad de tetraciclina adsorbida en el equilibrio para los diferentes valores de pH. De la misma forma, la *Figura 46b* indica el porcentaje de tetraciclina removida por el HRGO en función del tiempo, en donde puede apreciarse la influencia del medio ácido (pH = 4), en el cual solo el 40 % de tetraciclina es removida para un tiempo máximo de 1 h, en contraste con la remoción de 80 % de tetraciclina para los casos del medio neutro y básico. Por lo tanto, el efecto del medio ácido sobre la cantidad de tetraciclina adsorbida

sobre HRGO, podría atribuirse a la modificación de la superficie de las láminas de HRGO, debido a que conforme el pH disminuye, el número de sitios cargados positivamente sobre la superficie aumenta, lo cual se atribuye a la protonación en medio ácido de grupos funcionales como carboxilo, carbonilo e hidroxilo presentes en la estructura del HRGO. Además, en medio ácido la tetraciclina sufre reacciones de degradación como la deshidratación, la cual conduce a la formación de anhidrotetraciclina^[73], por lo que la pérdida de grupos hidroxilo (OH) aumenta la carga positiva de la molécula, siendo esta la razón por la cual la atracción electrostática entre el adsorbente y la tetraciclina será menor, lo que conlleva a una menor eficiencia de remoción conforme disminuye el pH.

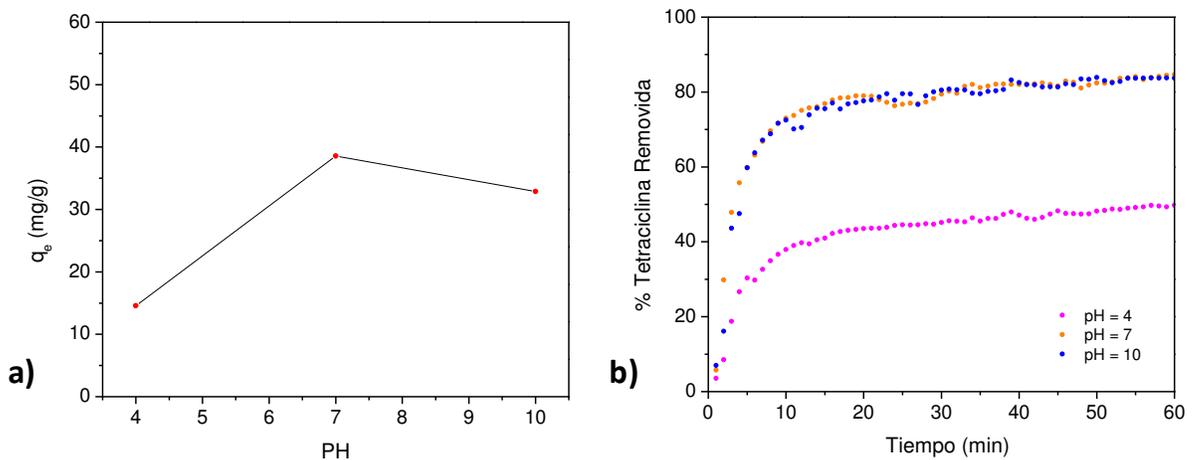


Figura 46. Efecto del pH en la adsorción de tetraciclina en HRGO: **a)** Cantidad de tetraciclina adsorbida en el equilibrio, **b)** Porcentaje de tetraciclina adsorbida con respecto al tiempo.

El estudio de adsorción se complementó mediante el análisis de las isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich, las cuales expresan la relación entre la cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de peso de adsorbente (q_e) y las concentraciones de adsorbato en la solución en bulk (C_e) a una temperatura dada bajo condiciones de equilibrio^[60]. De esta manera, se realizaron medidas adsorción de tetraciclina variando la cantidad del adsorbente

(Tabla X, Tabla XI, y Tabla XII), en donde las cantidades de HRGO corresponden a 1, 2 y 3 mg, y bajo condiciones de medida a temperatura ambiente ($T = 300\text{ K}$) y un tiempo de adsorción de 1 h.

Por lo tanto, el modelo de Langmuir^[129] asume energías uniformes de adsorción sobre la superficie sin la transmigración de adsorbato en el plano de la superficie^[60], de esta manera se expresa mediante la siguiente ecuación linealizada:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{max}k_L} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad (6)$$

en donde Q_{max} y K_L son constantes de Langmuir relacionadas con la capacidad de adsorción máxima (mg/g) y la energía de adsorción (L/mg), respectivamente. Por otro lado, el modelo de Freundlich^[130] asume que la adsorción es heterogénea y se lleva a cabo en multicapas, la cual es representada de forma lineal por la siguiente ecuación:

$$\log q_e = \log k_F + \log \frac{C_e}{n} \quad (7)$$

en donde k_F es la constante de Freundlich y n es el factor de heterogeneidad, el cual se relaciona con la capacidad e intensidad de adsorción.

Tabla X. Datos de adsorción de tetraciclina variando la cantidad de adsorbente HRGO en medio neutro (pH =7)

C_o (mg/L)	C_e (mg/L)	Q (mg/L)	HRGO (mg)	C_e/q_e
29.18	9.24	19.94	1	0.463
29.18	4.55	24.63	2	0.369
29.18	2.75	26.43	3	0.312

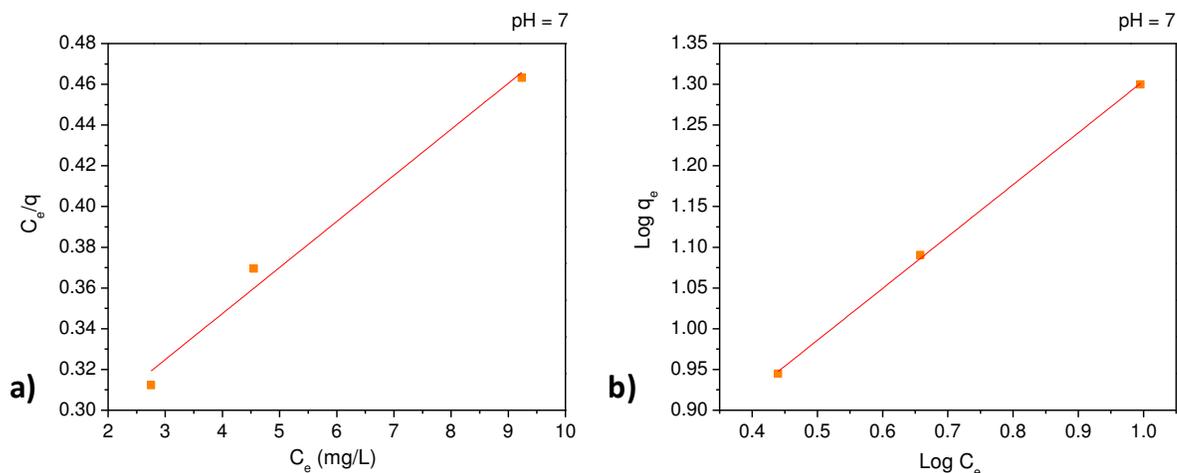


Figura 47. Isothermas de adsorción de tetraciclina en HRGO en medio neutro: **a)** Langmuir, **b)** Freundlich.

Tabla XI. Datos de adsorción de tetraciclina variando la cantidad de adsorbente HRGO en medio ácido (pH = 4)

C_o (mg/L)	C_e (mg/L)	Q (mg/L)	HRGO (mg)	C_e/q_e
18.55	12.73	5.82	1	2.19
18.55	9.36	9.19	2	2.04
18.55	7.00	11.55	3	1.82

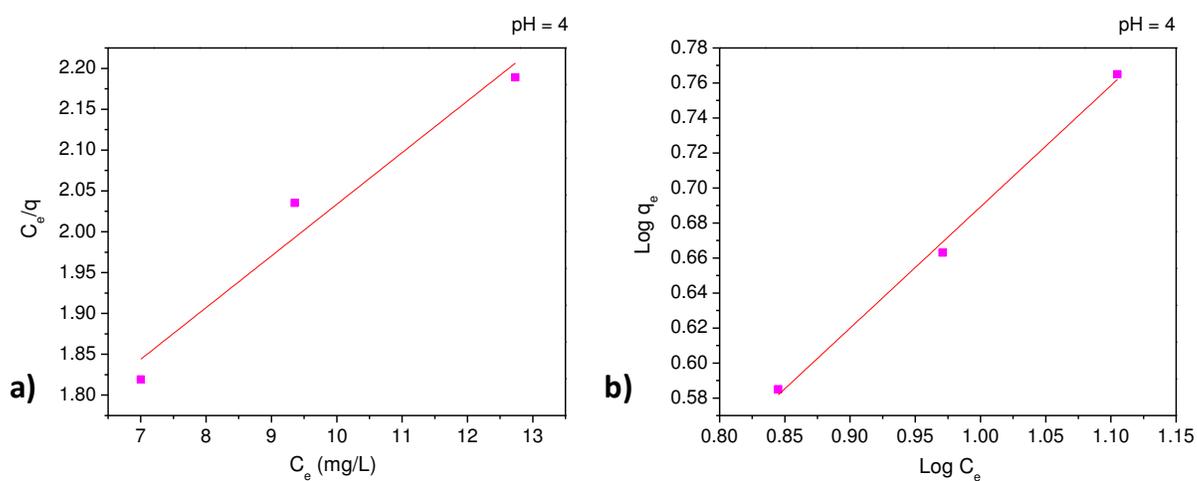


Figura 48. Isothermas de adsorción de tetraciclina en HRGO en medio ácido: **a)** Langmuir, **b)** Freundlich.

Tabla XII. Datos de adsorción de tetraciclina variando la cantidad de adsorbente HRGO en medio básico (pH = 10)

C_o (mg/L)	C_e (mg/L)	Q (mg/L)	HRGO (mg)	C_e/q_e
20.94	7.66	13.29	1	0.576
20.94	4.06	16.88	2	0.482
20.94	2.76	18.18	3	0.456

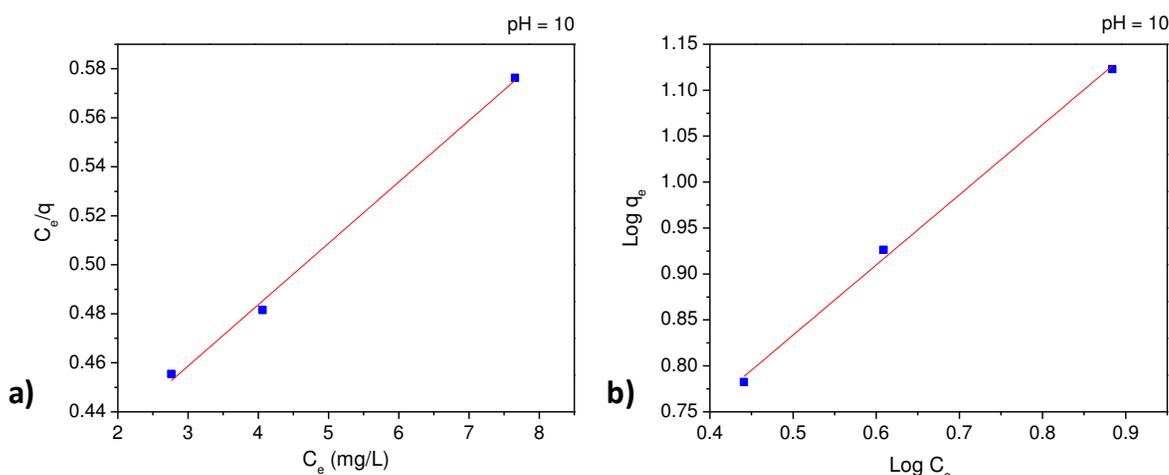


Figura 49. Isothermas de adsorción de tetraciclina en HRGO en medio básico: a) Langmuir, b) Freundlich.

Los resultados experimentales muestran que los datos de adsorción pueden ajustarse con ambas isothermas de Langmuir y Freundlich. Sin embargo, se logra un mejor ajuste con el modelo de Freundlich, lo cual sugiere que el proceso de adsorción es heterogéneo. De esta manera, en la Tabla XIII se presentan las constantes asociadas a dichas isothermas de adsorción, evaluadas a diferentes valores de pH. Además, el valor de n obtenido a partir de la isoterma de Freundlich es mayor a la unidad, lo cual indica una fuerte interacción entre la tetraciclina y el HRGO. Por otro lado, la adsorción máxima (Q_{max}) obtenida a partir del ajuste mediante el modelo de Langmuir es alrededor de 44.23 mg/g y 39.94 mg/g para valores de pH de 7 y 10, en contraste con la adsorción máxima de 15.82 mg/g obtenida a un valor de pH de 4.

Tabla XIII. Constantes de las isotermas de Langmuir y Freundlich, obtenidas a partir del ajuste de los datos de adsorción de tetraciclina sobre HRGO a 300 K y diferentes valores de pH

pH	Isoterma	Constante	Tetraciclina/HRGO
7	Langmuir	Q_{max} (mg/g)	44.23
		k_L (L/mg)	0.0879
		R^2	0.9746
	Freundlich	n	1.57
		k_F	4.65
		R^2	0.9992
4	Langmuir	Q_{max} (mg/g)	15.82
		k_L (L/mg)	0.0451
		R^2	0.9214
	Freundlich	n	1.44
		k_F	0.9913
		R^2	0.9930
10	Langmuir	Q_{max} (mg/g)	39.94
		k_L (L/mg)	0.0653
		R^2	0.9942
	Freundlich	n	1.31
		k_F	2.83
		R^2	0.9952

Los resultados de la presente investigación mostraron un mejor ajuste mediante el modelo de Freundlich, indicando una adsorción heterogénea, así como una fuerte interacción entre el adsorbato y el adsorbente de acuerdo con los valores del factor de heterogeneidad. Estos resultados coinciden con el estudio de H. Sun y col.^[60], quienes además determinaron una adsorción máxima de 13.15 mg/g y 2.89 mg/g, de Rodamina B y Malaquita Verde sobre nanocompuestos de nanopartículas de magnetita con RGO, respectivamente. Mientras que V. Chandra y col.^[63], encontraron valores de adsorción máxima de 13.10 mg/g para As^{+5} y 5.83 mg/g para As^{+3} sobre nanocompuestos de nanopartículas de magnetita con RGO, respectivamente.

En contraste, P. Bradder y col.^[131] obtuvieron valores de adsorción máxima de 351.1 mg/g y 248.1 mg/g, de Azul de Metileno y Malaquita Verde sobre óxido de grafeno, respectivamente. Además, Zhao y col.^[61] reportaron valores de adsorción máxima de hasta 1.47×10^3 mg/g de tetraciclina en óxido de grafeno – quitosán. Por lo tanto, es posible concluir que los valores de Q_{max} observados en el caso del GO como adsorbente son mayores con respecto a los observados para el RGO como adsorbente, lo cual podría estar asociado con la presencia de grupos funcionales que favorecen la interacción entre el adsorbente y el adsorbato. Así entonces, en la presente investigación se obtuvo un valor de adsorción máxima de tetraciclina sobre HRGO de 44.23 mg/g a pH neutro, siendo mayor que los valores obtenidos por H. Sun y V. Chandra, lo cual puede atribuirse a la afinidad entre las estructuras químicas de la tetraciclina y el HRGO. Además, como se indicó anteriormente, se observa el 80 % de adsorción del contaminante en 30 min. Por lo tanto, es factible el uso de HRGO como adsorbente para la limpieza de aguas contaminadas con tetraciclina en medios acuosos neutros y básicos, así como su posterior separación magnética.

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

- Se obtuvieron nanocompósitos *in-situ* de nanopartículas magnéticas (α -Fe₂O₃, Pt, Co, Fe-Pt, Ni-Co, Pt-Co, Pt-Ni, CoFe₂O₄, FeNi₂O₄) con HRGO, mediante la reducción térmica de óxido de grafeno.
- El HRGO está formado por varias láminas y la distancia interlaminar es de 3.4 Å, la cual es similar a la distancia interlaminar del grafito. Sin embargo, la microestructura del HRGO es desordenada, lo cual se observó en los resultados de DRX, en donde la intensidad de la reflexión es muy débil y ancha.
- La temperatura de reducción térmica del óxido de grafeno es alrededor de 150 °C y tiene una pérdida de peso de 63 % a 800 °C, de acuerdo con los análisis térmicos.
- Las nanopartículas de los nanocompósitos se encuentran distribuidas aleatoriamente sobre la superficie de las láminas de grafeno, presentan una morfología irregular y una amplia distribución de tamaño de partícula diferente para cada sistema. Así mismo, el tamaño lateral promedio de las láminas de HRGO es mayor a 5 μ m.
- La presencia de nanopartículas no modifica el número de láminas de HRGO, así como tampoco influyen en la distancia interlaminar, de acuerdo con los resultados Raman.

- Se encontró que el comportamiento magnético del RGO está asociado a impurezas magnéticas y a defectos en la estructura lo que hace que los resultados puedan variar notablemente.
- El estudio magnético del HRGO demostró que este material es diamagnético a temperatura ambiente, y presenta un comportamiento paramagnético a temperaturas menores a 10 K, lo cual coincide con las propiedades magnéticas de grafeno obtenido por exfoliación directa de grafito. Igualmente, el comportamiento diamagnético indica la ausencia de impurezas paramagnéticas o ferromagnéticas.
- Se comprobó que el comportamiento paramagnético del HRGO se debe a la microestructura, de acuerdo con el valor del número de momento angular de 2.5, obtenido en el ajuste mediante la función de Brillouin.
- Se determinó el comportamiento magnético a temperatura ambiente y campos bajos para cada nanocompósito de HRGO, encontrando que el nanocompósito de PtNi/HRGO presenta un comportamiento ferrimagnético, el nanocompósito NiCo/HRGO muestra un comportamiento superparamagnético y los nanocompuestos de FePt/HRGO y PtCo/HRGO presentan un comportamiento relacionado con la presencia de dos fases magnéticas (ferromagnética y superparamagnética) por la diferencia de tamaños de partícula.
- Los nanocompuestos de nanopartículas de PtNi con HRGO presentan un comportamiento ferrimagnético con una temperatura de Curie de 385 °C. Las medidas FC y ZFC mostraron varias temperaturas de bloqueo debido a la amplia distribución de tamaños de partícula.
- Para todos los nanocompuestos se observó la influencia de la contribución paramagnética del HRGO y los efectos de anisotropía magnética de superficie de las nanopartículas de menor tamaño, a partir del comportamiento del ciclo de histéresis a la temperatura de 2 K.

- Los resultados experimentales relacionados con la interacción magnética entre las nanopartículas y la matriz de grafeno fueron consistentes con estudios teóricos de densidad de estados (DOS).
- Se comprobó que el tamaño de partícula, morfología y distribución de partículas sobre las hojas de HRGO son parámetros importantes a considerar en el estudio de las propiedades magnéticas de este tipo de nanocompuestos. En este caso, las interacciones magnéticas ocurren libremente en el sistema, debido a que no se realizaron modificaciones superficiales en el sistema.
- Se determinó la cinética de adsorción de tetraciclina en HRGO, para diferentes valores de pH. Los porcentajes de adsorción durante 1 h fueron alrededor de 80 % para valores de pH neutro y básico, así como de alrededor de 40 % para valores de pH ácido.
- Se comprobó la factibilidad para la aplicación de HRGO como adsorbente en la limpieza de aguas contaminadas con tetraciclina, y su posterior separación magnética. Se determinaron los valores de adsorción máxima de tetraciclina sobre HRGO, de esta manera los valores obtenidos fueron de 44.23, 39.94 y 15.82 mg/g para valores de pH neutro, básico y ácido, respectivamente.
- La adsorción de tetraciclina sobre HRGO es heterogénea, de acuerdo al modelo de Freundlich.

BIBLIOGRAFIA

- [1] González C. J., Hernández V. A., Guinea F. Electrónica del Grafeno. *Investigación y Ciencia*. 42-49. (2010)
- [2] Kroto H. W, Heath, J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, **318** , 162–163. (1985)
- [3] Iijima S. *Helical microtubules of graphitic carbón*. *Nature*. **354**, 56 - 58 (1991)
- [4] Novoselov K. S., Geim A. K, Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*. **306**, 666–669. (2004)
- [5] Xu C., Xu B., Gu Y., Xiong Z., Sun J., Zhao X. S. *Energy & Environmental Science*. 1388–1414. (2013)
- [6] Compton O. C., Nguyen S. T. Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based. *Small*. **6**, 711–723. (2010)
- [7] Fang M., Wang K., Lu H., Yang Y., Nutt S. Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites. *J. Mat. Chem*. **19**, 7098- 7105. (2009)
- [8] Kakade B. A., Tamaki T., Ohashi h., Yamaguchi T. Highly Active Bimetallic PdPt and CoPt Nanocrystals for Methanol Electro-oxidation. *J. Phys. Chem. C*. **116**, 7464–7470. (2012)
- [9] X. Shen, J. Wu, S. Bai, H. Zhou, One-pot solvothermal syntheses and magnetic properties of graphene-based nanocomposites. *J. All. Comp*. **506**, 136-140. (2010)
- [10] J. Su, M. Cao, L. Ren, C. Hu, Fe₃O₄-Graphene nanocomposites with improved lithium storage and magnetism properties. *J. Phys. Chem. C*. **115**, 14469-14477. (2011)

- [11] Li N., Zheng M., Chang X., Ji G., Lu H., Xue L., Pan L., Cao J. Preparation of magnetic CoFe_2O_4 -functionalized graphene sheets via facile hydrothermal method and their adsorption properties. *J. Solid State Chem.* **184**, 953-958. (2011)
- [12] Liang J., Xu Y., Dong S., Long Z., Huang Y., Ma Y., Li F., Chen Y. Flexible, Magnetic, and Electrically Conductive Graphene/ Fe_3O_4 Paper and Its Application for Magnetic-Controlled Switches. *J. Phys. Chem. C.* **114**, 17465-17471. (2010)
- [13] Ji Z., Shen X., Zhu G., Zhou H., Yuan A. Reduced Graphene oxide/nickel nanocomposites: facile synthesis, magnetic and catalytic properties. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **22**, 3471-3477. (2012)
- [14] Sahoo P. K., Panigrahy B., Li D., Bahadur D. Magnetic Behaviour of reduced graphene oxide/metal nanocomposites. *J. Appl. Phys.* **113**, 17B525(1)-17B525(3). (2013)
- [15] Katsnelson M. I., Graphene: carbon in two dimensions. *Materials Today* **10**, 20-27. (2007)
- [16] Daniel R. D., Rodney S. R., Christopher W. B., From conception to realization: an historical account of graphene and some perspectives for its Future. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 9336-9344. (2010)
- [17] Castro Neto A. H., Guinea F., Peres N. M. R. Novoselov K. S., Geim A. K. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109. (2009)
- [18] Li Z., Wan H., Shi Y., Ouyang P. Personal Experience with Four Kinds of Chemical Structure Drawing Software: Review on ChemDraw, ChemWindow, ISIS/Draw, and ChemSketch. *J. Chem. Inf. And Computer Sciences.* **44**, 1886-1890. (2004)
- [19] Bolotin, K. I., Sikes K. J., Jiang Z., Klima M., Funderberg G., Hone J., Kim P., Stormer H. L. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Commun.* **146**, 351-355. (2008)
- [20] Faccio R., Denis P. A., Pardo H., Goyenola C., Mombru A. W. Mechanical properties of graphene nanoribbons. *J. Phys. Condens. Matter.* **21**, 285304. (2009)

- [21] Stoller M. D., Park S., Zhu Y., An J., Ruoff R. S. Graphene-Based Ultracapacitors. *Nano Lett.* **8**, 3498-3502. (2008)
- [22] Geim A. K. Graphene: Status and prospects. *Science.* **324**, 1530-1534. (2009)
- [23] Geim A. K., Novoselov K. S. The rise of graphene. *Nature Mat.* **6**, 183-191. (2007)
- [24] Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J. W., Potts J. R., Ruoff R. S. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties and Applications. *Adv. Mat.* **20**, 1-19 (2010)
- [25] Pumera M. Graphene in biosensing. *Materials Today.* **14**, 308-315. (2011)
- [26] Bonaccorso F., Lombardo A., Hasan T., Sun Z., Colombo L., Ferrari A. C. Production and processing of graphene and 2D crystals. *J. Materials Today.* **15**, 564-589. (2012)
- [27] Potts J. R., Dreyer D. R., Bielawski C. W., Ruoff R. S. Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer.* **30**, 5-25. (2011)
- [28] Georgakilas V., Otyepka M., Bourlinos A. B., Chandra V., Kim N., Kemp K. C., Hobza P., Zboril R., Kim K. S. Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications. *Chem. Rev.* **112**, 6156–6214. (2012)
- [29] Yazyev O. V. Emergence of magnetism in graphene materials and nanostructures. *Rep. Prog. Phys.* **73**, 1-16. (2010)
- [30] Panich A. M., Shames A. I., Sergeev N. A. Paramagnetic Impurities in Graphene Oxide. *Appl. Magn. Reson.* **44**, 107-116. (2013)
- [31] Paratala B. S., Jacobson B. D., Kanakia S., Francis L. D., Sitharaman B. Physicochemical Characterization, and Relaxometry Studies of Micro-Graphite Oxide, Graphene Nanoplatelets and Nanoribbons. *Plos One.* **7**, 1-14. (2012)
- [32] Kaur J., Chowdhury R., Bhattacharya A., Ghosh B., Sardar M., Banerjee S. *Sol. St. Phys.* **1447**, 1233-1234. (2012)

- [33] Wang Y., Huang Y., Song Y., Zhang X., Ma Y., Liang J., Chen Y. Room-Temperature Ferromagnetism of Graphene. *J. Am. Chem. Soc.* **9**, 220-224. (2009)
- [34] Ramakrishna H. S. S., Subrahmanyam K. S., Rao C. N. R. Novel Magnetic Properties of Graphene: Presence of Both Ferromagnetic and Antiferromagnetic Features and Other Aspects. *J. Phys. Chem. C.* **113**, 9982-9985. (2009)
- [35] Esquinazi P., Höhne R. Magnetism in carbon structures. *J. Magn. Magn. Mater.* **290**, 20-27. (2005)
- [36] Sepioni, R. R. Nair, S. Rablen, J. Narayanan, F. Tuna, R. Winpenny, A. K. Geim, I. V. Grigorieva, Limits on intrinsic magnetism in graphene. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 207205-1-207205-4. (2010)
- [37] Karmakar S., Kumar S., Rinaldi R., Maruccio G. Nano-electronics and spintronics with nanoparticles. *J. Phys.: Conf. Ser.* **292**, 1-15. (2011)
- [38] Zahn M. Magnetic fluid and nanoparticle applications to nanotechnology. *J. Nano. Res.* **3**, 73-78. (2001)
- [39] Zhang W. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *J. Nano. Res.* **5**, 323–332. (2003)
- [40] Günter Schmid. Nanoparticles: From Theory to Application. *Wiley-VCH.* (2010) ISBN 978-3-527-32589-4
- [41] Mørup S., Hansen M. F., Frandsen C. Magnetic Nanoparticles. *Comp. Nanosc. Techn.* **1**, 437-491. (2011)
- [42] Knobel M., Nunes W. C., Socolovsky L. M., De Biasi E., Vargas J. M., Denardin J. C. Superparamagnetism and Other Magnetic Features in Granular Materials: A Review on Ideal and Real Systems. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8**, 2836–2857. (2008)
- [43] Chikazumi S. *Physics of magnetism.* Robert. E. Krieger Publishing Company. New York. (1978)
- [44] Maxwell J. C. *A Treatise an Electricity and Magnetism.* Dover Publications, Inc. New York. (1954)

- [45] Anthony S. A. Generalized Curie-Weiss law. *Phys. Rev. B.* **31**, 2851–2856. (1985)
- [46] Néel L. Propriétés magnétiques des ferrites. Ferrimagnétisme et antiferromagnétisme. *Ann. Phys.* **3**, 137-198. (1948)
- [47] Subhankar B., Wolfgang K. Supermagnetism. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 1-28. (2009)
- [48] Filali-Mouhim A., Lopez-Castillo J. M., Plante I. L., Jay-Gerin J. P. Superexchange Coupling and Electron Transfer in Homogeneous Three-Dimensional Systems: Site and Bond Disorders. *J. Phys. Chem.* **100**, 12311–12320. (1996)
- [49] Fdez-Gubieda M. L., Alonso J., Fernández L. Collective magnetic behaviors interacting magnetic nanoparticles. *Nanoparticles Featuring Electromagnetic Properties: From Science to Engineering.* **8**, 167-199. (2012) ISBN 978-81-308-0480-4
- [50] Bedanta S., Kleemann W. Superparamagnetism. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 1-28. (2009)
- [51] Turkar S. S., Bharti D. B., Gaikwad G. S. Various methods involved in waste water treatment to control water pollution. *J. Chem. Pharm. Res.* **3**, 58-65. (2011)
- [52] Taoda H. Development and application of photocatalytic technology: Industrialization of sustainable eco-technology. Hiroshi Taoda. *Synthesiology.* **1**, 287-295. (2008)
- [53] Segneanu A. E., Orbeci C., Lazau C., Sfirloaga P., Vlazan P., Bandas C., Grozescu I. Waste Water Treatment Methods. *Intech.* 53-80. (2013)
- [54] Siegrist R. L., Crimi M. L., Munakata-Marr J., Illangasekare T., Dugan P., Heiderscheidt J., Petri B., Sahl J. Chemical Oxidation for Clean Up of Contaminated Ground Water. *NATO Sci. Peace Sec. C: Env. Sec.* 45-58. (2008)
- [55] Bhatnagar A., Minocha A. K. Conventional and non-conventional adsorbents for removal of pollutants from water – A review. *Ind. J. Chem. Techn.* **13**, 203-217. (2006)

- [56] Gregg S.J., Sing K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, London. 1982.
- [57] Allingham M. M., Cullen J. M., Giles C. H., Jain S. K., Woods J. S. Adsorption at inorganic surfaces II. Adsorption of dyes and related compounds by silica. *Appl. Chem.* **8**, 108-116. (1958)
- [58] Handreck G. P., Smith T. D. Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by ZSM-5-type zeolites and related silica polymorphs. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* **84**, 4191-4201. (1988)
- [59] Smíšek M., Černý S. Active carbon: manufacture, properties and applications. *Elsevier Publishing, Amsterdam.* (1970)
- [60] Sun H., Cao L., Lu L. Magnetite/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites: One Step Solvothermal Synthesis and Use as a Novel Platform for Removal of Dye Pollutants. *Nano. Res.* **4**, 550-562. (2011)
- [61] Zhao L., Dong P., Xie J., Li J., Wu L., Yang S., Luo J. Porous graphene oxide-chitosan aerogel for tetracycline removal. *Mat. Res. Exp.* **1**, 1-11. (2014)
- [62] Safariková M., Safarik I. Magnetic solid-phase extraction. *J. Magn. Magn. Mat.* **194**, 108-112. (1999)
- [63] Chandra V., Park J., Chun Y., Lee J. W., Hwang I., Kim K. S. Water-Dispersible Magnetite-Reduced Graphene Oxide Composites for Arsenic Removal. *Acs. Nano.* **4**, 3979-3986. (2010)
- [64] Jara. M. A. Tetraciclinas: un modelo de resistencia antimicrobiana. *Avances en Ciencias Veterinarias.* **22**, 49-55. (2007)
- [65] Reddy N. S., Sowmya S., Bumgardner J. D., Chennazhi K. P., Biswas R., Jayakumar R. Tetracycline nanoparticles loaded calcium sulfate composite beads for periodontal management. *Biochim. Biophys. Act.* **30**, 1-11. (2014)
- [66] Lin Y., Xu S., Jia L. Fast and highly efficient tetracyclines removal from environmental waters by graphene oxide functionalized magnetic particles. *J. Chem. Eng.* **225**, 679-685. (2013)

- [67] Yang X., Luo Y., Zhu S., Feng Y., Zhuo Y., Dou Y. One-pot synthesis of high fluorescent carbon nanoparticles and their applications as probes for detection of tetracyclines. *J. Biosens. Bioelectron.* 56, 6–11. (2014)
- [68] Kennedy R., Alibhai M., Shakib K. Tetracycline: a cure all? *Br J. Oral Maxillofac. Surg.* 52, 382–383. (2014)
- [69] Abdul-Jaleel M., Mohammed-Ali. Stability Study of Tetracycline Drug in Acidic and Alkaline Solutions by Colorimetric Method. *J. Chem. Pharm. Res.* 4, 1319-1326. (2012)
- [70] Li W., Wang Q., Xiao Q., Dong B. Removal of Tetracycline and Oxytetracycline in Water by a Reverse Osmosis Membrane. *J. Bioinf. Biomed. Eng.* 1-4. (2009)
- [71] Gao Y., Li Y., Zhang L., Huang H., Hu J., Shah S. M., Su X. Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide. *J. Colloid Interf. Sc.* 368, 540–546. (2012)
- [72] Wang F., Haftka J. J., Sinnige T. L., Hermens J. L. M., Chen W. Adsorption of polar, nonpolar, and substituted aromatics to colloidal graphene oxide nanoparticles. *J. Env. Poll.* 186, 226-233. (2014)
- [73] Delgado A., Minguillón C., Joglar J. Introducción a la química terapéutica. Ed. Díaz de Santos, España. (2003). ISBN 84-7978-601-9
- [74] Wang S., Sun H., Ang H. M., Tadé M. O. Adsorptive remediation of environmental pollutants using novel graphene-based nanomaterials. *J. Chem. Eng.* 226, 336–347. (2013)
- [75] Zhu X., Liu Y., Qian F., Zhou C., Zhang S., Chen J. Preparation of magnetic porous carbon from waste hydrochar by simultaneous activation and magnetization for tetracycline removal. *J. Biores. Techn.* 154, 209–214. (2014)
- [76] Hummers W. S., Offeman R. E. Preparation of Graphitic Oxide. 1339. (1958)
- [77] Patterson A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Phys. Rev.* 56, 978-982. (1939)
- [78] Lee I., Wang J., Kim G., Park J., Kannan E. S., Jang J., Kwon Y. Reduced Graphene Oxide Produced by Rapid-Heating Reduction and its use in

- Carbon-Based Field-Effect Transistors. *J. Appl. Phys.* **112**. 033701-033707. (2012)
- [79] Acik M., Lee G., Mattevi C., Pirkle A., Wallace R. M., Chhowalla M., Cho K., Chabal Y. The role of oxygen during thermal Reduction of Graphene oxide studied by infrared absorption spectroscopy. *J. Phys. Chem C.* **115**, 19761-19781. (2011)
- [80] Ju H., Choi S., Huh S. H. X-ray diffraction Patterns of Thermally-reduced Graphenes. *J. Kor. Phys. Soc.* **57**, 1649- 1652. (2010)
- [81] Jauncey G. E. M. The Scattering of X-Rays and Bragg's Law. *Proc. Natl. Acad. Sci. U S A.* **10**, 57-60. (1924)
- [82] Larciprete R., Fabris S., Sun T., Lacovig P., Baraldi A., Lizzit S. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 17315. (2011)
- [83] Vallés C., Nuñez J. D., Benito A. M., Maser W. K. Flexible conductive graphene paper obtained by direct and gentle annealing of graphene oxide paper. *Carbon.* **50**, 835-844. (2012)
- [84] Kim F., Luo J., Cruz-Silva R., Cote L. J., Sohn K., Huang J. Self propagating domino-like reactions in oxidized graphite. *Adv. Funct. Mater.* **20**, 1-7. (2010)
- [85] Ju H. M., Huh S. H., Choi S. H., Lee H. L.. Structures of thermally and chemically reduced graphene. *Mater Lett.* **64**, 357–360. (2010)
- [86] Malard L. M. Raman Spectroscopy in Graphene. *Phys. Rep.* **473**, 51-87. (2009)
- [87] Erickson K., Erni R., Lee Z., Alem N., Gannett W., Zettl A. Determination of the local chemical structure of graphene oxide and reduced graphene oxide. *Adv. Mater.* **22**, 4467-72. (2010)
- [88] Maultzsch J., Reich S., Thomsen C. Double-resonant Raman scattering in graphite: Interference effects, selection rules, and phonon dispersion. *Phys. Rev. B.* **70**, 1-9. (2004)
- [89] Ferrari A. C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B.* **61**, 14095-14107. (2000)

- [90] Ferrari A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Sol. St. Com.* **143**, 47–57. (2007)
- [91] Sahoo M., Antony R.P., Mathews T., Dash S., tyagi A. K. Raman Studies of Chemically and Thermally Reduced Graphene Oxide. *Sol. St. Phys.* **1512**, 1262-1263. (2013)
- [92] Vivekchand S. R. C., Rout C. S., Subrahmanyam K. S., Govindaraj A., Rao C. N. R. *J. Chem. Sci.* **120**, 9-13. (2008)
- [93] Stoller M. D., Park S., Zhu Y., An J., Ruoff R. S. *Nano Lett.* **8**, 3498-3502. (2008)
- [94] Kumar R., Suresh V. M., Maji T. K., Ramachandra C. N. Porous graphene frameworks pillared by organic linkers with tunable surface area and gas storage properties. *Chem. Commun.* (2013)
- [95] Kim K. H., Yang M. H., Cho K. M., Jun Y., Lee S. B., Jung H. High quality reduced graphene oxide through repairing with multi-layered graphene ball nanostructures. *Sci. Rep.* **3**, 1-8. (2013)
- [96] L 'vov B. V. Mechanism of carbothermal reduction of iron, cobalt, nickel and copper oxides. *Thermochimica Acta.* **360**, 109-120 (2000)
- [97] Domalski E. S. Selected Values of Heat of Combustion and Heats of Formation of Organic Compounds Containing the elements C, H, N, O, P y S. *J. Phys. Chem.* **1**, 221-277. (1972)
- [98] Brown T., LeMay E., Bursten B., Burdge J. Química: La ciencia central. Pearson Education, Novena Edición, México, 2004
- [99] Bao Y., Beerman M., Pakhomov A. B., Krishnan K. M. Controlled Crystalline Structure and Surface Stability of Cobalt Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B.* **109**, 7220-7222. (2005)
- [100] Sanz-Navarro C. F., Astrand P. O., Chen D., Ronning M., van Duin A. C. T., Jacob T., Goddard W. A. Molecular Dinamics Simulations of Carbon-Supported Ni Clusters Using the Reax Reactive Force Field. *J. Phys. Chem. A.* **112**, 1392-1402. (2008)

- [101] Kvande I., Zhu J., Zhao T. J., Hammer N., Ronning M., Raaen S., Walmsley J. C., Chen D. J. Importance of Oxygen-Free Edge and Defect Sites for the Immobilization of Colloidal Pt Oxide Particles with Implications for the Preparation of CNF-Supported Catalysts. *Phys. Chem. C.* **114**, 1752-1762. (2010)
- [102] Yuge R., Zhang M., Tomonari M., Yoshitake T., Iijima S., Yudasaka M. Site identification of carboxyl groups on graphene edges with Pt derivatives. *ACS Nano.* **2**, 1865-1870. (2008)
- [103] Gil J. R., Barroso S., Camacho A. M. Introducción al conocimiento de los materiales y a sus aplicaciones. Ed. UNED. (2010)
- [104] Cao G. Nanostructures and Nanomaterials. Synthesis, Properties and Applications. Imperial College Press. London. (2006)
- [105] Gurvich L. V., Veyts I. V., Alcock C. B. *Thermodynamic Properties of Individual Substances*. Fourth Edition. Hemisphere Publishing Corp. New York. (1991)
- [106] Moldovan M. S., Bulou H., Dappe Y., Janowska I., Bégin D., Pham-Huu C., Ersen O. On the Evolution of Pt nanoparticles on Few-Layer Graphene Supports in the High- Temperature Range. *J. Phys. Chem. C.* **116**, 9274-9282. (2012)
- [107] Stull D. *American Institute of Physics Handbook*. Ed. McGraw Hill. New York. (1972)
- [108] Janowska I., Moldovan M., Ersen O., Bulou H., Chizari K., Ledoux M. J., Pham-Huu Cuong. High Temperature Stability of Platinum Nanoparticles on Few-Layer Graphene Investigated by In Situ High Resolution Transmission Electron Microscopy. *Nanor. Res.* **4**, 511-521. (2011)
- [109] Grüneis A., Tunnable D. V. Hybridization between electronic states of graphene and a metal surface. *Phys. Rev. B.* **77**. 193401. (2008)
- [110] Recep Z., Quentin M. R., Ursel B., Novoselov K. Graphene Reknits Its Holes. *Nano Lett.* A-E. (2012)
- [111] Hume-Rothery W., Raynor G. V. The structure of metals and alloys. *Institute of Metals Monograph and Report Series.* **1**, 210-217. (1962)

- [112] Arthur J.R., Cho A. Y. Adsorption and desorption kinetics of Cu and Au on (0001) graphite. *Surf. Science*. **36**, 641-660. (1973) Granatier J., Lazar P., Otyepka M., Hobza P.
- [113] Granatier J., Lazar P., Otyepka M., Hobza P. The Nature of the Binding of Au, Ag, and Pd to Benzene, Coronene, and Graphene: From Benchmark CCSD(T) Calculations to Plane-Wave DFT Calculations. *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 3743–3755. (2011)
- [114] Zólyomi V., Rusznyák A., Koltai J., Kürti J., Lambert J. Functionalization of graphene with transition metals. *Phys. Status Solidi B*. **247**, 2920–2923 (2010)
- [115] London F. The general theory of molecular forces. *Trans. Faraday Soc.* **33**, 8b-26. (1937)
- [116] J. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc, Magnetic Relaxation in fine-particle systems. *Adv. Chem. Phys.* **98**, 283-494. (1997)
- [117] Rellinghaus B., Stappert S., Acet M., Wassermann E. Magnetic Properties of FePt nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mat.* **266**, 142-154. (2003)
- [118] Gubin S. P., Koksharov Y. A., Khomutov G. B., Yurkov G. Y. Magnetic Nanoparticles: Preparation, structure and properties. *Russian Chem. Rev.* **74**, 489-520. (2005)
- [119] Sun S., Murray C. B., Weller D., Folks L., Moser A. Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices. *Science*. **287**, 1989-1992. (2000)
- [120] Idzikowski B., Švec P., Miglierini M. Properties and Applications of Nanocrystalline Alloys from Amorphous Precursors: Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Properties and Applications of Nanocrystalline Alloys from Amorphous Precursors. *Springer*, Slovak Republic. (2003)
- [121] Plazaola F., Apiñaniz E., Martín Rodríguez D., Legarra E., Garitaonandia J. S. Fe-Al Alloy's Magnetism. *Advanced Magnetic Materials*, Ed. Dr. Leszek Malkinski. (2012) ISBN 978-953-51-0637-1

- [122] Albella J. M., Cintas A. M., Miranda T., Serratosa J. M. Introducción a la ciencia de materiales: técnicas de preparación y caracterización. Ed. CSIC. (1993) ISBN 8400-07343-6
- [123] Gengnagel H., Besnus M. J., Danan H. *Phys. Status Solidi*. **A13**, 499. (1972)
- [124] Tang Y., Yang Z., Dai X. Noble metals induced magnetic properties of graphene. *J. Magn. Magn. Mat.* **323**, 2441-2447. (2011)
- [125] Elías A. L., Botello-Méndez A. R., Meneses-Rodríguez D., González V. J., Ramírez-González D., Ci L., Muñoz-Sandoval E., Ajayan P. M., Terrones H., Terrones M. Longitudinal Cutting of Pure and Doped Carbon Nanotubes to Form Graphitic Nanoribbons Using Metal Clusters as Nanoscalpels. *Nano. Lett.* **10**, 366-372. (2010)
- [126] Everett D. H. The Solid-Gas Interface. Ed. E. A. Flood, Marcel Dekker, Nueva York (1967).
- [127] McEnaney B. Low pressure hysteresis in the sorption of carbon tetrachloride vapor on porous carbons. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 70*, 84-94. (1974).
- [128] Ho Y. S., McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Proc. Biochem.* **34**, 451-465. (1999)
- [129] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* **40**, 1361-1403. (1918)
- [130] Freundlich H. M. F. Über die adsorption in Lösungen. *Z. Phys. Chem.* **57A**, 385-470. (1906)
- [131] Bradder P., Ling S. K., Wang S., Liu S. Dye Adsorption on Layered Graphite Oxide. *J. Chem. Eng. Data.* **56**, 138-141. (2011)

APENDICES

APENDICE A

PREPARACIÓN EX-SITU DE NANOCOMPÓSITOS DE HRGO

Se realizó la síntesis *ex-situ* de nanocompósitos de nanopartículas de magnetita Fe_3O_4 y ferrita de cobalto CoFe_2O_4 con HRGO. Por consiguiente, primero se sintetizaron las nanopartículas mediante el método de coprecipitación química y posteriormente dichas nanopartículas fueron mezcladas con el GO, obteniéndose un papel tras el secado previo de la mezcla por cinco días. La *Figura A1* presenta una ilustración de la preparación *ex-situ* de los nanocompósitos de nanopartículas magnéticas con HRGO. Cabe mencionar que la relación de concentraciones entre el HRGO y las nanopartículas fue de 50 % en peso. El papel fue sometido a un tratamiento térmico a 400 °C por 2 h en atmósfera de N_2 (Tabla A1).

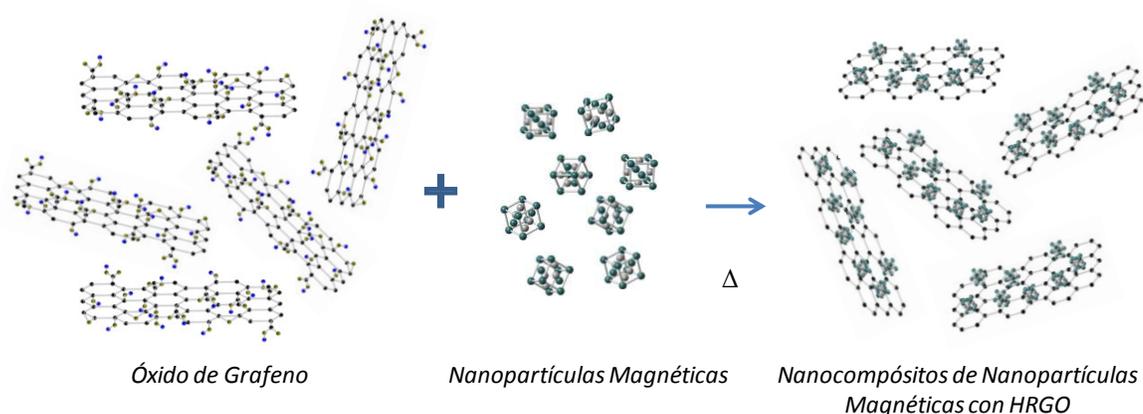


Figura A1. Ilustración esquemática de la síntesis *ex-situ* de nanocompósitos de nanopartículas magnéticas con HRGO. Software Crystal Maker 2.5.

Tabla A1. Tratamientos térmicos para llevar a cabo la reducción del GO

Nomenclatura	Nanocompósito	Tratamiento Térmico
FERGO	Fe ₃ O ₄ /HRGO	400°C, 5°C/min, N ₂
COFRGO	CoFe ₂ O ₄ /HRGO	400°C, 5°C/min, N ₂

Síntesis de Nanopartículas Magnéticas

La síntesis de nanopartículas de magnetita (Fe₃O₄) se llevó a cabo mediante la coprecipitación química estequiométrica de FeCl₃·6H₂O y FeCl₂·6H₂O en una solución acuosa de hidróxido de amonio, la cual fue calentada a 90 °C durante una hora para favorecer la formación de la estructura cristalina. Por otro lado, la preparación de nanopartículas de ferrita de cobalto (CoFe₂O₄) se realizó mediante el mismo método de coprecipitación química, usando la relación estequiométrica de precursores de CoCl₂·6H₂O y FeCl₃·6H₂O en una solución acuosa de hidróxido de sodio, y de la misma forma la disolución coloidal fue calentada a 80 °C durante una hora. En este caso no se usaron estabilizadores para controlar el tamaño y morfología de las nanopartículas, debido a que dicho estabilizador podría modificar la interacción entre el HRGO y las nanopartículas en los nanocompósitos.

La Figura A2 muestra las imágenes de SEM de los nanocompósitos de nanopartículas de α -Fe₂O₃ con HRGO obtenidos de forma *ex-situ*, en donde es posible apreciar que las nanopartículas son de mayor tamaño comparadas con las nanopartículas obtenidas de forma *in-situ* en la presente investigación. Además, las nanopartículas recubren en gran medida las láminas de HRGO y se observa cierto grado de aglomeración de dichas las láminas.

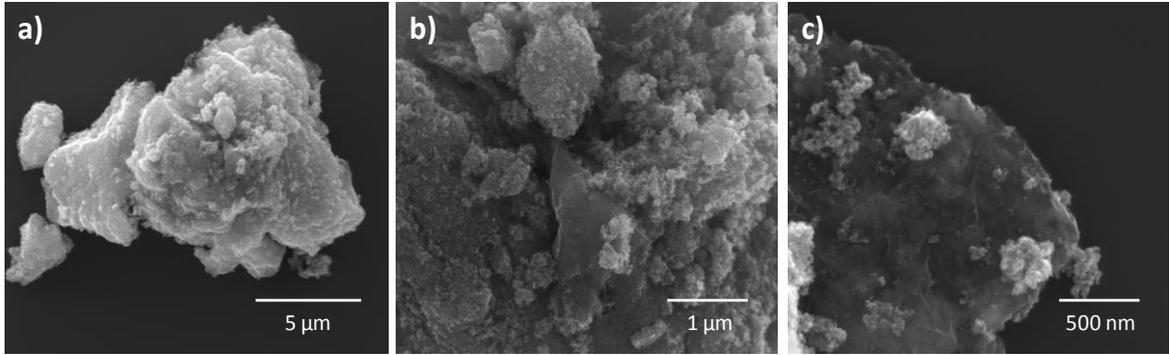


Figura A2. Micrograffías electrónicas de barrido de los nanocompósitos de nanopartículas de Fe_3O_4 (magnetita) con HRGO, obtenidas de forma ex-situ: **a)** aglomerados formados por láminas del nanocompósito, las cuales muestran un alto grado de recubrimiento con nanopartículas de magnetita, **b)** región en donde se pueden observar en su mayoría láminas del nanocompósito aglomeradas, **c)** distribución de aglomerados dispersos sobre láminas de HRGO.

APENDICE B

NANOCOMPÓSITOS DE NANOPARTÍCULAS DE α -Fe₂O₃ Y NiO CON HRGO

Las nanopartículas de óxido de hierro y óxido de níquel sobre HRGO fueron preparadas de forma *in-situ* bajo las mismas condiciones experimentales que en el caso de los nanocompósitos con nanopartículas monometálicas, sin embargo el Fe y Ni tienden a oxidarse. De esta manera se obtuvieron nanocompósitos de nanopartículas de α -Fe₂O₃ y NiO con HRGO. En el caso del sistema NiO/HRGO las condiciones de reducción resultaron en la obtención de una pequeña cantidad de nanopartículas de NiO sobre HRGO, además de la degradación del HRGO bajo las condiciones de tratamiento térmico. En la *Figura B1* se presentan los difractogramas correspondientes a los nanocompósitos de nanopartículas de Fe₂O₃ y nanopartículas de NiO con HRGO. La *Figura B1a* muestra el difractograma correspondiente al nanocompósito de Fe₂O₃/HRGO, que presenta una menor intensidad con respecto a la reflexión asociada al HRGO, esto puede relacionarse con una baja cristalinidad. Por otro lado, el difractograma del nanocompósito de NiO/HRGO (*Figura B1b*) muestra una reflexión estrecha de mayor intensidad, en el cual no se observa la reflexión correspondiente al plano (002) del HRGO, lo cual indica que posiblemente la presencia de NiO favorece la descomposición del HRGO durante el proceso de reducción térmica.^{[1],[2][1]} En la Tabla B1, se presentan las características estructurales de las fases de óxidos metálicos obtenidos.

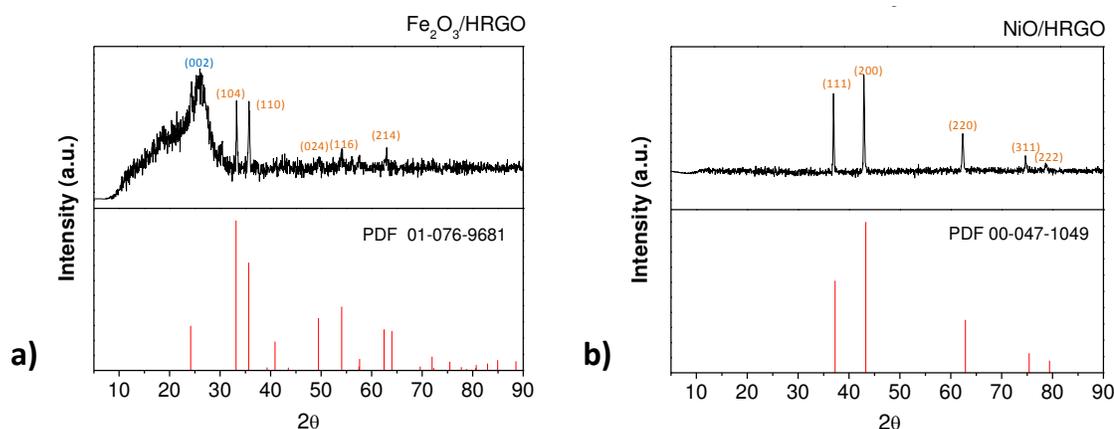


Figura B1. Difractogramas correspondientes a los nanocompuestos de HRGO con nanopartículas de **a)** α - Fe_2O_3 y **b)** NiO .

Tabla BI. Características estructurales de las fases de los óxidos metálicos obtenidos

Fase	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	Volúmen de la celda (10^6 pm^3)	Tamaño de Partícula (nm)
α - Fe_2O_3	Romboédrico	R-3c	301.90	43.86
NiO	Cúbico	Fm-3m	72.88	42.14

En la *Figura B2* se presenta el espectro Raman correspondiente al nanocompuesto de nanopartículas de α - Fe_2O_3 con HRGO. El desplazamiento Raman es el mismo que en el caso del HRGO sin nanopartículas, lo cual indica que la presencia de nanopartículas de α - Fe_2O_3 no modifica el número de láminas de HRGO, sin embargo el desorden estructural es ligeramente influenciado, tal como ocurre en los nanocompuestos de nanopartículas monometálicas y bimetálicas con HRGO. De esta forma, la relación D/G del nanocompuesto con nanopartículas de Fe_2O_3 (0.818) es menor a el valor D/G calculado para el HRGO en ausencia de nanopartículas (0.822), lo cual sugiere que las nanopartículas de α - Fe_2O_3 sobre las láminas de HRGO originan cierto grado de orientación atómica en la estructura cristalina del HRGO, provocando mayor orden en dicha estructura cristalina.

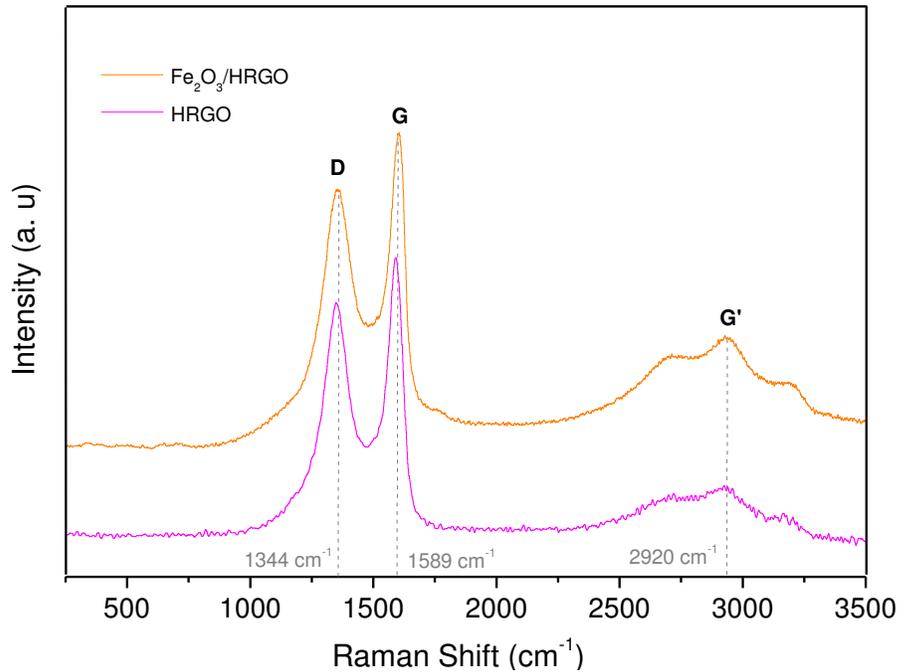


Figura B2. Espectros Raman correspondiente al nanocompósito de HRGO con nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

En la *Figura B3* se presentan las imágenes de SEM correspondientes a los nanocompósitos de HRGO con nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. En general se puede observar la presencia de nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sobre la superficie de las láminas de HRGO, las cuales tienen un aspecto grueso atribuido a la estructura multilaminar. La *Figura B3a*, obtenida mediante un detector de electrones retrodispersados permite observar claramente por diferencia de contraste la presencia de las nanopartículas.

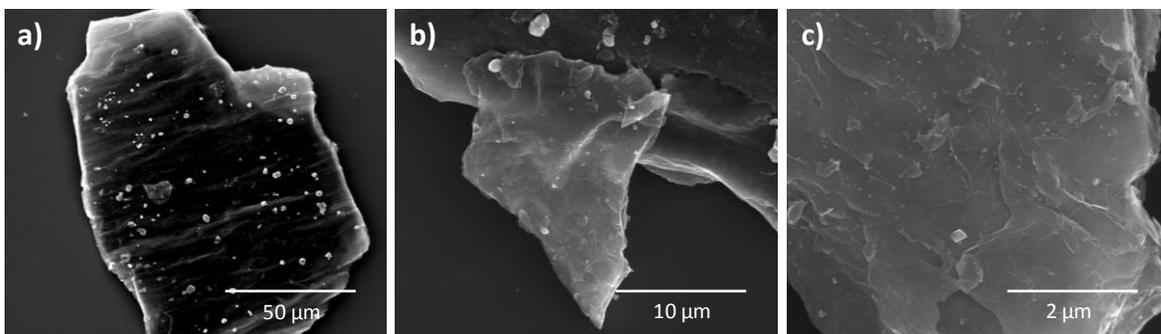


Figura B3. Micrografías electrónicas de barrido de los nanocompuestos de nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con HRGO, obtenidos de forma *in-situ*: **a)** micrografía obtenida mediante un detector de electrones retrodispersados, **b)** micrografía a baja magnificación, **c)** micrografía a alta magnificación.

En la *Figura B4* se presentan las imágenes de SEM de nanopartículas de NiO, en donde se observa la ausencia de láminas de HRGO, lo cual se atribuye a la descomposición del HRGO durante el tratamiento térmico por la presencia de NiO.^[2] De esta manera, en la *Figura B4c* se indica dentro de la línea punteada la presencia de láminas de HRGO residuales entre las partículas aglomeradas de NiO. De esta manera se concluye que no fue posible obtener nanocompuestos de nanopartículas de Ni con HRGO mediante el método de síntesis estudiado en la presente investigación.

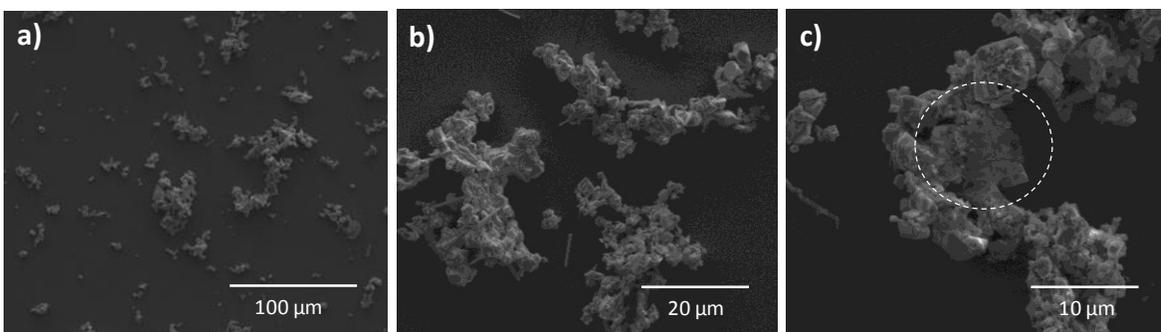


Figura B4. Micrografías electrónicas de barrido de los nanocompuestos de nanopartículas de NiO con HRGO, obtenidos de forma *in-situ*: **a)** y **b)** micrografías a baja magnificación en las cuales se aprecia la ausencia de láminas de HRGO, **c)** micrografía a alta magnificación en donde se indica la esporádica presencia de láminas de HRGO.

Finalmente, en la *Figura B5* se presentan las imágenes de TEM correspondientes a los nanocompuestos de nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con HRGO. La *Figura B5a* muestra una imagen a baja magnificación en donde se observan las láminas de HRGO conteniendo nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, lo cual se aprecia más claramente a mayor magnificación en la *Figura B5b* que permite ver la distribución de las nanopartículas sobre las láminas de HRGO y los distintos tamaños de partícula (2 nm – 50 nm), con un tamaño promedio de partícula alrededor de 44 nm, calculado a partir de los resultados de DRX. Además, es posible observar cierto grado de orientación atómica de la estructura cristalina del HRGO debida a la presencia de nanopartículas de Fe_2O_3 (*inset Figura B5b*) lo cual coincide con los resultados Raman que indican menor desorden estructural en dicho nanocompuesto, en comparación con el HRGO sin nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Por otro lado, la *Figura B5c* indica una distancia interplanar de 0.242 nm correspondiente al plano (111) de la estructura cristalina del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, de manera que en la imagen de difracción de electrones de la *Figura B5d* se señalan los puntos de difracción asociados a los planos (214), (116) y (104).

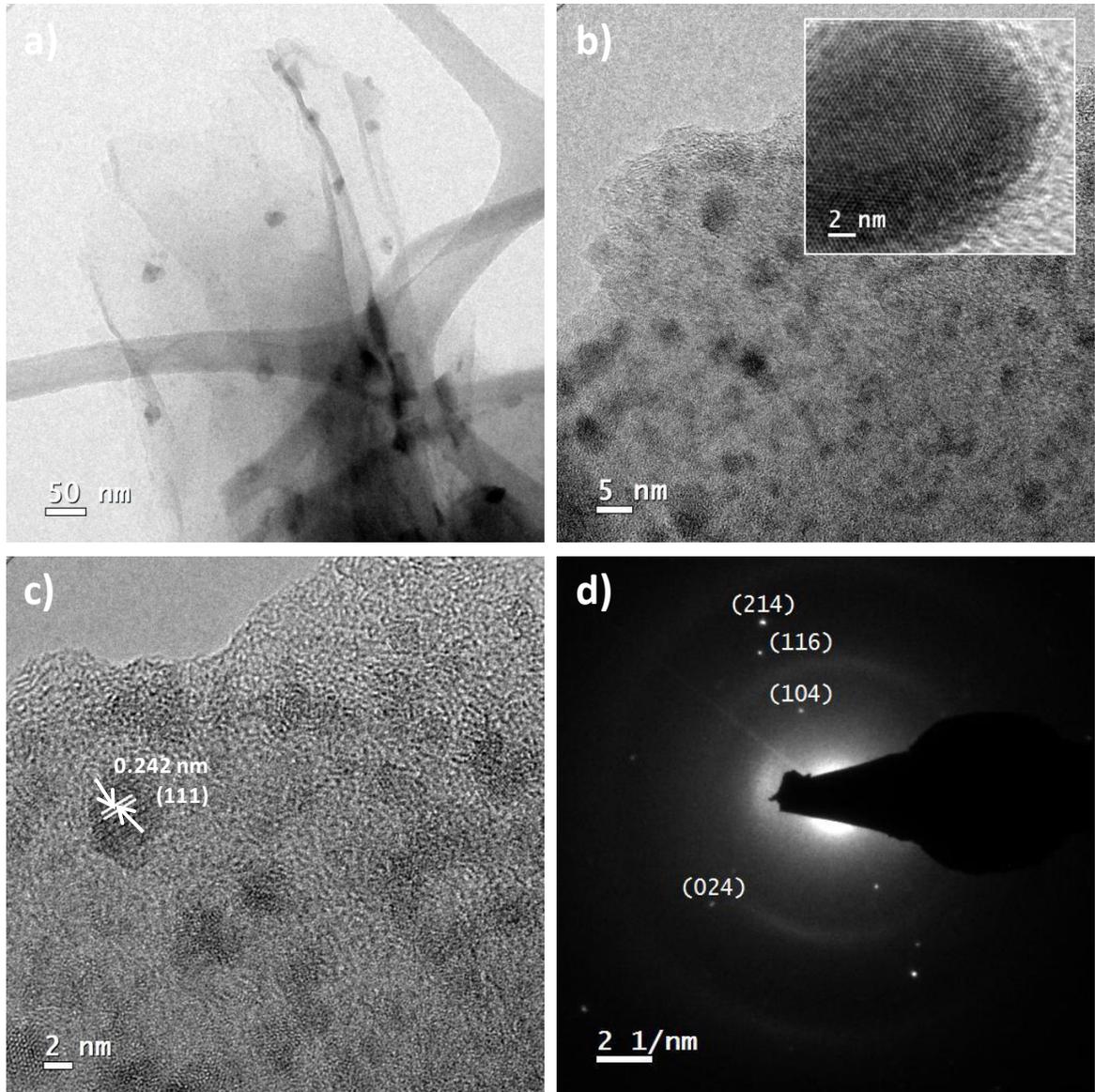


Figura B5. Micrografías electrónicas de transmisión de los nanocompuestos de nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con HRGO: **a)** a baja magnificación, **b)** a alta magnificación, **c)** se indica la distancia interplanar que corresponde al plano (111) de la estructura cristalina del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, **d)** imagen de difracción de electrones en donde se indican los puntos de difracción asociados a los planos (214), (116), (104) y (024) de la estructura cristalina del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

- [1] Ramasse Q. M., Zan R., Bangert U., Boukhvalov D. W., Son Y.-W., Novoselov K. S. Direct Experimental Evidence of Metal-Mediated Etching of Suspended Graphene. *ACS Nano*. **6**, 4063-4071. (2012)
- [2] Elías A. L., Botello-Méndez A. R., Meneses-Rodríguez D., González V. J., Ramírez-González D., Ci L., Muñoz-Sandoval E., Ajayan P. M., Terrones H., Terrones M. Longitudinal Cutting of Pure and Doped Carbon Nanotubes to Form Graphitic Nanoribbons Using Metal Clusters as Nanoscalpels. *Nano. Lett.***10**, 366-372. (2010)

APENDICE C

PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LOS NANOCOMPÓSITOS DE NANOPARTÍCULAS DE HEMATITA Y MAGNETITA CON HRGO

En la *Figura C1* se presentan las medidas magnéticas correspondientes al nanocompósito de nanopartículas de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) con HRGO obtenido de forma *in-situ*. El ciclo de histéresis magnética obtenido a temperatura ambiente y campos bajos de hasta 2 T se presenta en la *Figura C1a*, el cual indica una imanación de saturación $M_s = 7.151 \text{ Am}^2/\text{kg}$, una remanencia $M_r = 2.291 \text{ Am}^2/\text{kg}$ y un campo coercitivo $\mu_0 H_c = 0.018 \text{ T}$. Los resultados magnéticos a temperatura ambiente se atribuyen principalmente a las nanopartículas, debido al débil magnetismo del HRGO a esta temperatura. Por otro lado, en la *Figura C1b* se presenta el ciclo de histéresis obtenido a temperatura ambiente y campos altos de hasta 15 T, como puede verse el campo coercitivo disminuye, sin embargo se aprecia una ligera deformación del ciclo de histéresis ocasionado por la presencia de diferentes tamaños de partícula. La *Figura C1c* presenta la evolución de la imanación con la temperatura bajo un campo magnético aplicado de 40 kA/m, el comportamiento sugiere un ordenamiento ferromagnético de las nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con una temperatura de Curie de 567 °C. En este caso, la imanación es menor comparada con la hematita en *bulk*^[1], debido a la presencia de HRGO y el pequeño tamaño de las nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Además, la hematita en *bulk* es antiferromagnética con un débil ferromagnetismo cerca de la transición de Morin y debajo de su temperatura de Néel. Sin embargo, comúnmente se reporta en la literatura un comportamiento ferromagnético de la hematita de tamaño nano, lo cual coincide con nuestros resultados.

Por otra parte, la *Figura C1d* presenta una comparación de los ciclos de histéresis a las temperaturas de 5 K, 150 K y 300 K y campos altos de hasta 15 T. De esta manera es posible observar que la imanación observada a una temperatura de 2 K aumenta y el ciclo de histéresis es deformado, este comportamiento se atribuye a la contribución paramagnética del HRGO a baja temperatura y a la influencia de los efectos de anisotropía magnética de superficie de las nanopartículas de menor tamaño.

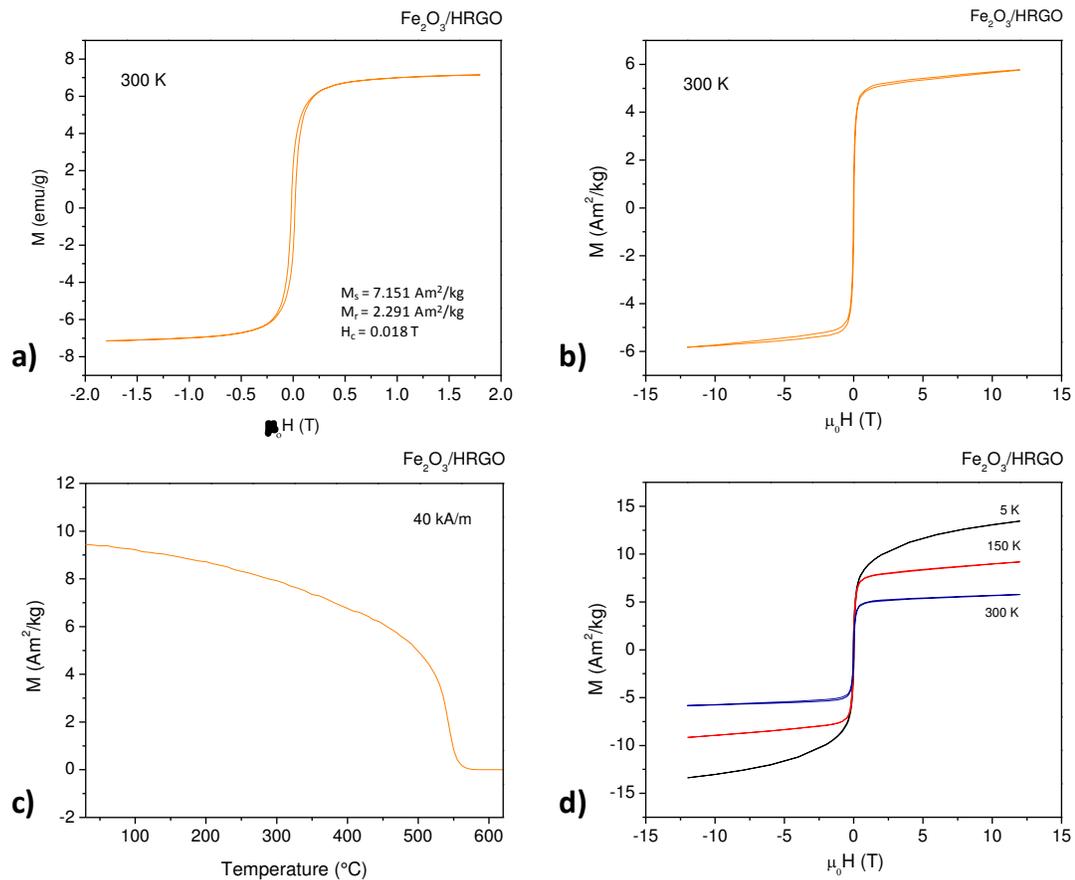


Figura C1. Comportamiento magnético del nanocompósito de nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con HRGO. **a)** Ciclo de Histéresis obtenido a temperatura ambiente (300 K) y un intervalo de campo magnético hasta 2 T, **b)** Ciclo de Histéresis obtenido a temperatura ambiente (300 K) y un intervalo de campo magnético hasta 15 T, **c)** Imanación dependiente de la temperatura a un campo aplicado de 40 kA/m, **d)** Comparación de los ciclos de histéresis obtenidos a las temperaturas de 300 K, 150 K y 5 K.

Por otra parte, en la *Figura C2* se presenta el comportamiento magnético del nanocompósito de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) con HRGO obtenidas de forma *ex-situ*, el método de síntesis fue descrito en el APENDICE A. Así entonces, el comportamiento magnético dependiente de la temperatura para un campo aplicado de 40 kA/m es mostrado en la *Figura 2a*, la cual indica un ordenamiento ferromagnético originado por las nanopartículas de Fe_3O_4 , con una temperatura de Curie de 553 °C. De esta manera, en la *Figura 2b* se presenta el comportamiento magnético a una temperatura de 300 K y campos bajos de hasta 2 T, el cual muestra un carácter superparamagnético con una imanación de saturación de $M_s = 58.03 \text{ Am}^2/\text{kg}$.

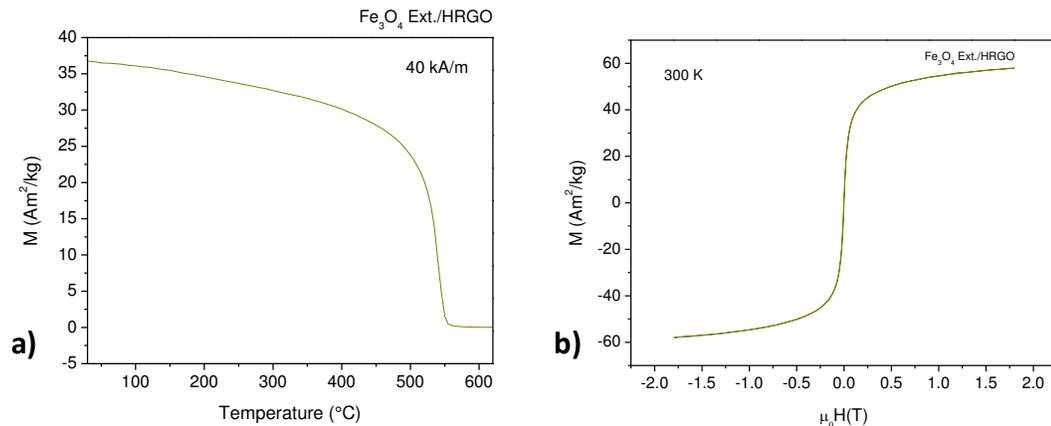


Figura C2. Comportamiento magnético del nanocompósito de HRGO con nanopartículas de Fe_3O_4 obtenidas de forma *ex-situ*. **a)** Imanación dependiente de la temperatura a un campo magnético aplicado de 40 kA/m, **b)** Comportamiento magnético a campos bajos y temperatura ambiente.

Los nanocompósitos de HRGO obtenidos de forma *ex-situ* no muestran algún indicio de la contribución magnética del HRGO a bajas temperaturas, el cambio en los ciclos de histéresis siguen un patrón definido dependiente de la temperatura (300 K, 150 K, y 5 K), no se observa aumento significativo en la imanación del ciclo de histéresis a baja temperatura (5K) que indique la contribución paramagnética del HRGO (*Figura C3*). De esta manera, en la *Figura C3a* se presenta el ciclo de histéresis del nanocompósito de HRGO/ Fe_3O_4 preparado de forma *ex-situ*, en el cual la disminución de

temperatura origina el aumento de la imanación de saturación, así mismo en la *Figura C3b* se muestra el ciclo de histéresis magnética correspondiente al nanocompósito de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{HRGO}$ sintetizado de forma ex-situ, en donde la disminución de temperatura conduce al aumento de la imanación de saturación y a la disminución del campo coercitivo.

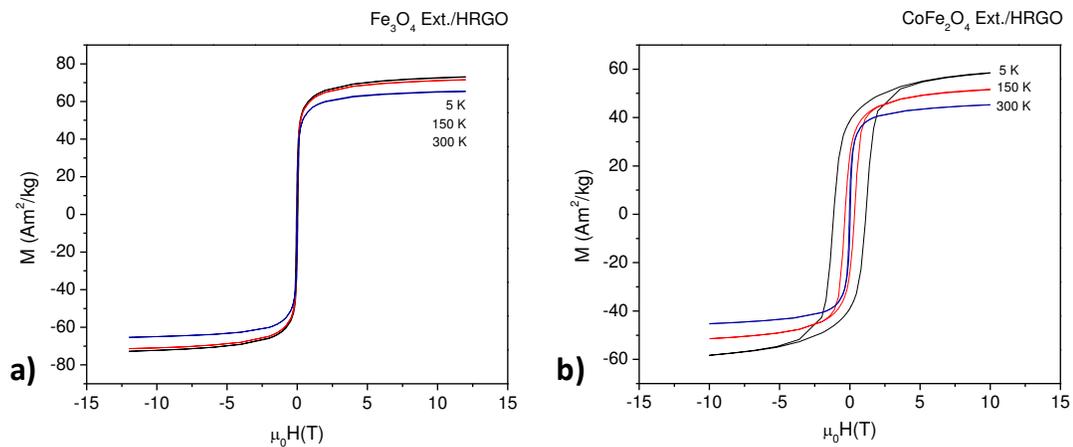


Figura C3. Comparación de los ciclos de histéresis obtenidos a las temperaturas de 300 K, 150 K y 5 K, para los nanocompósitos de HRGO con nanopartículas de **a)** Fe_3O_4 y **b)** CoFe_2O_4 , obtenidas de forma ex-situ.

[1] Burnham P., Dollahon N., Li C. H., Viescas A. J., Papaefthymiou G. C. Magnetization and Specific Absorption Rate Studies of Ball-Milled Iron Oxide Nanoparticles for Biomedicine. *J. Nano.* 1, 1-13. (2013)