



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

Facultad de Ciencias Físicas

Escuela Profesional de Física

**Síntesis y caracterización estructural y vibracional de
nanopartículas de maghemita funcionalizadas con
bromuro de hexadeciltrimetilamonio y zeolita tipo 5A**

TESIS

Para optar el Título Profesional de Licenciado en Física

AUTOR

Diego Alberto FLORES CANO

ASESOR

Dr. Juan Adrián RAMOS GUIVAR

Lima, Perú

2022



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Flores, D. (2022). *Síntesis y caracterización estructural y vibracional de nanopartículas de maghemita funcionalizadas con bromuro de hexadeciltrimetilamonio y zeolita tipo 5A*. [Tesis de pregrado, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Ciencias Físicas, Escuela Profesional de Física]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.

Metadatos complementarios

Datos de autor	
Nombres y apellidos	Diego Alberto Flores Cano
Tipo de documento de identidad	DNI
Número de documento de identidad	76378439
URL de ORCID	https://orcid.org/0000-0002-2880-9181
Datos de asesor	
Nombres y apellidos	Juan Adrián Ramos Guivar
Tipo de documento de identidad	DNI
Número de documento de identidad	46209587
URL de ORCID	https://orcid.org/0000-0003-3293-7255
Datos del jurado	
Presidente del jurado	
Nombres y apellidos	Sthy Warren Flores Daorta
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	10532794
Miembro del jurado 1	
Nombres y apellidos	Erich Víctor Manrique Castillo
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	09608122
Miembro del jurado 2	
Nombres y apellidos	Robert Marino Espinoza Bernardo
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	41704209
Datos de investigación	

Línea de investigación	A.2.1.5. Propiedades Estructurales de las Nanopartículas
Grupo de investigación	Grupo de Investigación de Nanotecnología Aplicada para Biorremediación Ambiental, Energía, Biomedicina y Agricultura (NANOTECH)
Agencia de financiamiento	Perú. Programa Nacional de Investigación Científica y Estudios Avanzados (PROCIENCIA). Proyecto Clean Nanomagnetic. Contrato N° 0177-2020-FONDECYT.
Ubicación geográfica de la investigación	Universidad Nacional Mayor de San Marcos Latitud: -12.05833 Longitud: -77.08333
Año o rango de años en que se realizó la investigación	2021 - 2022
URL de disciplinas OCDE	Física de la materia condensada https://purl.org/pe-repo/ocde/ford#1.03.02



Universidad Nacional Mayor de San Marcos
Universidad del Perú. Decana de América

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA

**ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS PARA OPTAR EL
TÍTULO PROFESIONAL DE LICENCIADO EN FÍSICA**

Siendo las 10:00 horas del jueves 22 de diciembre del 2022, en el Salón de Grados de la Facultad de Ciencias Físicas (Auditorio 109), bajo la Presidencia del Dr. Sthy Warren Flores Daorta (Presidente), Mg. Erich Víctor Manrique Castillo (Miembro), Dr. Juan Adrián Ramos Guivar (Asesor) y el Mg. Robert Marino Espinoza Bernardo (Suplente), se dio inicio a la Sesión Pública de Sustentación de Tesis para la Licenciatura en Física, mediante la Modalidad M1, del Bachiller:

DIEGO ALBERTO FLORES CANO

Dando lectura al Resumen del Expediente, el Presidente del Jurado, invitó al Bachiller Diego Alberto Flores Cano a realizar una exposición de Trabajo de Tesis titulado: "Síntesis y caracterización estructural y vibracional de nanopartículas de maghemita funcionalizadas con bromuro de hexadeciltrimetilamonio y zeolita tipo 5A"

Concluida la exposición del candidato y luego de las preguntas de rigor por parte del Jurado, el Presidente, invitó al Bachiller y al público a abandonar momentáneamente la Sala de Sesión, para dar paso a la deliberación y calificación por parte del Jurado.

Al término de la deliberación del Jurado el Dr. Sthy Warren Flores Daorta, invitó al candidato y al público a pasar a la Sala de Sesión, para dar lectura al resultado de la deliberación. Ha obtenido la calificación de:

SOBRESALIENTE
(MENCIÓN)

20
(NÚMERO)

VEINTE
(LETRAS)

Finalmente, el Presidente del Jurado, propone al consejo de la Facultad que se le declare Licenciado en Física al Bachiller Diego Alberto Flores Cano. Siendo las **11:47** Horas, se levanta la Sesión.


Dr. Sthy Warren Flores Daorta
PRESIDENTE


Mg. Erich Víctor Manrique Castillo
MIEMBRO


Dr. Juan Adrián Ramos Guivar
ASESOR


Mg. Robert Marino Espinoza Bernardo
SUPLENTE



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA

INFORME DE EVALUACIÓN DE ORIGINALIDAD

1. Facultad: Ciencias Físicas
2. Escuela Profesional: Física
3. Autoridad Académica que emite el informe de originalidad: Mg. Jiménez Tintaya, César Omar
4. Apellidos y nombres de la autoridad académica: Mg. Jiménez Tintaya, César Omar
5. Operador del programa Informático de similitudes: Mg. Jiménez Tintaya, César
6. Documento evaluado: Tesis para optar el Título profesional de Licenciado en Física: “Síntesis y caracterización estructural y vibracional de nanopartículas de maghemita funcionalizadas con bromuro de hexadeciltrimetilamonio y zeolita tipo 5A”
7. Autor del documento: Diego Alberto Flores Cano
8. Fecha de recepción del documento: 26/11/22
9. Fecha de aplicación del programa informático de similitudes: 28/11/22
10. Software utilizado
 - Turnitin
11. Configuración del programa detector de similitudes
 - Excluye textos entrecomillados
 - Incluye Bibliografía
 - Excluye cadenas menores a 40 palabras
12. Porcentaje de similitudes según programa detector de similitudes: 6% (seis por ciento)
13. Fuentes originales de las similitudes encontradas
 - hdl.handle.net < 1%
 - eprints.uanl.mx < 1%
 - repositorio.cinvestav.mx < 1%
 - repositorio.ufpb.br < 1%
 - bdigital.unal.edu.co < 1%
14. Observaciones: ninguna
15. Calificación de originalidad
 - Documento cumple criterios de originalidad, sin observaciones
16. Fecha del Informe: 28 de noviembre del 2022



UNMSM

Firmado digitalmente por JIMENEZ
TINTAYA, Cesar Omar FAU
20148092282 soft
Motivo: Soy el autor del documento
Fecha: 28.11.2022 16:36:46 -05:00

Firma del Evaluador

Resumen

Síntesis y caracterización estructural y vibracional de nanopartículas de maghemita funcionalizadas con bromuro de hexadeciltrimetilamonio y zeolita tipo 5A

por Bach. Diego Alberto Flores Cano

En la presente tesis de Licenciatura se sintetizaron cinco muestras con tamaños nanoscópicos: nanomaghemita, nanomaghemita funcionalizada con zeolita 5A como medio inicial, nanomaghemita funcionalizada con zeolita 5A después de la precipitación, nanomaghemita funcionalizada con bromuro de hexadeciltrimetilamonio como medio inicial y nanomaghemita funcionalizada con bromuro de hexadeciltrimetilamonio después de la precipitación, por el método de co-precipitación química. Cada proceso de síntesis y funcionalización fue explicado detalladamente en base a tres técnicas físicas: Difracción de Rayos-X, Espectroscopía Raman y Espectroscopía Infrarroja. Con Difracción de Rayos-X se verificó la presencia de la fase de nanomaghemita en cada una de las muestras. Esta técnica permitió identificar fases cristalinas secundarias y determinar sus tamaños de cristalito. Los tamaños de cristalito de la nanomaghemita en cada una de las cinco muestras hallados mediante refinamiento Rietveld fueron 9.5, 4.3, 11.2, 10.2 y 9.2 nm, respectivamente. Por Espectroscopía Raman se observaron los modos vibracionales característicos de la nanomaghemita, lo cual confirma la presencia de esta fase en concordancia con los resultados de Difracción de Rayos-X. Se identificó ferrihidrita y akaganeita en la muestra funcionalizada con zeolita 5A como medio inicial mediante Difracción de Rayos-X. También se pueden observar por Espectroscopía Raman e Infrarroja, pero el solapamiento de sus modos vibracionales dificulta la localización de estos. Se analizó la dependencia de la potencia láser en Espectroscopía Raman y se determinó una potencia umbral de 0.83 mW para muestras de óxido de hierro. A potencias mayores e iguales a 4.14 mW ocurrió una transformación de fases de nanomaghemita a hematita en cada una de las muestras. Finalmente, el análisis de Espectroscopía Infrarroja permitió verificar la síntesis y funcionalización de las cinco muestras, mediante la presencia de los modos vibracionales característicos de nanomaghemita, zeolita 5A y bromuro de hexadeciltrimetilamonio. A partir de estos resultados de caracterización, se concluye que la síntesis y funcionalización de las nanopartículas de maghemita fueron realizadas con éxito.

Abstract

Synthesis and structural-vibrational characterization of functionalized maghemite nanoparticles with cetyltrimethylammonium bromide and zeolite type 5A

by Bach. Diego Alberto Flores Cano

In the present thesis, five nanoscopic iron oxide nanoparticles got analyzed: nanomaghemite, zeolite 5A functionalized (as initial solution) nanomaghemite, zeolite 5A functionalized (after precipitation) nanomaghemite, cetyltrimethylammonium bromide functionalized (as initial solution) nanomaghemite, and cetyltrimethylammonium bromide functionalized (after precipitation) nanomaghemite. They got synthesized by the chemical co-precipitation method. Each synthesis and functionalizing process got explained in detail based on three physical techniques: X-Ray Diffraction, Raman Spectroscopy, and Infrared Spectroscopy. By X-Ray Diffraction, the presence of nanomaghemite got verified in each of the samples. This technique allowed to perform the identification of crystalline secondary phases and the determination of crystallite size. As found by Rietveld refinement, the crystallite size values of nanomaghemite of each sample were 9.5, 4.3, 11.2, 10.2, and 9.2 nm, respectively. By Raman Spectroscopy, the characteristic vibrational modes of nanomaghemite were observed, which confirms the presence of this phase in agreement with the results of X-Ray Diffraction. Ferrihydrite and akageneite were identified in the zeolite 5A functionalized nanomaghemite sample by X-Ray Diffraction. They can also be observed by Raman and Infrared Spectroscopy, but their superposition difficult their localization. The laser power dependence on Raman Spectroscopy was analyzed, and a threshold power of 0.83 mW got determined. At 4.14 mW, a phase transformation from nanomaghemite to hematite occurred in each sample. Finally, Infrared Spectroscopy results allowed the verification of the synthesis and functionalization of each sample, by the presence of the characteristic vibrational modes of nanomaghemite, zeolite 5A, and cetyltrimethylammonium bromide. In conclusion, the synthesis and functionalization of the maghemite nanoparticles got successfully done.

Agradecimientos

Agradezco a PROCENCIA, proyecto 177-2020-FONDECYT por financiar el presente proyecto de investigación. Al Prof. Edson Caetano Passamani, de la Universidad Federal de Espírito Santo (UFES), Vitória, Brasil, por la colaboración de las medidas DRX de las muestras presentadas en la presente tesis. A la Dra. Noemi Raquel Checca Huaman, pos-doctoranda del Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Río de Janeiro, Brasil, por la colaboración en las medidas IR, las cuales han contribuido sustancialmente en la elucidación de los procesos de funcionalización descritos en esta tesis. A mi asesor de tesis por sus asesorías y guía en todo el proceso. Y a mis colegas del grupo de investigación NANOTECH por su constante colaboración.

Índice general

Resumen	1
Abstract	2
Agradecimientos	3
Índice general	4
Índice de figuras	6
Índice de tablas	10
Abreviaciones	11
1. Introducción	13
2. Marco teórico y técnicas experimentales	16
2.1. Nanopartículas magnéticas de óxido de hierro.....	16
2.1.1. Nanohematita.....	16
2.1.2. Nanomaghemita.....	18
2.1.3. Nanomagnetita.....	19
2.2. Síntesis de nanopartículas de óxido de hierro.....	21
2.2.1. Método de co-precipitación.....	21
2.3. Funcionalización de nanopartículas de óxido de hierro.....	22
2.4. Caracterización de nanopartículas de óxido de hierro.....	23
2.4.1. Difracción de Rayos-X en Polvo.....	24
2.4.1.1. Refinamiento Rietveld.....	27
2.4.1.2. Fórmula de Scherrer.....	28
2.4.2. Espectroscopía Raman.....	29
2.4.2.1. Efecto Raman.....	29
2.4.2.2. Espectrómetro Raman y parámetros experimentales.....	32
2.4.3. Espectroscopía infrarroja.....	33
2.5. Transformación de fases de nanopartículas de óxido de hierro.....	36
2.6. Diferenciación de fases de nanopartículas de óxido de hierro.....	37
3. Síntesis y funcionalización de nanopartículas magnéticas	40
3.1. Síntesis de nano γ -Fe ₂ O ₃	40
3.2. Síntesis de nano γ -Fe ₂ O ₃ @zeolita 5A (D2).....	41
3.3. Síntesis de nano γ -Fe ₂ O ₃ @zeolita 5A (D3).....	43
3.4. Síntesis de nano γ -Fe ₂ O ₃ @CTAB (D4).....	44
3.5. Síntesis de nano γ -Fe ₂ O ₃ @CTAB (D5).....	44
4. Resultados y discusiones	46

4.1. Difracción de Rayos-X.	46
4.2. Espectroscopía Raman.	53
4.3. Espectroscopía infrarroja.	66
5. Conclusiones.	68
Apéndices.	70
Apéndice A: Publicaciones.	70
Apéndice B: Asesorías especializadas y capacitaciones.	71
Apéndice C: Presentación en eventos científicos.	76
Bibliografía.	77

Índice de figuras

2.1.	Estructura atómica de nano- α - Fe_2O_3 , las esferas rojas representan los átomos de O, y los centros de los octaedros son los átomos de Fe.	17
2.2.	Estructura atómica de nano- γ - Fe_2O_3 , las esferas rojas representan los átomos de O, los centros de los octaedros son los sitios B, los centros de los tetraedros corresponden a los sitios A y las vacancias están ordenadas aleatoriamente en los átomos de Fe.	19
2.3.	Estructura atómica de nano- Fe_3O_4 , las esferas rojas representan los átomos de O, los centros de los tetraedros son los cationes Fe^{3+} y en los centros de los octaedros se encuentran distribuidos los cationes Fe^{2+} y Fe^{3+}	20
2.4.	Esquema del método de co-precipitación para síntesis de NPMs.	21
2.5.	Esquema de las estructuras de las NPs funcionalizadas según la geometría de su recubrimiento, los círculos azules y verdes representan los núcleos y las corazas respectivamente.	22
2.6.	Difractograma de rayos-X de muestra de CuO.	25
2.7.	Difractómetro Rigaku del Laboratorio de Espectroscopía Mössbauer y Magnetometría (LEMAG) del Centro de Ciencias Exactas de la Universidad Federal de Espíritu Santo.	26
2.8.	Difractómetro Empyrean del Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), (a) vista frontal, (b) porta muestras, núcleos iCore y dCore, y detector PIXcel3D.	27
2.9.	Difractograma de muestra de CuO luego de refinamiento Rietveld.	28
2.10.	Esquema de la interacción de la luz con la materia: Absorción, dispersión y reflexión, las flechas representan fotones, el borde amarillo en la absorción representa excitación de la molécula. Los colores azul y rojo en la dispersión indican corrimiento al azul y al rojo del fotón dispersado respectivamente. Flechas del mismo color tienen igual frecuencia (igual energía).	30
2.11.	Esquema del Modelo de Transferencia de Energía representando las diferencias entre la absorción de luz, la dispersión Rayleigh, Stokes y Anti-Stokes, las flechas representan los saltos de energía y aniquilación y creación fotónica, los colores rojo y turquesa indican menor o mayor energía respectivamente, los niveles de energía discretos y virtuales están graficados mediante líneas horizontales negras y plomas respectivamente.	31
2.12.	Intensidad vs longitud de onda de radiación dispersada.	31

- 2.13. Esquema simple de un espectrómetro Raman, las líneas de color amarillo y naranja representan los haces de longitud de onda del láser y aumentada (luego de la dispersión en la muestra) respectivamente.32
- 2.14. Espectrómetro inVia Raman Renishaw del Centro de Caracterización de Materiales de la Pontificia Universidad Católica (CAMPUCP) en Lima, Perú; (a) vista delantera con microscopio y portamuestra, (b) vista posterior con láser y equipo computacional.33
- 2.15. Esquema gráfico de un espectro IR de absorbancia de una muestra de agua. . . .35
- 2.16. Espectrofotómetro IRPrestige-21 Shimadzu del Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Brasil **(a)**, y muestra (D1) empastillada al lado de portamuestras **(b)**. . .35
- 2.17. Transformación térmica de fase de nano- γ -Fe₂O₃ a nano- α -Fe₂O₃ por tratamiento térmico a más de 450 °C (izquierda) y por incidencia láser (derecha).36
- 2.18. Diagrama de fase binario Fe-O.37
- 2.19. Parámetro de celda a (Å) vs. tamaño de cristalito (nm) para diferentes NPs de óxido de Fe preparadas por co-precipitación.38
- 3.1. Procedimiento de síntesis de D1 en laboratorio del grupo de investigación NANOTECH por el método de co-precipitación, (a) agitador magnético, (b) balanza micrométrica con papel aluminio para portar muestra, (c) precursores agitándose, (d) precipitación de NPs en medio básico, (e) medición de pH, (f) decantación magnética, (g) muestras almacenadas, (h) pulverización de muestras para almacenado.42
- 3.2. Procedimiento de síntesis de D2 en laboratorio del grupo de investigación NANOTECH por el método de co-precipitación, (a) lavado por filtrado, (b) pulverización de NPs para almacenado.43
- 3.3. Procedimiento de síntesis de D3 en laboratorio del grupo de investigación NANOTECH por el método de co-precipitación, (a) CTAB en balanza micrométrica, (b) goteo de NH₄OH para precipitación de NPs.45
- 4.1.1. Difractograma refinado por el método de Rietveld de la muestra D1, los círculos negros representan los datos experimentales; la línea roja, el modelo calculado; las líneas verdes, las posiciones de Bragg; y la línea azul es la diferencia entre el modelo y los datos experimentales; en la parte superior se expone su estructura atómica de la γ -Fe₂O₃ y sobre los picos se exhiben los índices de Miller de cada plano cristalino.47
- 4.1.2. Difractograma refinado por el método de Rietveld de la muestra D2, los círculos negros representan los datos experimentales; la línea roja, el modelo calculado; las líneas verdes, naranjas y navy, las posiciones de Bragg de la γ -Fe₂O₃, la Fe₅HO₈ y la β -FeOOH, respectivamente; y la línea azul es la diferencia entre el

- modelo y los datos experimentales; en la parte superior se exponen las estructuras atómicas de la Fe_5HO_8 (izquierda) y de la $\beta\text{-FeOOH}$ (derecha); sobre los picos se exhiben los índices de Miller de cada plano cristalino con la inicial de su respectiva fase: M para $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, F para Fe_5HO_8 y A para $\beta\text{-FeOOH}$ 48
- 4.1.3. Difractograma refinado por el método de Rietveld de la muestra D3, los círculos negros representan los datos experimentales; la línea roja, el modelo calculado; las líneas verdes y púrpuras, las posiciones de Bragg de la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y la zeolita 5A, respectivamente; y la línea azul es la diferencia entre el modelo y los datos experimentales; en la parte superior se exponen las estructuras atómicas de la zeolita 5A deshidratada (izquierda) y de la zeolita 5A hidratada (derecha); sobre los picos se exhiben los índices de Miller de cada plano cristalino donde la M indica que el plano corresponde a la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, el resto son de la zeolita 5A.49
- 4.1.4. Difractograma refinado por el método de Rietveld de la muestra D4, los círculos negros representan los datos experimentales; la línea roja, el modelo calculado; las líneas verdes, las posiciones de Bragg; y la línea azul es la diferencia entre el modelo y los datos experimentales; en la parte superior se expone su estructura atómica de la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y sobre los picos se exhiben los índices de Miller de cada plano cristalino.50
- 4.1.5. Difractograma refinado por el método de Rietveld de la muestra D5, los círculos negros representan los datos experimentales; la línea roja, el modelo calculado; las líneas verdes, las posiciones de Bragg; y la línea azul es la diferencia entre el modelo y los datos experimentales; en la parte superior se expone su estructura atómica de la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y sobre los picos se exhiben los índices de Miller de cada plano cristalino.51
- 4.2.1. Espectro Raman de muestras D1-D5 a 0.83 mW de potencia láser; las líneas entrecortadas señalan las posiciones 360, 500 y 700 cm^{-1} de los modos vibracionales de la nano- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$54
- 4.2.2. Espectros Raman de muestra D1 con (a) 0.04 mW, (b) 0.08 mW, (c) 0.41 mW (d) 0.83 mW, (e) 4.14 mW y (f), después del recocido, 0.83 mW de potencia láser.55
- 4.2.3. Espectros Raman de muestra D1 con ajuste multipicos y funciones Lorentzianas (a) 0.83 mW de potencia antes y (b) 0.83 mW de potencia después del recocido.56
- 4.2.4. Deconvolución del pico más intenso del espectro Raman de la muestra D1, usando funciones Lorentzianas.56
- 4.2.5. Espectros Raman de muestra D2 con (a) 0.083 mW, (b) 0.41 mW, (c) 0.83 mW y (d), después del recocido, 0.83 mW de potencia láser.59
- 4.2.6. Espectro Raman de muestra D2 con ajuste multipicos y función Lorentziana a 0.83 mW de potencia láser antes del recocido.60

- 4.2.7. Deconvolución de pico de la muestra D2 usando funciones Lorentzianas, potencia láser de 0.83 mW después del recocido.61
- 4.2.8. Espectros Raman de muestra D3 a distintas potencias láser, indicadas a la derecha de cada espectro; las intensidades han sido normalizadas para mejor visualización; la línea horizontal separa la medición después del recocido de las mediciones antes del recocido (0.04-8.28).62
- 4.2.9. Espectros Raman de muestra D4 a distintas potencias láser, indicadas a la derecha de cada espectro; las intensidades han sido normalizadas para mejor visualización; la línea horizontal separa las mediciones después del recocido (0.83 y 4.14) de las mediciones antes del recocido (0.04-8.28).63
- 4.2.10. Espectro Raman de muestra de CTAB obtenido con una potencia láser de 41.4 mW, modos vibracionales consultados en Dendramis *et al.* (1983).64
- 4.2.11. Espectro Raman de muestras D1 y D5 obtenidos con una potencia láser de 0.83 mW **(a)** antes y **(b)** después del recocido.64
- 4.2.12. Ajuste multipicos con funciones Lorentzianas de espectro Raman de muestra D5 a potencia láser de 0.83 mW antes del recocido.65
- 4.2.13. Ajuste multipicos con funciones Lorentzianas de espectro Raman de muestra D5 a potencia láser de 0.83 mW después del recocido.65
- 4.3.1. Espectros IR de las muestras D1 **(a)**, D2 **(b)**, D3 **(c)**, D4 **(d)** y D5 **(e)**; las líneas entrecortadas de magenta y vino representan los modos IR de la zeolita 5A y el CTAB, respectivamente; las líneas negras indican las contribuciones de los enlaces Fe-O de la nano- γ -Fe₂O₃.67

Índice de Tablas

1.1.	Aplicaciones de las NPMs en distintos campos de la sociedad.	14
2.1.	Técnicas de caracterización comunes en NPMs de óxido de Fe y su información resultante.	24
3.1.	Relación de acrónimos y símbolos de cada muestra.	40
4.1.1.	Parámetros estadísticos, de refinamiento y de microestructura de muestras D1-D5; A y B representan los sitios de átomos de Fe tetraédricos y octaédricos respectivamente; D_{DRX} es el tamaño de cristalito.	52
4.2.1.	Parámetros instrumentales de mediciones Raman de NPs de óxido de hierro y sus modos vibracionales identificados, registrados en la literatura.	58

Abreviaciones

AFM	Microscopía de Fuerza Atómica
ATG	Análisis Térmico Gravimétrico
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CTAB	Bromuro de hexadeciltrimetilamonio
DLS	Dispersión Dinámica de la Luz
DRX	Difracción de Rayos-X
DRXP	Difracción de Rayos-X en Polvo
FTIR	Espectroscopía Infrarroja de Transformadas de Fourier
IR	Infrarroja(o)
MMV	Magnetometría de Muestra Vibrante
NPMs	Nanopartículas magnéticas
NPs	Nanopartículas
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
XAS	Espectroscopía de Absorción de Rayos-X
XMCD	Dicroísmo Circular Magnético de Rayos-X
XPS	Espectroscopía de Fotoelectrónica emitidos por Rayos-X

Dedicado a mis padres y a mis hermanos. Cada uno de ustedes me motivó a perseverar en mi carrera y es gracias a ustedes que puedo mejorar cada día. Por ello y más, tendrán siempre mi agradecimiento, apoyo y amor incondicional.

Capítulo 1

Introducción

En las últimas décadas, la nanociencia se ha desarrollado progresivamente. Hoy en día, esta rama es muy llamativa para los científicos debido a sus importantes aplicaciones y a las interesantes propiedades magnéticas y estructurales de los nanomateriales. Pero ¿Qué tienen de especial los nanomateriales y la nanociencia? Los materiales con grandes tamaños de partícula, o bulk, mantienen invariables la mayoría de sus propiedades físicas y químicas cuando su forma, superficie o volumen son alterados. Sin embargo, cuando tienen tamaños de partícula en la escala nanométrica, estas variables son determinantes para sus propiedades magnéticas, electrónicas, ópticas, térmicas, catalíticas, entre otras (Jagliello *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2020; Singh *et al.*, 2018). Estas características abren un mundo de posibilidades para la exploración y uso de estos materiales; este mundo es conocido como nanociencia.

En cuanto a sus aplicaciones, estas varían dependiendo de la composición del material, banda prohibida, toxicidad, funcionalización, comportamiento magnético, distribución de tamaño de partícula, entre otros. Por ejemplo, pueden utilizarse como foto-catalizadores (Abraham *et al.*, 2018); para tratamiento de agua contaminada (Khan *et al.*, 2021); en medicina (Materón *et al.*, 2021); en manufactura de revestimientos, lubricantes, adhesivos, baterías (Eshetu *et al.*, 2021; Durham *et al.*, 2015), sensores, biosensores, semiconductores y pigmentos; y en generación de energía eléctrica (Khan *et al.*, 2019).

En semiconductores, la energía de banda prohibida es un parámetro muy importante. Singh *et al.* (2018) menciona que cuando el tamaño de partícula de nanomateriales semiconductores disminuye, la banda prohibida de energía aumenta. Este comportamiento solo se observa en la nanoescala.

En la aplicación de nanopartículas magnéticas (NPMs) en biomedicina, la elección del método de síntesis influirá en la toxicidad, dispersión, funcionalización, forma y tamaño de partícula, los cuales son parámetros fundamentales para controlar los métodos de tratamiento (hipertermia, cáncer, anemia con deficiencia de hierro), medicación (drug delivery) y diagnóstico (cáncer) en los pacientes. Se ha estudiado la eficiencia de NPMs en biosensores, donde aún hace falta investigar más a profundidad los efectos de la forma, tamaño y recubrimiento de partículas para hacerlas idóneas en el tratamiento de determinadas biomoléculas. Adicionalmente, se han propuesto para tratar el COVID-19. (Materón *et al.*, 2021)

En remediación ambiental, una gran cantidad de nanopartículas (NPs) han sido planteadas para remover del agua distintos contaminantes tales como metales pesados (As, Pb, Hg, Cu, Cr, Cd), pigmentos textiles y restos orgánicos de los desechos urbanos y de las industrias minera, textil, metalúrgica, agroindustrial, entre otros (Gupta *et al.*, 2021; Shahidi, 2019; Dissanayake *et al.*, 2019; Aragaw *et al.*, 2021; Gutierrez *et al.*, 2017). Entre ellas destacan las NPMs de óxido de hierro por su baja toxicidad, elevada capacidad de adsorción, amplia área superficial con respecto al volumen y por su manejabilidad gracias a sus propiedades magnéticas. Sin embargo, estas características dependen del método de síntesis que se use y el material con que se funcionalicen. Los métodos químicos de síntesis, como el de coprecipitación, son ventajosos y de los más estudiados

Campos	Aplicaciones de las NPMs
Biomédico	Entrega de medicamento, hipertermia magnética, agentes de contraste para resonancia magnética, separación magnética, liberación controlada de medicamentos, terapia celular, purificación de células, magnetofección, males del sistema musculoesquelético, inflamación severa, discapacidad y dolor
Cuidado de la salud	Objetivos terapéuticos en quimioterapia, biosensores nanométricos e imagen, nano-recubrimientos en superficies, implantes, nanotransportadores para vacunación, actividades antimicrobianas, NLS en entrega de medicamentos e investigación, nanofototermólisis con pulsos láser para tratamiento de múltiples males, entrega de antígenos en la sangre, prevención de envejecimiento de la piel
Agricultura y comida	Nanofertilizantes, nanofungicidas, nanopesticidas, NPs diseñadas, aumento de cosecha con NTC, tratamientos de semilla, modificación de hojas, descomposición mejorada de almidón almacenado, nanosensores, nanoalimento, encapsulación, empaquetamiento de comida, nano-recubrimientos, agricultura de precisión, nanocompositos, transferencia genética y membranas nanoporosas
Remediación ambiental	Prevención de contaminación, tratamiento de agua residual, recubrimiento de catalizadores, cambio climático, hojas artificiales para captación de CO ₂ , carbonatación, descomposición de N ₂ O, combustión de metano, mejoramiento de procesos de manufactura como desmaterialización, sensores y energía
Energía	Recubrimiento de láminas fotovoltaicas, eficiencia mejorada de producción y consumo de combustible, celdas de combustibles, baterías, nanobiodiseño de encimas, materiales termoeléctricos, paneles solares fotovoltaicos, aerogeles, conversión de calor a energía eléctrica utilizable en computadoras, automóviles, hogares, plantas eléctricas, etc
Defensa y aeroespacial	Nanocompositos, nanorecubrimientos, sensores y electrónica, aditivos combustibles, dispositivos energéticos y materiales inteligentes
Construcción	Nanorecubrimientos, nanocompositos, sensores nanométricos, materiales inteligentes, aditivos para el concreto, pigmentos de óxido de hierro
Automotriz	Aditivos en catalizadores y lubricantes, nanorecubrimientos, celdas de combustible, rellenos, materiales inteligentes
Textil	Sensores, nanofibras, recubrimientos, materiales inteligentes
Electrónica	Electrónica impresa, nanotubos de carbono, memoria nanométrica, nanoalambres, NEMS, espintrónica, puntos cuánticos.

Tabla 1.1. Aplicaciones de las NPMs en distintos campos de la sociedad. (Traducido y adaptado de Ali *et al.*, 2016)

por la comunidad científica debido a su bajo costo, a que permiten regular la distribución de tamaño de partícula y a la alta cantidad de material resultante (Leonel *et al.*, 2020; Ramos-Guivar, Flores-Cano *et al.*, 2021).

Como se puede evidenciar, las aplicaciones de los nanomateriales y, en particular, de las NPMs son muchas. En Khan *et al.* (2019), Ali *et al.* (2016) y Ali *et al.* (2021) se encuentran resumidas respectivamente de manera concisa y con las referencias correspondientes a consultar (Ver **Tabla 1.1**).

Este contexto es bastante alentador para el desarrollo de nanotecnología. Sin embargo, hacen falta muchos estudios para comprender mejor la física de diferentes nanomateriales y su interacción con distintos entornos para diferentes aplicaciones. Y, dada la relevancia y aplicabilidad de las NPMs, este trabajo aporta una profundización de sus propiedades estructurales por Difracción de Rayos-X (DRX), Espectroscopía Raman y Espectroscopía Infrarroja (IR). Específicamente, se caracterizan NPMs de maghemita (nano- γ -Fe₂O₃), nano- γ -Fe₂O₃ funcionalizada con zeolita 5A y nano- γ -Fe₂O₃ funcionalizada con bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB). Las muestras fueron sintetizadas por el método de co-precipitación química y en la presente tesis se discuten las fases presentes en ellas.

Esta tesis está dividida en 5 capítulos. El capítulo 1 es una introducción a las NPMs y el enfoque del presente estudio.

En el capítulo 2, se brinda la teoría relevante sobre estas NPs, sus métodos de síntesis, sus métodos de caracterización, sus transformaciones de fases, diferencias estructurales entre estas y se resaltarán a lo largo del texto la importancia de la estimación del tamaño de partícula. También se mencionan los datos instrumentales en los experimentos de DRX, Espectroscopía Raman y Espectroscopía Raman con los cuáles se obtuvieron los datos experimentales.

En el capítulo 3, se presenta en detalle el proceso de síntesis seguido para la obtención de cada una de las NPMs.

En el capítulo 4, se exponen los resultados obtenidos de los experimentos de DRX, Espectroscopía Raman y Espectroscopía IR previo procesamiento de datos. Se discute detenidamente la identificación de fases obtenidas en cada muestra, y se registran los parámetros microestructurales y las posiciones de sus modos vibracionales en los espectros Raman e IR.

Finalmente, en el capítulo 5, se resumen de manera concisa las conclusiones de la discusión de resultados y las recomendaciones para futuros estudios relacionados a las NPMs en cuestión.

Capítulo 2

Marco Teórico y Técnicas Experimentales

2.1. Nanopartículas magnéticas de óxido de hierro

Las NPs de óxido de hierro se han estado estudiando ampliamente las últimas décadas por sus aplicaciones en biomedicina, medios de grabación magnéticos, dispositivos magnetoelectrónicos, nanoelectrónica, espintrónica, mejora de la catálisis química, almacenamiento magnético, sensores, entre otros (Faivre, 2016; Khomutov y Koksharov, 2009). Se conoce como óxidos de hierro a los materiales conformados por átomos de hierro y oxígeno. Esto incluye adicionalmente a los hidróxidos, oxihidróxidos y los óxidos de hierro propiamente dicho. Entre las variantes más conocidas de estos últimos están la wustita (FeO), la magnetita (Fe₃O₄) y los óxidos férricos: hematita (α -Fe₂O₃), β -Fe₂O₃, maghemita (γ -Fe₂O₃) y ϵ -Fe₂O₃ (Faivre, 2016). Estos difieren en sus estructuras atómicas, propiedades magnéticas y en su aplicabilidad (Ver secciones 2.1.1., 2.1.2. y 2.1.3.). Sin embargo, en muchos procesos de síntesis de NPs de óxido de hierro se pueden obtener materiales con más de una de estas fases. Por ejemplo, por los métodos de explosión de alambre eléctrico (del inglés Electric Wire Explosion, EWE) y coprecipitación química es posible conseguir nano- γ -Fe₂O₃ y NPMs de Fe₃O₄ (nano-Fe₃O₄) (Song *et al.*, 2013; Navarathna *et al.*, 2019). Por el método de pirólisis las NPs resultantes pueden contener fases de γ -Fe₂O₃ y α -Fe₂O₃ (Cui *et al.*, 2019). Por lo tanto, puede ser necesario usar métodos de caracterización que permitan identificar y diferenciar estas fases (Ver secciones 2.4. y 2.6.).

2.1.1. Nanohepatita

La α -Fe₂O₃, en condiciones ambientales, es la fase más estable entre los óxidos de hierro y es el óxido de hierro más común en la naturaleza. Ha sido estudiada ampliamente por sus aplicaciones en celdas fotoelectroquímicas, pigmentos (color rojo), catalizadores, sensores, tratamiento de agua, baterías iónicas de litio, entre otros (Liu *et al.*, 2021; Ahmad *et al.*, 2016; Supattarasakda *et al.*, 2013; Mizuno y Yao, 2021). Entre los métodos más importantes de síntesis de NPs de α -Fe₂O₃ (nano- α -Fe₂O₃) se pueden mencionar el de hidrólisis forzada (Xu *et al.*, 2015), síntesis solvotérmica (Mizuno y Yao, 2021), síntesis hidrotérmica (Colombo *et al.*, 2015) y sol-gel (Mohapatra y Anand, 2010). También puede obtenerse a partir de la oxidación de la γ -Fe₂O₃ (Ramos-Guivar, Flores-

Cano *et al.*, 2021) o de la Fe_3O_4 (pasando por la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (Testa-Anta *et al.*, 2019) (Ver sección 2.5.).

Como se puede observar por DRX, su estructura cristalina es romboédrica (Ver **Fig. 2.1**) con parámetros de celda a y c de 5.034 y 13.749 Å respectivamente y su grupo espacial es comúnmente R-3c (Vereda, 2016). Esta estructura se caracteriza por hojas hexagonales de oxígeno en paquetes cerrados separados por tres medios de intersticios octaédricos de Fe^{3+} (Xu *et al.*, 2015; Mohapatra y Anand, 2010). Se han obtenido y estudiado en formas de nanocubos, nanoplacas, cuasi-esferas, poliedros, microcubos, nanocables (nanowires), nanotubos, nanoescamas (nanoflakes), nanovaras (nanorods), microestructuras orientadas, nanoestructuras en forma de erizo de mar y de gusano, etc. (Mizuno y Yao, 2021; Ahmad *et al.*, 2016; Chaneac *et al.*, 2016).

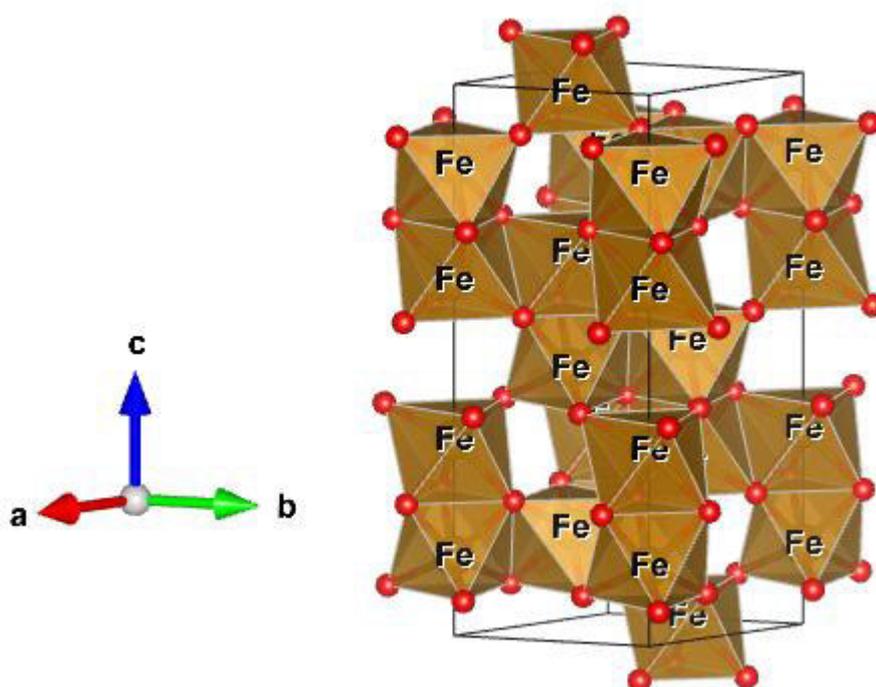


Figura 2.1. Estructura atómica de nano- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, las esferas rojas representan los átomos de O, y los centros de los octaedros son los átomos de Fe (graficado de archivo de información cristalográfica #0000143).

En cuanto a su comportamiento magnético, la $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ macroscópica (bulk) es antiferromagnética cuando su temperatura está por debajo de su temperatura de Morin (~ 254 °K), y por valores por encima es débilmente ferromagnética (Faivre, 2016). Sus propiedades magnéticas tienen una clara dependencia en su tamaño de partícula. Tal que, para nano- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con un diámetro promedio de ~ 5.6 nm, la temperatura de Morin desaparece; es decir, la nano- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es débilmente ferromagnética (Kubániová *et al.*, 2019).

Mediante Espectroscopía Raman, por ejemplo, la $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se caracteriza por siete modos vibracionales: $2A_{1g} + 5E_g$ localizados en bandas activas en aproximadamente 229(A_{1g}),

249(E_g), 295(E_g), 302(E_g), 414(E_g), 500(A_{1g}) y 615(E_g) cm⁻¹ (Jubb y Allen, 2010). A nanoescala, estas posiciones pueden variar debido a dislocamientos superficiales, pérdida de simetría de coordinación traslacional, incremento de átomos en la superficie y coordinación con otras moléculas que modifican la superficie a través de un enlace químico o fisisorción (Slavov *et al.*, 2010; Rubim *et al.*, 2001; Hanesch, 2009; Guo *et al.*, 2011; El Mendili *et al.*, 2012). Estos efectos pueden conseguirse por tratamiento térmico, tratamiento láser y/o adsorción de otras sustancias, ya que estos procesos varían los niveles de energía de las moléculas y pueden ocasionar transformaciones de fases. Y, frente a esto la espectroscopía Raman es muy sensible (Ver sección 2.4.2.).

2.1.2. Nanomaghemita

La γ -Fe₂O₃ es una de las fases más estudiadas por sus múltiples aplicaciones y, en nanoescala (nano- γ -Fe₂O₃) particularmente, por sus interesantes propiedades magnéticas tales como el superparamagnetismo (Ramos-Guivar *et al.*, 2020; Ramos-Guivar, Flores-Cano *et al.*, 2021). Entre los métodos de síntesis más comunes están: co-precipitación, descomposición térmica, deposición de fase gaseosa, litografía de rayo electrónico (del inglés Electron Beam Lithography), ablación de láser pulsante, pirólisis inducido con láser, molienda mecánica, combustión, microemulsión y síntesis hidrotermal; estos pueden encontrarse adecuadamente revisados en Samrot *et al.* (2021).

Es de color marrón rojizo y está compuesto por iones de Fe³⁺ en sitios tetraédricos (A) y octaédricos (B) en una estructura cúbica espinela inversa (Ver **Fig. 2.2**). Según la literatura, la nano- γ -Fe₂O₃ tiene un parámetro de celda de aproximadamente 0.834 nm (Ramos-Guivar, Flores-Cano *et al.*, 2021). Una de las importantes diferencias de la γ -Fe₂O₃ con la α -Fe₂O₃ es la existencia de vacancias de iones de hierro. El ordenamiento de estas vacancias es lo que determina la simetría de la nano- γ -Fe₂O₃. En un ordenamiento aleatorio de las vacancias, la simetría de la nano- γ -Fe₂O₃ está representada por el grupo espacial Fd $\bar{3}$ m (Ramos-Guivar, Gonzalez-Gonzalez *et al.*, 2021; Testa-Anta *et al.*, 2019), para un ordenamiento similar al del litio en LiFe₅O₈, por las simetrías cúbicas P4₃32 o P4₁32, y para una distribución ordenada de vacancias, la nano- γ -Fe₂O₃ tendría una simetría tetragonal P4₁2₁2 o P4₃2₁2 con parámetros de celda a y c de 0.8347 y 2.501 nm respectivamente (Testa-Anta *et al.*, 2019). Así, la fórmula general de la γ -Fe₂O₃ es TetFe³⁺[OctFe_{5/3}³⁺ □_{1/3}]O₄, donde las vacancias se representan con el símbolo □ (Ramos-Guivar, Flores-Cano *et al.*, 2021).

Su comportamiento magnético natural es ferrimagnético. Pero, a tamaños de partícula menores a 10 nm, es superparamagnética. El superparamagnetismo es un fenómeno magnético dependiente del volumen de la partícula, causando un bloqueo de las propiedades magnéticas debido al tiempo de fluctuación de los momentos magnéticos (orden de 10⁻¹² s), lo cual es posible resolver mediante técnicas de alta resolución como Espectroscopía Mössbauer a bajas temperaturas o campo externo. (Vach, 2016; Ramos-Guivar, Flores-Cano *et al.*, 2021).

Sus modos vibracionales característicos con espectrometría Raman son T_1 , E y A_1 y se encuentran aproximadamente en 350, 500 y 720 cm^{-1} (Ramos-Guivar, Gonzalez-Gonzalez *et al.*, 2021; Jubb y Allen, 2010; Testa-Anta *et al.*, 2019).

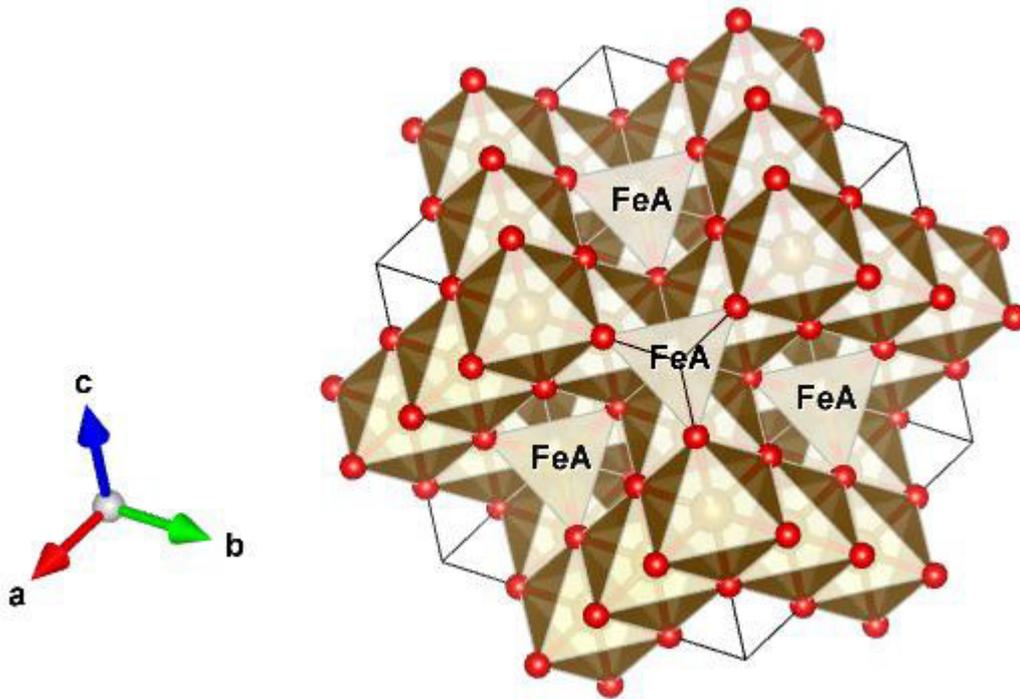


Figura 2.2. Estructura atómica de nano- γ - Fe_2O_3 , las esferas rojas representan los átomos de O, los centros de los octaedros son los sitios B, los centros de los tetraedros corresponden a los sitios A y las vacancias están ordenadas aleatoriamente en los átomos de Fe (graficado de archivo de información cristalográfica #0020585).

2.1.3. Nanomagnetita

Según Gubin (2009), la Fe_3O_4 posee las propiedades más interesantes entre los óxidos de Fe por la presencia de cationes de Fe^{2+} y Fe^{3+} (Gubin, 2009). Ha sido estudiada muy ampliamente por sus múltiples aplicaciones, su impacto en la naturaleza y sus propiedades magnéticas (Niculescu *et al.*, 2021). A simple vista se caracteriza por una coloración negra y por sus propiedades magnéticas, las cuales han sido explotadas desde la antigüedad (Faivre, 2016; Khomutov y Koksharov, 2009). Sus métodos de síntesis más comunes incluyen el de molienda mecánica, litografía de rayo electrónico, ablación de láser pulsante, co-precipitación, descomposición térmica, sol-gel, microemulsión, proceso sonoquímico, proceso hidrotermal y el método de reducción química (Niculescu *et al.*, 2021).

Su estructura cristalina es cúbica de tipo espinela inversa (Ver **Fig. 2.3**) de parámetro de celda 0.839 nm (en nanoescala está entre 0.833 y 0.840 nm) y su simetría se caracteriza por el grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ (Testa-Anta *et al.*, 2019; Ramos-Guivar, Gonzalez-Gonzalez *et al.*, 2021; Mohapatra y Anand, 2010). A diferencia de la α - Fe_2O_3 y la γ - Fe_2O_3 , la Fe_3O_4 posee iones de hierro en estado Fe^{2+} (presentes en los sitios octaédricos) adicionalmente

a los de Fe^{3+} (presentes en los sitios tetraédricos y octaédricos) (Testa-Anta *et al.*, 2019; Ramos-Guivar, Flores-Cano *et al.*, 2021; Mohapatra y Anand, 2010). La morfología más común estudiada es la esférica, pero también se reportaron formas cúbicas, tetrahédricas, octahédricas, en anillos, discos, planares, hexagonales, entre otros (Niculescu *et al.*, 2021).

Su magnetismo es de tipo ferrimagnético. En la nanoescala, cuando su tamaño de partícula es muy pequeño y conforma un solo dominio, la magnetita comienza a presentar superparamagnetismo (Niculescu *et al.*, 2021). Sus propiedades magnéticas, en nanoescala y bulk, han sido comparadas y diferenciadas claramente por espectroscopía Mössbauer incluso al estar funcionalizadas con zeolita 5A (Ramos-Guivar, Passamani *et al.*, 2021).

Su espectro Raman se caracteriza por cinco modos vibracionales: A_{1g} , E_g y $3T_{2g}$. Sin embargo, los únicos que suelen apreciarse claramente por espectroscopía Raman son A_{1g} en $\sim 668 \text{ cm}^{-1}$ (el más intenso), T_{2g} en $\sim 538 \text{ cm}^{-1}$ y E_g en $\sim 306 \text{ cm}^{-1}$ (Testa-Anta *et al.*, 2019; Shebanova y Lazor, 2003). Al igual que la nano- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, se debe tener especial cuidado al controlar la potencia láser en experimentos μ -Raman de la nano- Fe_3O_4 , ya que es muy sensible a transformarse en nano- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ o nano- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Shebanova y Lazor, 2003).

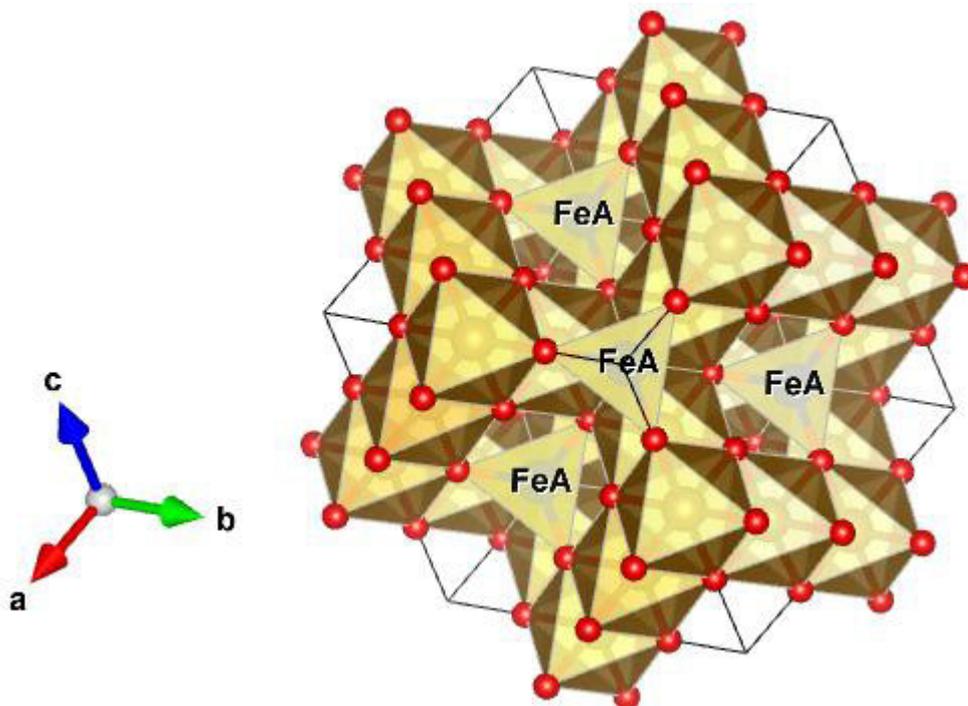


Figura 2.3. Estructura atómica de nano- Fe_3O_4 , las esferas rojas representan los átomos de O, los centros de los tetraedros son los cationes Fe^{3+} y en los centros de los octaedros se encuentran distribuidos los cationes Fe^{2+} y Fe^{3+} (graficado de archivo de información cristalográfica #0000945).

2.2. Síntesis de nanopartículas de óxido de hierro

Existe una gran cantidad de métodos de síntesis de NPMs. Estos pueden ser físicos, químicos o biológicos (Leonel *et al.*, 2020). Sin embargo, los más aceptados actualmente por la comunidad científica son los métodos químicos como el de sol-gel, co-precipitación, descomposición térmica, hidrólisis, entre otros, debido a su bajo costo y a la alta cantidad de material resultante (Leonel *et al.*, 2020). Además, por medio de estos métodos se puede regular el tamaño de partícula. Por ejemplo, el método de descomposición térmica permite escoger la forma y tamaño de las NPs de manera muy precisa, es decir, con un estrecho rango de distribución de tamaño (Ramos-Guivar, Flores-Cano *et al.*, 2021).

Entre los métodos químicos, el método de co-precipitación destaca por el bajo costo de sus reactivos y porque se puede realizar a temperatura ambiente y presión atmosférica (Leonel *et al.*, 2020; Ramos-Guivar, Flores-Cano *et al.*, 2021). Así, estas ventajas podrían ser clave para el escalamiento de la síntesis de NPMs para su uso en remediación ambiental e industrial. Por ello, este método fue escogido para este trabajo y se presentará con más detalle en la sección 2.2.1.

2.2.1. Método de co-precipitación

Este método consiste en la precipitación de NPs mediante la combinación de sales de hierro Fe^{2+} y Fe^{3+} (precursores) a razón de 1:2 en un medio alcalino (Ramos-Guivar, Flores-Cano *et al.*, 2021; Leonel *et al.*, 2020). Este método está esquematizado de manera sencilla en la **Fig. 2.4**.

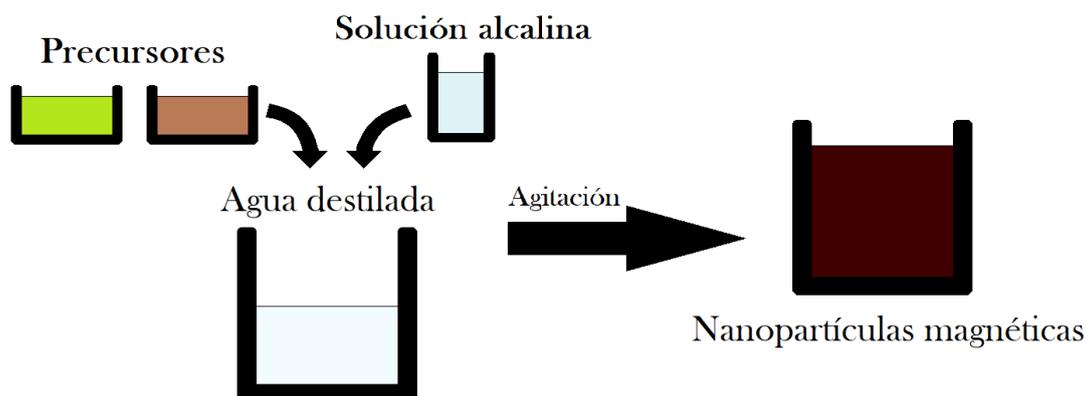


Figura 2.4. Esquema del método de co-precipitación para síntesis de NPMs. [Figura desarrollada por el autor]

Los precursores pueden ser nitratos, sulfatos o cloruros y el medio alcalino puede ser una solución de hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de amonio (NH_4OH) o metilamina (CH_3NH_2) (Ramos-Guivar, Flores-Cano *et al.*, 2021). Por ejemplo, usando cloruro de hierro (FeCl_3) y sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) como precursores y una solución de

NH_4OH como medio alcalino (reactivos usados en la preparación de las muestras de esta tesis) ocurre la siguiente reacción:



La nano- Fe_3O_4 obtenida se oxida rápidamente transformándose en nano $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y el resto de los compuestos resultantes se desechan por decantación magnética y lavado con agua destilada.

2.3. Funcionalización de nanopartículas de óxido de hierro

La funcionalización consiste en el fortalecimiento de propiedades de un material para que sean más propicios para determinadas aplicaciones, mediante la adhesión de otro material (funcionalizante) durante o después del proceso de síntesis. Durante este procedimiento ocurre un recubrimiento entre las NPs funcionalizadas y el material funcionalizante, obteniéndose una estructura molecular núcleo-coraza (del inglés core-shell), matriz (mozaico o coraza-núcleo) o coraza-núcleo-coraza, como se muestra en la **Fig. 2.5** (se denomina núcleo a las NPs funcionalizadas y coraza al material funcionalizante) (Wu *et al.*, 2008). Por ello, en muchos textos y artículos de la literatura, se dice que las NPs funcionalizadas están recubiertas (del inglés coated).

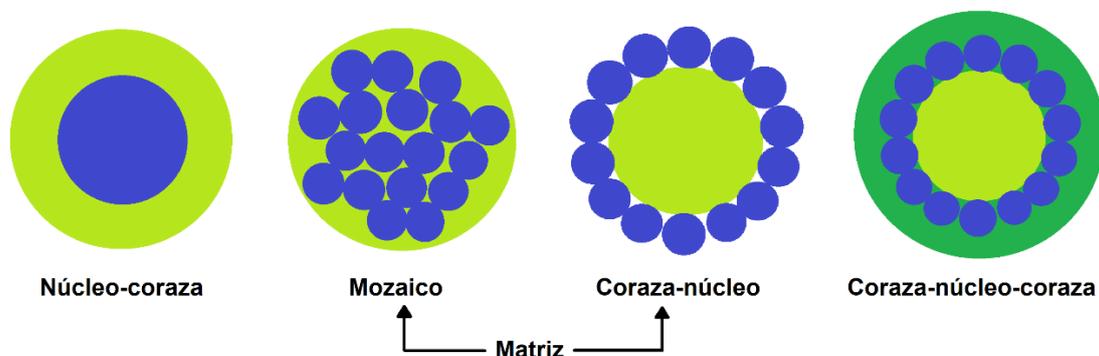


Figura 2.5. Esquema de las estructuras de las NPs funcionalizadas según la geometría de su recubrimiento, los círculos azules y verdes representan los núcleos y las corazas respectivamente. [Adaptado y traducido de Wu *et al.*, 2008]

A menudo, la funcionalización de NPMs de óxido de Fe es realizada para mejorar su estabilidad térmica, estabilidad coloidal (o de dispersión), su capacidad de adsorción frente a distintos adsorbatos, y/o su biocompatibilidad (Ramos-Guivar, Flores-Cano *et al.*, 2021; Wu *et al.*, 2008). Por lo tanto, la elección del material funcionalizante (así como el método de síntesis) dependerá de la aplicación de la nanopartícula. Destacables revisiones y listados de las NPMs de óxido de Fe funcionalizadas y otros nanomateriales pueden encontrarse en la literatura para sus dos sectores de aplicación más importantes: medicina (Abbasi *et al.*, 2021; Abdel-Mageed *et al.*, 2021; Popescu *et al.*, 2019; Thiruppathi *et al.*, 2016) y remediación ambiental (Leonel *et al.*, 2021; Spanos *et al.*, 2021; Mensah *et al.*, 2021; Ramos-Guivar, Flores-Cano *et al.*, 2021). Se ha demostrado que la funcionalización de NPMs de óxido de Fe, con CTAB, mejora la estabilidad coloidal (Celis *et al.*, 2017;

Guivar *et al.*, 2015) y no altera destacablemente sus propiedades magnéticas (Khoshnevisan *et al.*, 2012). También disminuye su tamaño de partícula (Celis *et al.*, 2017), lo cual podría favorecer su aplicación como adsorbente ya que un menor tamaño de partícula suele implicar una mayor área superficial (Ramos-Guivar, Flores-Cano *et al.*, 2021). Esto fue confirmado por Predoi *et al.* (2020) al evaluar su efectividad como adsorbente de As(III) en agua. Adicionalmente, se encontró que tiene la capacidad de oxidar el As(III) en As(V), reduciendo así su toxicidad (Predoi *et al.*, 2020).

Por otro lado, la funcionalización de NPMs de óxido de Fe, con zeolita 5A, fue recientemente analizada. Se demostró por Espectroscopía Mössbauer que la funcionalización favorece el comportamiento magnético de la nano- γ -Fe₂O₃, llevándola a un estado de Vidrio Super Spin (del inglés Superspin-Glass) (Ramos-Guivar, Passamani *et al.*, 2021). Este interesante estado magnético está fuera del alcance de esta tesis, pero se proporciona la siguiente referencia al respecto (Anderson, 2017). Otro beneficio de la nano- γ -Fe₂O₃ funcionalizada con zeolita 5A es su excelente capacidad para remover metales pesados como el Pb(II) del agua, aún después de varios usos (Ramos-Guivar *et al.*, 2020). Por estos motivos, la zeolita 5A y el CTAB fueron escogidos para funcionalizar la nano- γ -Fe₂O₃ en esta tesis.

2.4. Caracterización de nanopartículas de óxido de hierro

La caracterización de NPMs de óxido de Fe tiene como objetivos más comunes la verificación de su síntesis, la identificación y diferenciación de fases, la descripción de sus propiedades físicas y químicas, su toxicidad frente a determinado ente biológico, y la estimación de su eficiencia en distintas aplicaciones. Entre las técnicas de caracterización más comunes están: DRX, Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía Infrarroja de Transformadas de Fourier (FTIR), Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), Espectroscopía de Fotoelectrónica emitidos por Rayos-X (XPS), Magnetometría de Muestra Vibrante (MMV), Análisis Térmico Gravimétrico (ATG), Espectroscopía Mössbauer, Espectroscopía de Absorción de Rayos-X (XAS), Dicroísmo Circular Magnético de Rayos-X (XMCD), y Espectroscopía Raman (Ali *et al.*, 2016; Ramos-Guivar, Flores-Cano *et al.*, 2021, Ramos-Guivar, Gonzalez-Gonzalez *et al.*, 2021). Sin embargo, para evaluar las NPMs de óxido de Fe frente a aplicaciones específicas se puede mencionar la caracterización por una sonda ion-partícula, termodinámica, análisis de seguimiento de nanopartícula, microscopía láser inclinada, mediciones de potencial zeta, centrifugación isopícnica, cromatografía de interacción hidrofóbica, fraccionamiento de flujo de campo, electroforesis, turbidimetría, la técnica de Brunauer-Emmett-Teller (BET), Dispersión Dinámica de la Luz (DLS) y experimentos de adsorción (Ali *et al.*, 2016; Ali *et al.*, 2021; Ramos-Guivar, Flores-Cano *et al.*, 2021). En la **Tabla 2.1** se presentan estas técnicas y la información resultante.

DRX es una de las técnicas más importantes y es comúnmente aplicada, además de las investigaciones con NPMs, en el estudio del resto de materiales (Flores-Cano *et al.*, 2021). Esta técnica va de la mano con el método de Rietveld para una caracterización

cuantitativa. La espectroscopía Mössbauer sería el equivalente en importancia cuando se trata de materiales magnéticos y también tiene la capacidad de identificar y diferenciar NPMs (Ramos-Guivar, Flores-Cano *et al.*, 2021). Se puede apreciar que gran cantidad de estas técnicas permiten determinar el tamaño de partícula, pero es importante saber que la más confiable para ello es TEM.

Técnica	Información resultante
DRX	Identificación de fases cristalinas, tamaño de cristalito y cristalinidad (Ali <i>et al.</i> , 2021, Flores-Cano <i>et al.</i> , 2021).
TEM	Forma, composición y tamaños de partícula (Ali <i>et al.</i> , 2021).
SEM	Topografía superficial, composición. Forma y tamaños de partículas micrométricas y/o aglomeramientos de NPs (Ali <i>et al.</i> , 2021).
FTIR, Raman y XPS	Identificación de enlaces químicos, energía de enlaces de partículas, estados de oxidación, modos vibracionales infrarrojos característicos y determinación de estructura (Ali <i>et al.</i> , 2021). Esto permite caracterizar la superficie de NPMs de óxido de Fe mediante XPS (Ramos-Guivar, Flores-Cano <i>et al.</i> , 2021).
Mössbauer	Identificación de fases, determinación cuantitativa del corrimiento isomérico y la magnitud de las interacciones hiperfinas (por consiguiente, se puede obtener información de la estructura química), y estimación del tamaño promedio y distribución de partícula (Ali <i>et al.</i> , 2021; Gütlich <i>et al.</i> , 2011).
Raman	Identificación de fases, información de la estructura química (enlaces químicos) y de modos vibracionales Raman característicos (Ramos-Guivar, Gonzalez-Gonzalez <i>et al.</i> , 2021; Testa-Anta <i>et al.</i> , 2019).
DLS y BET	Área superficial, tamaño y distribución de partícula (Ali <i>et al.</i> , 2021).

Tabla 2.1. Técnicas de caracterización comunes en NPMs de óxido de Fe y su información resultante.

2.4.1. Difracción de Rayos-X en polvo (DRXP)

DRXP es un método de caracterización de la estructura cristalina en muestras cristalinas pulverizadas (He, 2018). Entre las aplicaciones de esta técnica están el análisis de fases en muestras multifásicas, la determinación de parámetros de microestructura mediante el método de Rietveld (Ver sección 2.3.2.1) y la determinación de la estructura atómica y de la densidad electrónica (He, 2018; Flores-Cano *et al.*, 2021).

El experimento consiste en incidir rayos-X en la muestra y registrar los fotones dispersados elásticamente en el mismo para distintos ángulos de incidencia. Con este registro se puede obtener un gráfico llamado difractograma (Ver **Fig. 2.6**), el cual presenta las intensidades de los haces registrados en función de su posición angular y es característico para cada material y fase estructural.

Este método es comúnmente llevado a cabo con un difractómetro. En él se configura la longitud de onda de la radiación incidente, la configuración de pasos, el rango de

posiciones angulares, la resolución y la velocidad por paso. Todos estos datos influyen en el difractograma resultante.

A manera de ejemplo, en la **Fig. 2.6** se exhibe el difractograma de una muestra de óxido de cobre (CuO), donde los picos representan los planos de reflexión de la estructura cristalina mediante sus índices de Miller. El eje X representa las posiciones angulares de la radiación registrada y el eje Y la intensidad de cada registro. Adicionalmente, en este gráfico puede observarse que el pico principal se ubica en $2\theta = 39^\circ$ y es originado por el plano de reflexión (200), información que puede usarse de referencia para la identificación del CuO.

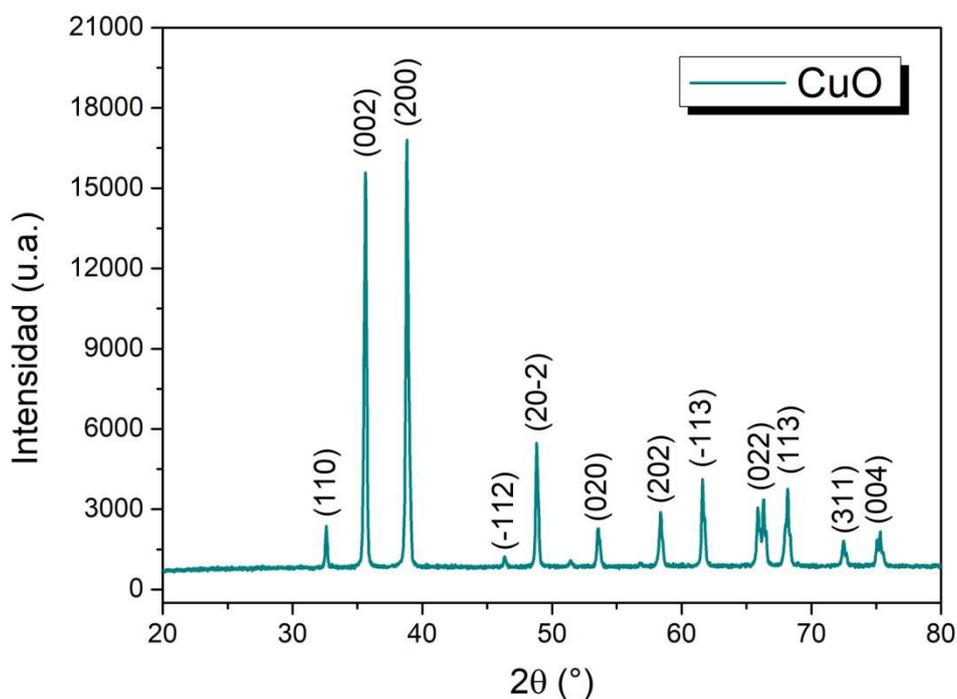


Figura 2.6. Difractograma de rayos-X de muestra de CuO. [Datos obtenidos de Flores-Cano *et al.*, 2021]

Se realizaron medidas de DRX mediante un difractómetro Empyrean (Malvern Panalytical) (Ver **Fig. 2.7**) en el Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) usando una radiación de longitud de onda $K\alpha$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) emitida por un ánodo de Cu a 45 kV y 40 mA. Los datos fueron recolectados en un rango de $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$, con la geometría de Bragg Brentano en modo giratorio, con un paso de 0.026° y un tiempo por paso de 2000 s. El difractograma fue refinado por el método de Rietveld con el software libre FullProf Suite, previa identificación de fases con el software Match v3.0. El modelo inicial para el refinamiento Rietveld fue, según la Base de Datos Abierta de Cristalografía (del inglés Crystallography Open Database, COD), #0020585 para el grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (para $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en muestras D1-D5). El patrón, cuyo archivo IRF (Función de Resolución Experimental) fue utilizado para determinar el tamaño de cristalito de las muestras, fue una muestra de corindón (Al_2O_3). Todos los difractogramas fueron graficados con el software OriginPro 9.0. El refinamiento de las muestras mediante

FullProf Suite permitió obtener un archivo de información cristalográfica (CIF) con el cuál se graficaron las estructuras atómicas en el programa libre VESTA.

Cabe mencionar que este difractómetro cuenta con tecnología MultiCore Optics, la cual permite realizar múltiples mediciones de manera automática y sin intervención manual (Malvern Panalytical Ltd, s. f.). Además cuenta con detectores modernos que permiten realizar mediciones en poco tiempo con resoluciones correspondientes a largos periodos por paso.

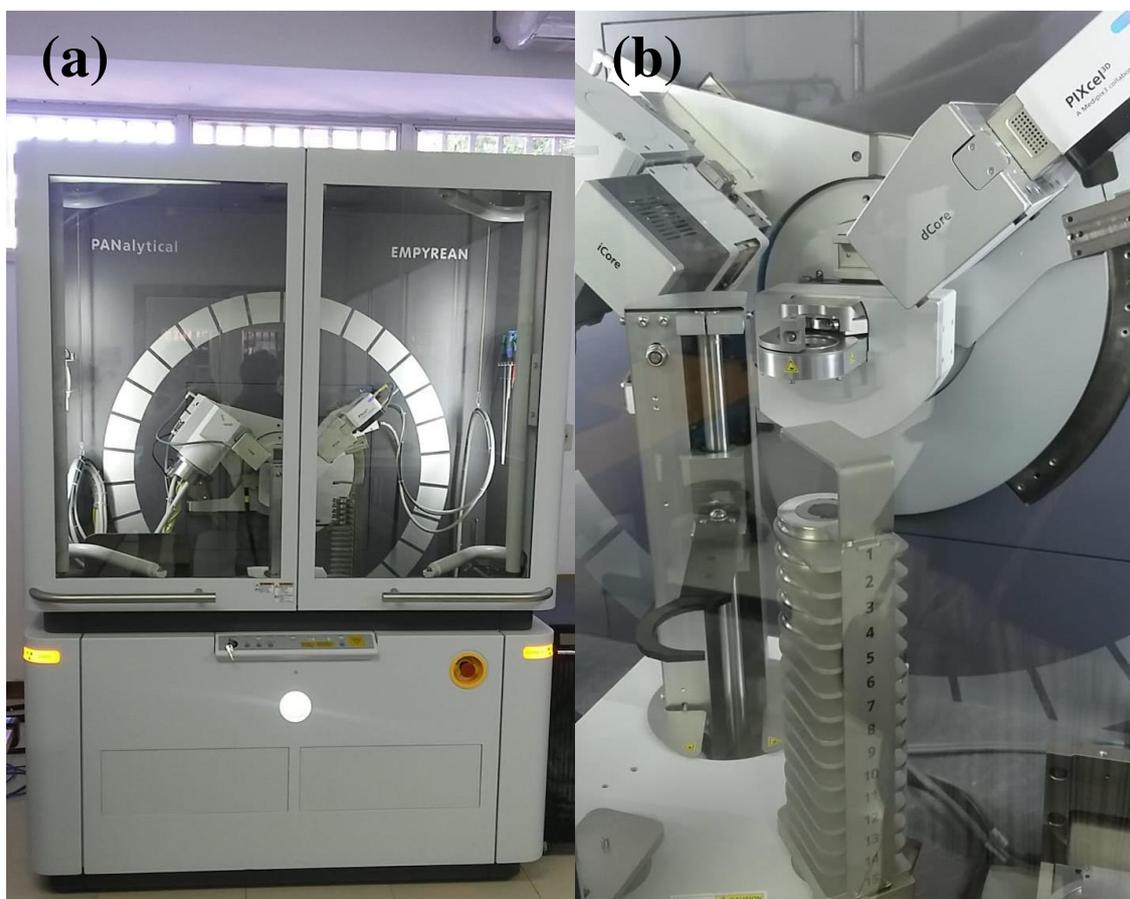


Figura 2.7. Difractómetro Empyrean del Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), (a) vista frontal, (b) porta muestras, núcleos iCore y dCore, y detector PIXcel3D.

2.4.1.1. Refinamiento Rietveld

El método de refinamiento Rietveld es de gran importancia como complemento del método de DRXP ya que permite analizar de manera cuantitativa sus resultados. Consiste en la modificación iterativa por el método de mínimos cuadrados de un modelo teórico hasta que este pueda representar el difractograma obtenido experimentalmente (Flores-Cano *et al.*, 2021). Es decir, en el método de Rietveld se genera un modelo inicial a partir

de parámetros que identifican la muestra a estudiar según la literatura, para luego acercar este modelo al difractograma que se pretende estudiar.

Por ejemplo, el difractograma de la muestra de CuO de la **Fig. 2.6**, luego de su refinamiento, se vería como se muestra en la **Fig. 2.8**. La diferencia entre el difractograma experimental y el modelo final (luego del refinamiento, línea roja) es también representada por una línea azul. El método de Rietveld también permite conocer con alta exactitud las posiciones de Bragg (líneas verticales color oliva) de cada pico de difracción.

Es importante mencionar que por el método de Rietveld se puede obtener la densidad electrónica de las fases cristalinas refinadas, su estructura atómica y sus parámetros de microestructura tales como el tamaño de cristalito y el estrés de la microestructura (He, 2018; Flores-Cano *et al.*, 2021).

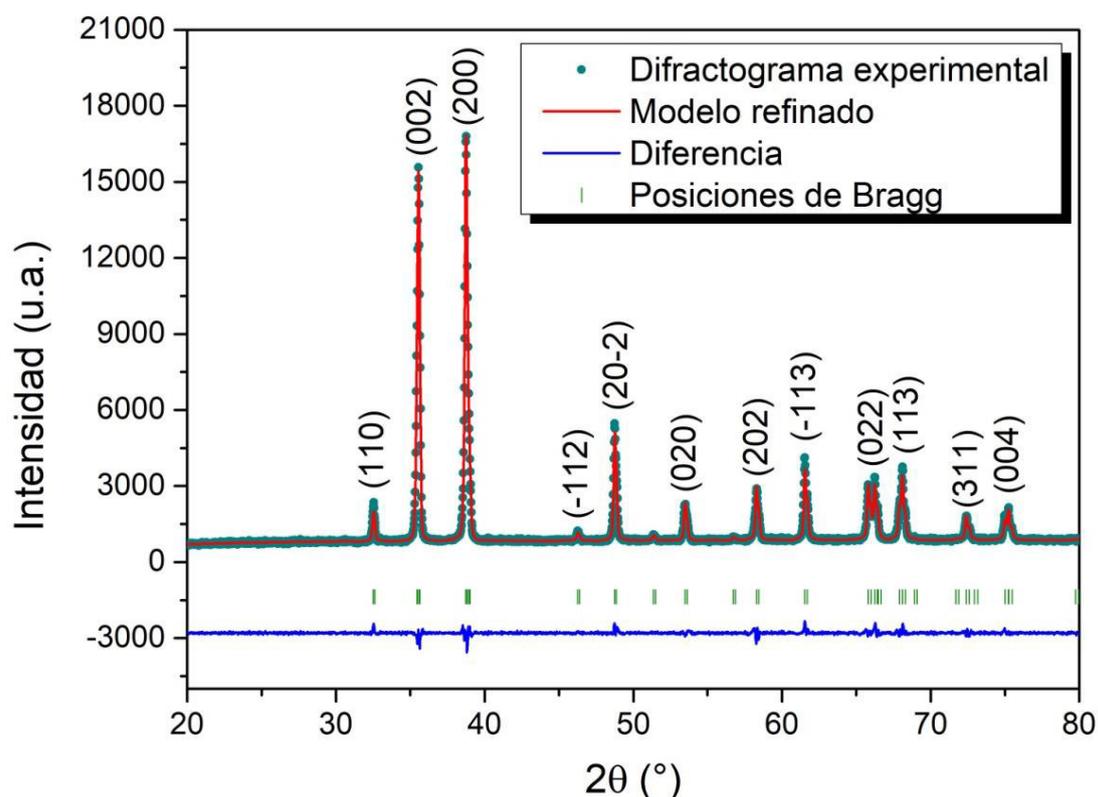


Figura 2.8. Difractograma de muestra de CuO luego de refinamiento Rietveld. [Datos y resultados obtenidos de Flores-Cano *et al.*, 2021]

2.4.1.2. Fórmula de Scherrer

La fórmula de Scherrer permite estimar el tamaño de cristalito de una fase a partir de un difractograma obtenido por DRX. Este método no es determinante, por lo que debe complementarse con otras técnicas en la medida de lo posible. También se puede usar cuando no es posible realizar un refinamiento Rietveld, de la mano de otros métodos tales como Williamsom-Hall y Tamaño-Deformación (del inglés Size-Strain) (Ramos-Guivar *et al.*, 2020).

La fórmula de Scherrer es expresada de la siguiente manera:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_D \cos \theta} \quad (2.2)$$

Donde $k = 0.94 \text{ nm}^{-1}$ es una constante propia de morfologías de forma esférica, λ es la longitud de onda de la radiación usada en el experimento de DRX, β_D es el ancho de pico y θ es la posición angular del pico. Es importante usar un valor de β_D corregido mediante la corrección de ancho instrumental:

$$\beta_D^2 = [(\beta^2)_{\text{medido}} - (\beta^2)_{\text{instrumental}}] \quad (2.3)$$

Donde el ancho instrumental es determinado por el paso del difractograma y en la presente tesis tendrá el valor de 0.01° .

Comúnmente se usa en todos los picos de una fase y estas son promediadas, obteniéndose un tamaño de cristalito D promedio de la fase (Ver Ramos-Guivar et al., 2020). Pero, una de las ventajas de este método sobre los de Williamson-Hall y Tamaño-Deformación es que se puede realizar en un solo pico.

2.4.2. Espectroscopía Raman

Esta técnica aprovecha la interacción inelástica de la luz con la materia para identificar un material y/o para caracterizar su estructura. Para entenderla es necesario comprender la física detrás de la dispersión Raman (efecto Raman) y cómo permite obtener el espectro Raman de un material. Sin embargo, se explicará de manera superficial y didáctica dada la aplicabilidad requerida de esta técnica para los objetivos de este trabajo. Para mayor fundamento físico desde un enfoque clásico o cuántico, consultar capítulos 3 y 4 de Long (2002) respectivamente; donde se profundiza progresivamente en el efecto Raman de manera magistral.

2.4.2.1. Efecto Raman

Cuando la luz interacciona con la materia, puede ser absorbida, dispersada, reflejada y transmitida (no interacciona). Cuando es dispersada, la luz puede sufrir un aumento o disminución de energía. Este caso es lo que se conoce como dispersión inelástica de la luz. A diferencia de la dispersión elástica, donde la energía del haz se conserva y solo cambia su dirección, en la dispersión inelástica ambas varían. En la **Fig. 2.9** se esquematiza de manera sencilla la diferencia entre estos tipos de dispersiones. En resumen, a la dispersión elástica (sin variación de energía) se le conoce como dispersión Rayleigh y a la dispersión inelástica (con variación de energía) como dispersión Raman (Long, 2002). Si en la dispersión Raman el haz pierde energía (la molécula absorbe parte de su energía), entonces se le conoce como dispersión Raman Stokes (Long, 2002). Y si ocurre lo contrario (el fotón gana energía), se le conoce como dispersión Raman anti-Stokes (Long, 2002). Esto se puede apreciar en la **Fig. 2.9**, donde el color rojo del fotón dispersado indica que su frecuencia se ha corrido al rojo (pérdida de energía, disminución

de frecuencia) y el color azul indica que su frecuencia se ha corrido al azul (incremento de energía, aumento de frecuencia).

La dispersión Raman se puede entender en términos de los niveles de energía de los electrones en un material incidido, es decir, por medio del Modelo de Transferencia de Energía (Long, 2002). Estos niveles pueden clasificarse como permitidos y virtuales, donde los niveles permitidos son estacionarios y conforman el estado fundamental y los estados excitados discretos del sistema (obtenidos a partir de la ecuación de Schrödinger), y los estados virtuales representan estados energéticos no definidos cuánticamente (Long, 2002) y que pueden entenderse como estados perturbados momentáneamente. En la **Fig. 2.10** se muestran estos niveles y los saltos que dan los fotones dependiendo de si ganan, pierden o mantienen su energía.

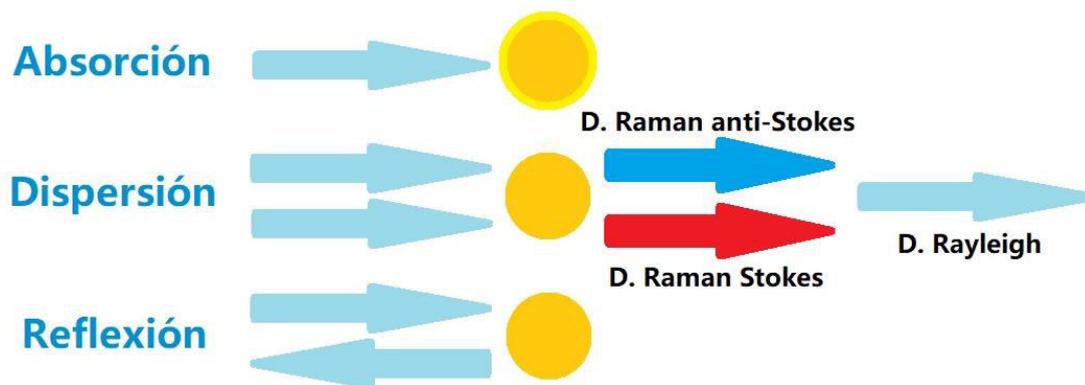


Figura 2.9. Esquema de la interacción de la luz con la materia: Absorción, dispersión y reflexión, las flechas representan fotones, el borde amarillo en la absorción representa excitación de la molécula. Los colores azul y rojo en la dispersión indican corrimiento al azul y al rojo del fotón dispersado respectivamente. Flechas del mismo color tienen igual frecuencia (igual energía). [Imagen diseñada por el autor]

En el primer caso mostrado en la **Fig. 2.10**, el fotón incidente es aniquilado y su energía produce una transición de un nivel discreto de menor energía a otro de mayor energía. El sistema entonces se mantiene excitado y el proceso se denomina absorción (se muestra también en la **Fig. 2.9**). Por otro lado, cuando el fotón tiene la energía para que la transición sea hasta un estado virtual, esta perturbación del sistema producirá la creación de un fotón con energía igual (segundo caso, dispersión Rayleigh), menor (tercer caso, dispersión Stokes) o mayor (cuarto caso, dispersión Anti-Stokes) que el fotón incidente. Su diferencia de energía será igual a $\Delta E = h \cdot \Delta \nu$ donde h es la constante de Planck y $\Delta \nu$ es la diferencia de frecuencias. También puede entenderse como la diferencia de energía de los niveles final e inicial.

Sea el caso de N fotones incidentes en un sistema, la probabilidad de que ocurra dispersión Rayleigh es mucho mayor que la de la dispersión Raman, y la dispersión Stokes es más probable que la dispersión Anti-Stokes. Como consecuencia de esto, la intensidad de la radiación dispersada por la muestra y detectada por el espectrómetro Raman tendrá la forma presentada en la **Fig. 2.11**. Donde la intensidad es determinada

por la cantidad de fotones detectados (emitidos por el sistema muestral) con cada valor de longitud de onda (λ), y λ_{anti} y λ_{Stokes} son las longitudes de onda de los fotones dispersados (Anti-Stokes y Stokes respectivamente).

Debe tomarse en cuenta que un espectro Raman no tiene λ en el eje horizontal, sino al corrimiento Raman como se expresa en la siguiente ecuación:

$$\Delta\nu = \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} \right) \cdot 10^{-7} \quad (2.4)$$

Siendo

$$\lambda = \frac{c}{f} \quad (2.5)$$

y

$$\nu = \frac{1}{\lambda} \quad (2.6)$$

Donde c es la velocidad de la luz en el vacío, f es la frecuencia y el factor 10^{-7} permite que $\Delta\nu$ esté en cm^{-1} .

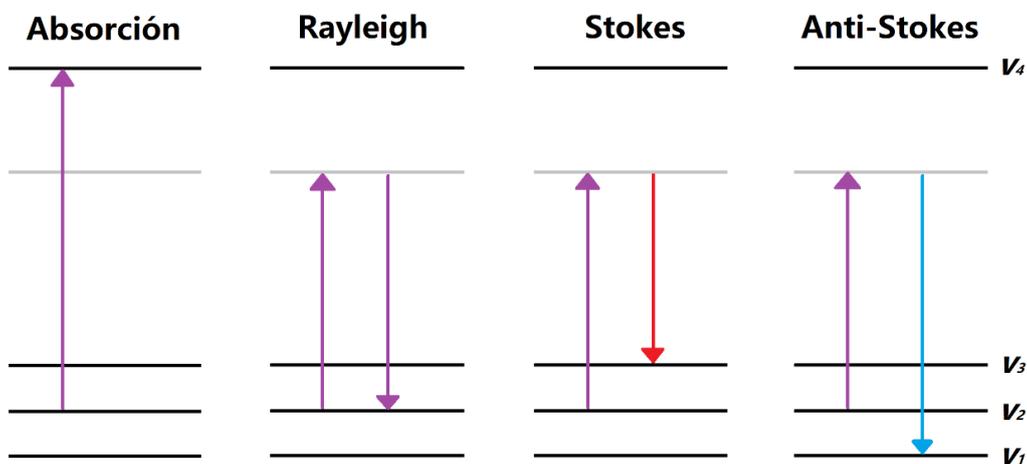


Figura 2.10. Esquema del Modelo de Transferencia de Energía representando las diferencias entre la absorción de luz, la dispersión Rayleigh, Stokes y Anti-Stokes, las flechas representan los saltos de energía y aniquilación y creación fotónica, los colores rojo y turquesa indican menor o mayor energía respectivamente, los niveles de energía discretos y virtuales están graficados mediante líneas horizontales negras y plomas respectivamente. [Imagen diseñada por el autor]

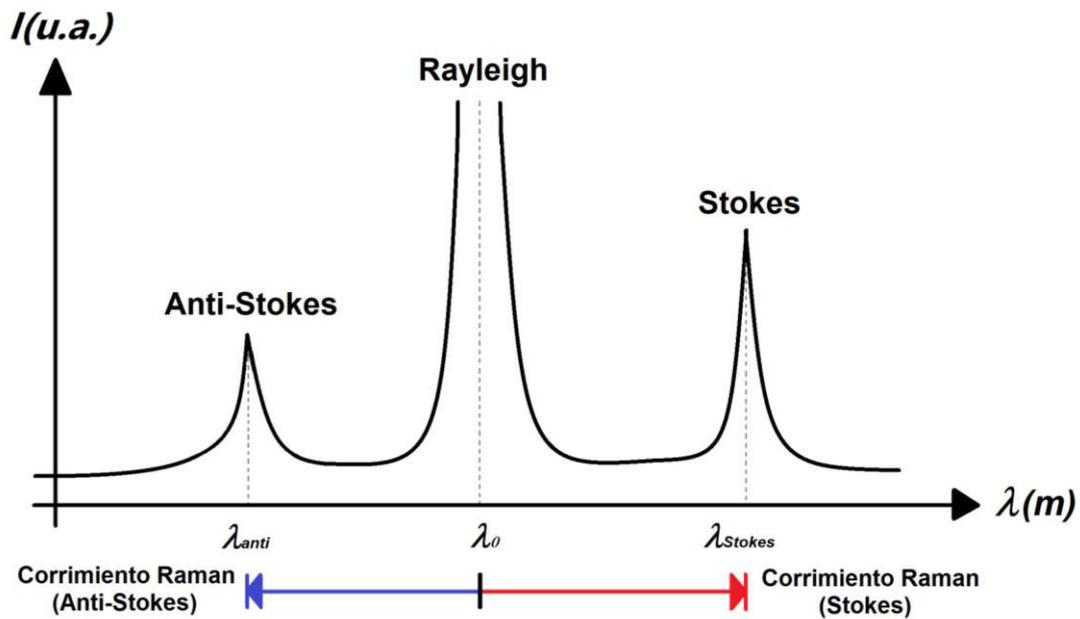


Figura 2.11. Intensidad vs longitud de onda de radiación dispersada. [Imagen diseñada por el autor]

2.4.2.2. Espectrómetro Raman y parámetros experimentales

Existen distintos tipos de espectrómetros Raman. Un esquema general y simple de estos es presentado en la **Fig. 2.12**. Se puede observar que está compuesto por un láser, un filtro dicróico, un filtro de paso largo, el detector y una porta muestra (en la **Fig. 2.12** contiene una muestra de color marrón). El láser emite el haz de fotones a una determinada longitud de onda (propio del láser) y potencia (se puede configurar), y este pasa por un filtro dicróico hasta llegar a la muestra ubicada en la porta muestra. Allí, se produce la dispersión y los nuevos fotones regresan al filtro. Allí, estos son reflejados hacia el detector, pasando por el filtro de paso largo. Este segundo filtro refleja la radiación por debajo de una longitud de onda umbral propia del filtro y deja pasar el resto de radiación hacia el detector (Vandenabeele, 2013).

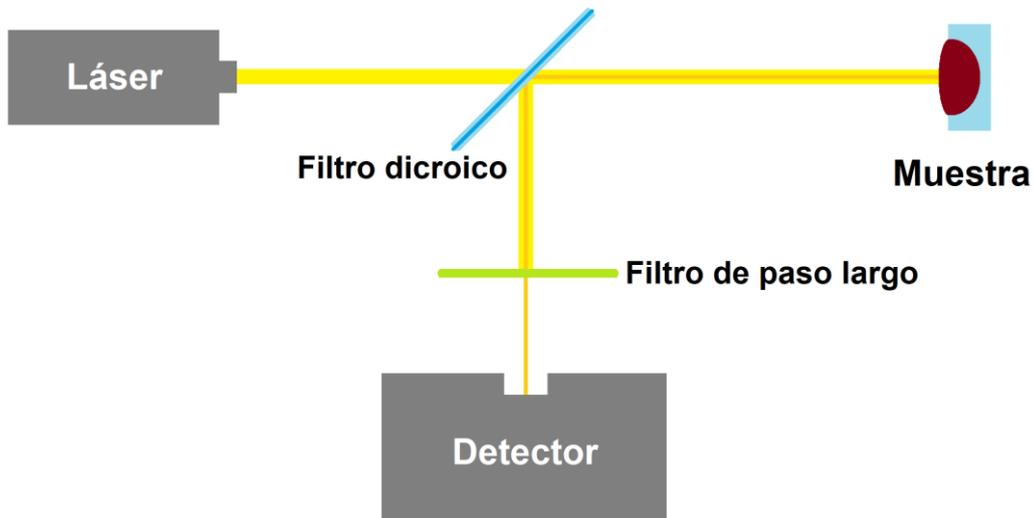


Figura 2.12. Esquema simple de un espectrómetro Raman, las líneas de color amarillo y naranja representan los haces de longitud de onda del láser y aumentada (luego de la dispersión en la muestra) respectivamente. [Imagen diseñada por el autor]

En esta tesis se usó un espectrómetro inVia Raman Renishaw (Ver **Fig. 2.13**) con un microscopio integrado Leica con un objetivo de x50 y un láser diodo Renishaw HP-NIR con una potencia de 82.8 mW y una excitación en el espectro infrarrojo de 785 nm. Todas las muestras fueron irradiadas en una cavidad de 1 mm de diámetro por un tiempo de exposición de 1 minuto. Se reguló el porcentaje de potencia de irradiación para evitar transformaciones de fases en las muestras, entre 0.05 y 10 %. Además, se recoció las muestras para observar estas transformaciones usando el 100 % de potencia y así obtener estimar una potencia umbral en la que se mida adecuadamente y sin transformación de fase. El valor de las potencias utilizadas fue hallado mediante la siguiente fórmula:

$$P = p(\%) * 82.8mW \quad (2.7)$$

Donde p es el porcentaje de la potencia configurada en la computadora conectada al espectrómetro.

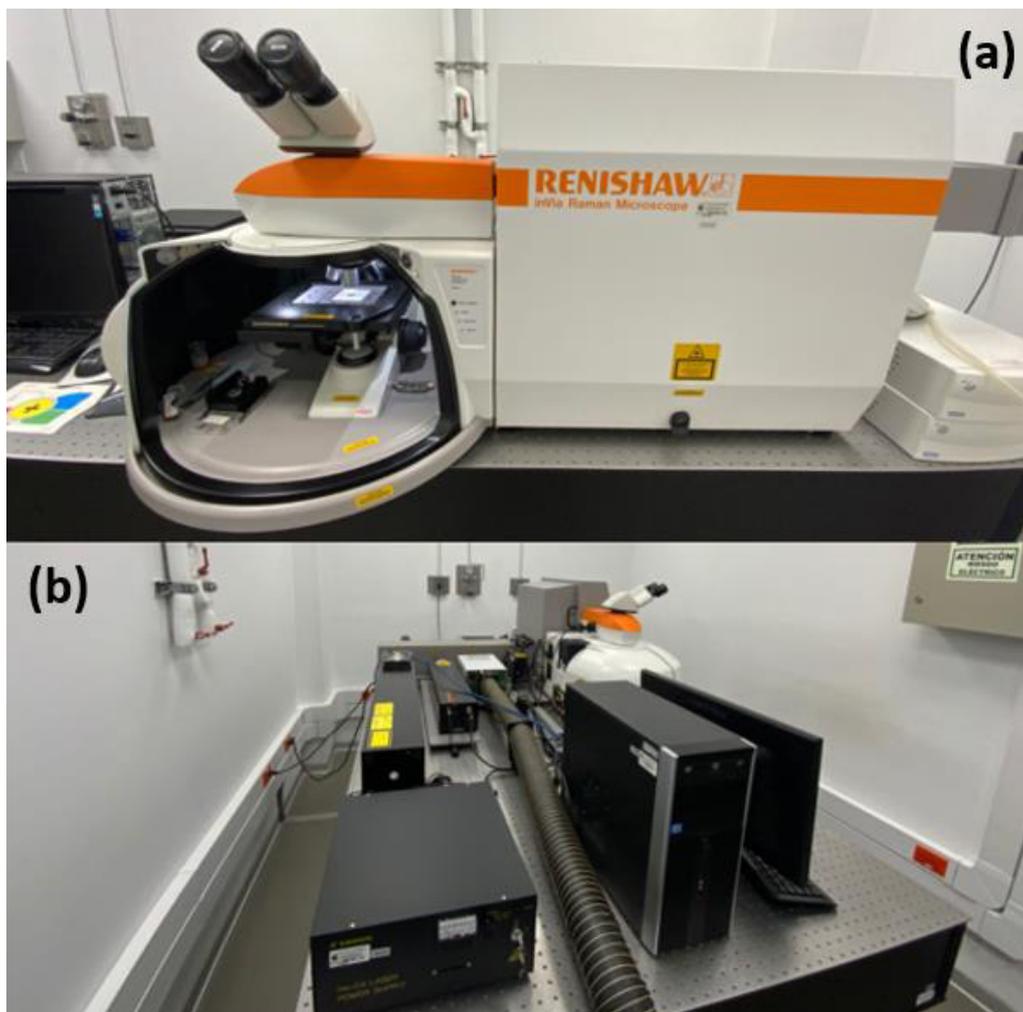


Figura 2.13. Espectrómetro inVia Raman Renishaw del Centro de Caracterización de Materiales de la Pontificia Universidad Católica (CAMPUCP) en Lima, Perú; (a) vista delantera con microscopio y portamuestra, (b) vista posterior con laseres y equipo computacional.

Se realizaron ajustes de los espectros Raman usando el software OriginPro 9.0 para identificar los modos vibracionales de cada muestra, considerando la literatura disponible. Es importante mencionar que en los espectros ajustados se sustrajo una línea base para evitar la interferencia del background en el área de cada pico. Por ello, las intensidades Raman de los espectros ajustados no se deben tomar como referencia.

2.4.3. Espectroscopía Infrarroja

Esta técnica, cuya invención data del siglo XIX, fue muy importante en el análisis químico desde 1930 (Davies, 1998). Desde entonces, ha mantenido su relevancia y se ha potenciado y extendido a otros campos de materia condensada, parcialmente gracias a su evolución a través de la implementación del Espectrómetro Infrarrojo por Transformadas de Fourier (Hasegawa, 2017) y por el desarrollo de métodos computacionales para su análisis y aplicación (Beć y Huck, 2019).

Consiste en un haz de radiación IR que, luego de pasar por un interferómetro, atraviesa una muestra que absorbe parte de esta radiación y deja pasar al resto (transmitancia) (Dutta, 2017). La radiación transmitida es registrada por un detector y producto de ello se obtiene un espectro IR que expresa la transmitancia o la absorbancia vs el número de onda. Se puede obtener un espectro IR único para cada material, por lo que esta técnica permite identificar la muestra.

Al igual que la Espectroscopía Raman, la Espectroscopía IR es una técnica vibracional de caracterización, por lo que permite obtener la “huella dactilar” de un material mediante la absorción de la radiación IR por parte de las moléculas vibrantes del material. Sin embargo, una clara diferencia entre ambas es que la Espectroscopía Raman depende de la variación de polarizabilidad de las moléculas durante la vibración normal, mientras que la Espectroscopía IR depende del cambio del momento dipolar (Vandenabeele, 2013). Esto permite determinar si una vibración es activa en el espectro Raman, IR o, en la minoría de los casos, en ambos (Regla de selección). Así, estas técnicas pueden ser usadas complementariamente para la identificación de modos vibracionales de distintos materiales (Vandenabeele, 2013).

Los espectros IR son generados a partir de diferentes configuraciones, de las cuales destacan la de transmisión y la de absorción. Estos miden el porcentaje de radiación que pasa a través de la muestra y la cantidad que es absorbida por la misma, respectivamente. que son mayormente representados mediante un gráfico de transmitancia (%) o de absorbancia (u.a.). La absorbancia puede determinarse a partir de la transmitancia mediante la siguiente fórmula:

$$A = 2 - \log(T\%) \quad (2.8)$$

Esta tiene la ventaja de ser más apropiada para análisis fisicoquímico o cuantitativo por permitir extraer una línea base y por no ser influenciada por la concentración de la muestra (Hasegawa, 2017). A manera de ejemplo, la **Fig. 2.14** ilustra la forma común del espectro IR de las moléculas de agua, donde los grupos hidroxilos O-H son claramente visibles cerca de 1600 y 3400 cm^{-1} en forma puntiaguda y de lengua respectivamente (Ramos-Guivar, Flores-Cano *et al.*, 2021).

Para las medidas de Espectroscopía IR de esta tesis se usó un espectrofotómetro IRPrestige-21 Shimadzu (véase **Fig. 2.15 (a)**) perteneciente al Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas en Brasil. Los espectros IR fueron recolectados en la región de 400 a 4000 cm^{-1} utilizando una resolución de 2 cm^{-1} en condiciones atmosféricas normales. Para ello, fue necesario empastillar cada muestra en una matriz inerte que facilite la medición (véase **Fig. 2.15 (b)**). Para este proceso, las muestras fueron previamente homogeneizadas utilizando un mortero de cristal de agata, mezclando 125 mg de Bromuro de Potasio (KBr) y 25 mg de muestra. Luego, el polvo mezclado fue sometido a una presión de 8 T por 3 min utilizando una prensa. De igual manera se preparó solo una pastilla de KBr para remover el ruido de fondo instrumental de las medidas mediante el software IRsolution, el cual extrae la señal de fondo automáticamente.

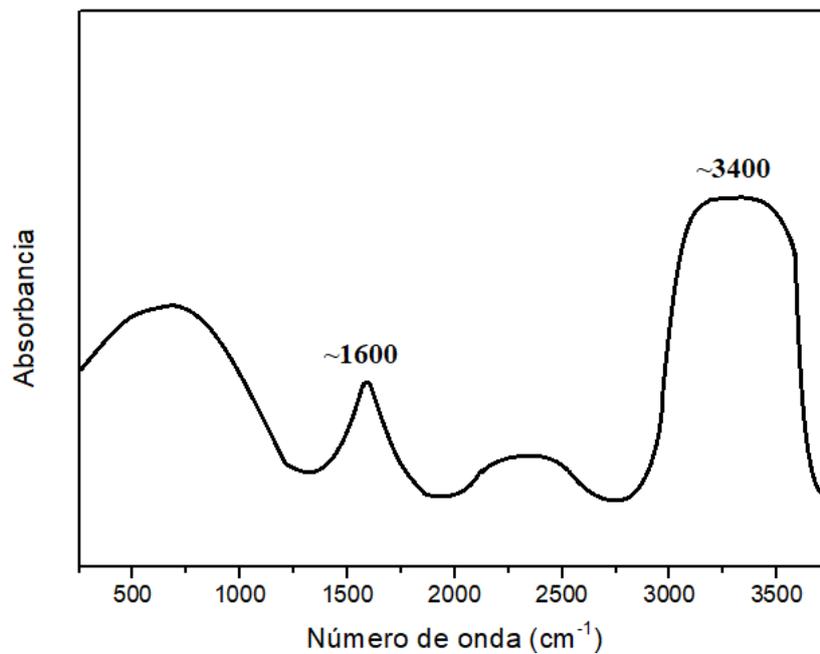


Figura 2.14. Esquema gráfico de un espectro IR de absorción de una muestra de agua. [Imagen diseñada por el autor]

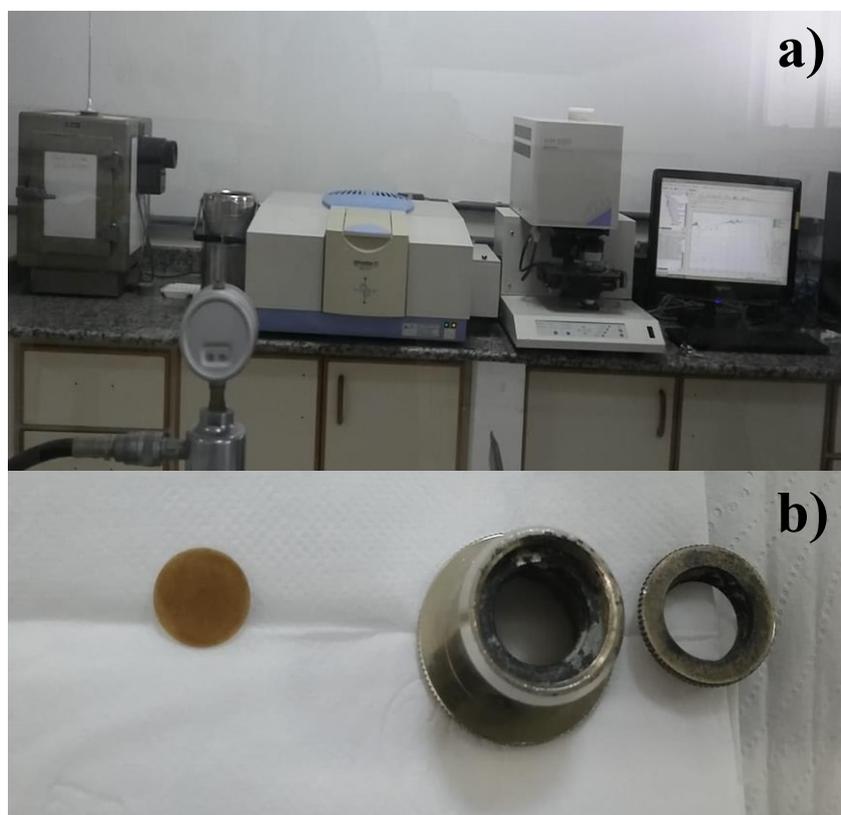


Figura 2.15. Espectrofotómetro IR Prestige-21 Shimadzu del Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Brasil (a), y muestra (D1) empastillada al lado de portamuestras (b).

2.5. Transformación de fases en nanopartículas de óxido de hierro

Entender las fases de nano- α -Fe₂O₃, nano- γ -Fe₂O₃, nano-Fe₃O₄ y el resto de los óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos de Fe y sus transformaciones de fase es de mucha ayuda para estimar las fases sintetizadas en las muestras y posibles transformaciones que se puedan dar durante su caracterización por espectroscopía Raman. Para motivos de la presente tesis las transformaciones más relevantes son las siguientes:

- Transformación de nano- γ -Fe₂O₃ a nano- α -Fe₂O₃ por transformación térmica a más de 450 °C (Shokrollahi, 2017) (Ver **Fig. 2.16**).
- Transformación de nano- γ -Fe₂O₃ a nano- α -Fe₂O₃ por transformación térmica debido a incidencia láser (misma transformación que la anterior, pero en distinto proceso) (Ramos-Guivar, Gonzalez-Gonzalez *et al.*, 2021) (Ver **Fig. 2.16**).

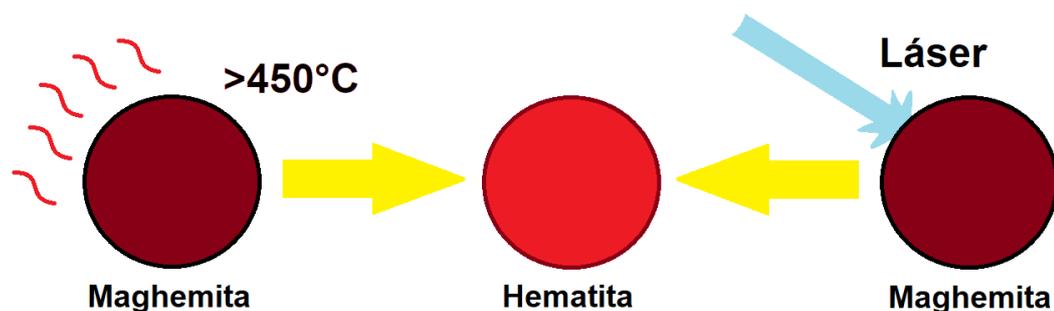


Figura 2.16. Transformación térmica de fase de nano- γ -Fe₂O₃ a nano- α -Fe₂O₃ por tratamiento térmico a más de 450 °C (izquierda) y por incidencia láser (derecha).

[Imagen diseñada por el autor]

- Transformación de nano-Fe₃O₄ a nano- γ -Fe₂O₃ por oxidación. Dado que las NPs tienen una muy amplia área superficial, este proceso ocurre casi instantáneamente (Ramos-Guivar, Flores-Cano *et al.*, 2021).
- Transformación de sales de Fe³⁺ en goetita, ferrihidrita y akaganeita a pH mayor a 1 (Zhang *et al.*, 2018). En el caso de la akaganeita, es más común obtenerla a pH menor a 5 (Schwertmann y Cornell, 2000).
- Transformación de sales de Fe²⁺ en lepidocrocita (Schwertmann y Cornell, 2000).

Las transformaciones de fase pueden apreciarse mejor observando un diagrama de fases. En el caso de los óxidos de Fe pueden encontrarse comúnmente diagramas como el mostrado en la **Fig. 2.17**, donde se exhiben las fases presentes de óxido de Fe a diferentes temperaturas y concentraciones de oxígeno. Conociendo la transformación térmica de nano- γ -Fe₂O₃ a nano- α -Fe₂O₃, la fase de nano- γ -Fe₂O₃ puede ubicarse en el rango ~27.6 a 32 wt.% por debajo de 450 °C (bajo la línea azul). En la sección turquesa conviven las fases de nano- γ -Fe₂O₃ y nano-Fe₃O₄, y en la sección celeste se encuentra la nano- γ -Fe₂O₃.

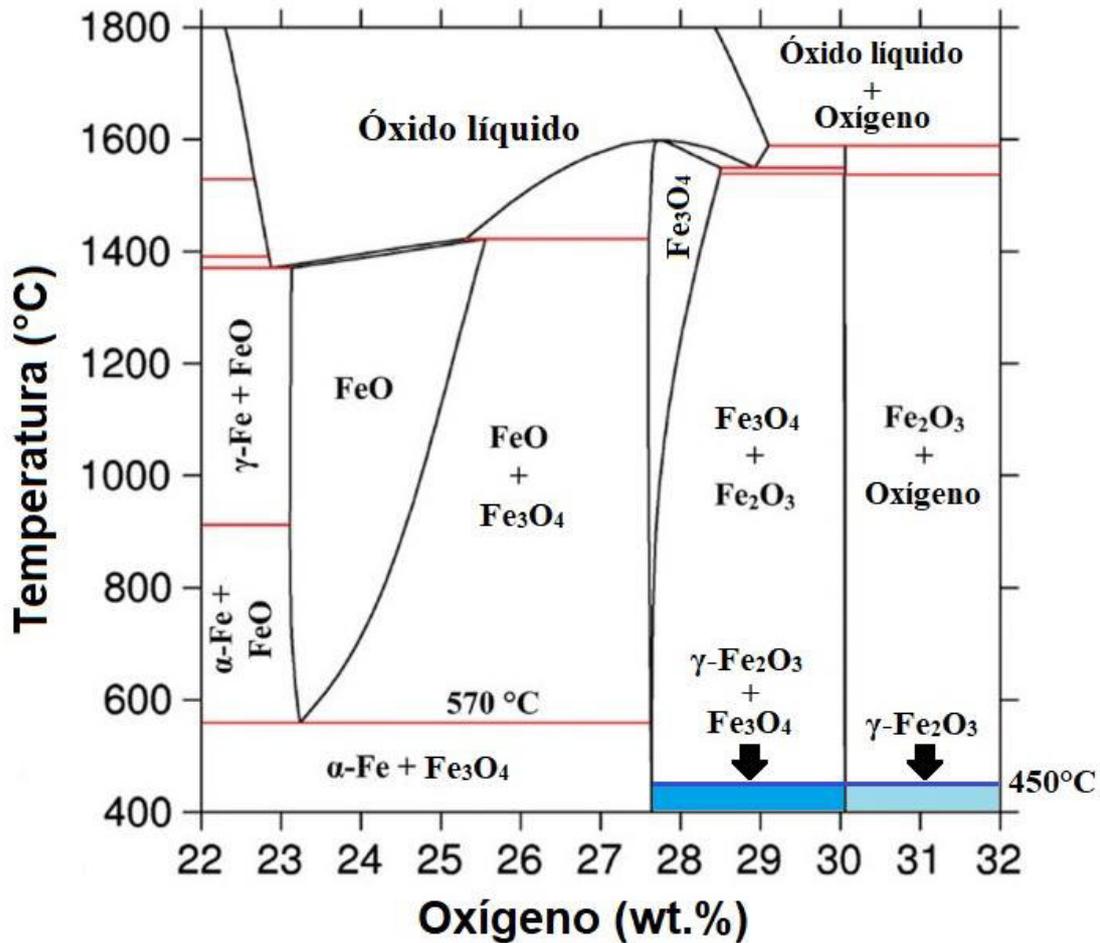


Figura 2.17. Diagrama de fase binario Fe-O (Traducido y adaptado de Li et al, 2019).

2.6. Diferenciación de fases en nanopartículas de óxido de hierro

Las fases de óxido, hidróxido y oxihidróxido de Fe pueden presentar dificultades en su identificación. Esto se debe al parecido de algunas de sus estructuras y de sus modos vibracionales. El caso más complicado es el de las fases de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y de Fe_3O_4 .

En particular, estas dos fases pueden ser difícil de diferenciar ya que resultan casi idénticas al caracterizarlos por DRX (Ramos-Guivar, Flores-Cano *et al.*, 2021). Con este método y un tamaño de partícula promedio de 33.8 nm, Song *et al.* (2013) diferenció estas dos fases mediante un análisis del pico principal (511) (Song *et al.*, 2013). Sin embargo, según la literatura, esta diferenciación es comúnmente no confiable y más aún cuando el tamaño de partícula es menor a 10 nm (Ramos-Guivar, Flores-Cano *et al.*, 2021). Ramos-Guivar, Flores-Cano *et al.* (2021) clasificó las NPMs de estas dos fases en términos de sus tamaños de cristalito obtenidos por DRX como se muestra en la Fig. 2.18. Se observa que la correlación entre el parámetro de celda y el tamaño de cristalito es más dispersa en la primera región (I). Esto pone en evidencia la dificultad para diferenciar estas dos fases cuando el tamaño promedio es menor a 10 nm. También se puede apreciar que en la región (III) el parámetro de celda es más fijo alrededor de 8.39 Å, lo cual indica que la fase es Fe_3O_4 a tamaños de cristalito grandes (Ramos-Guivar, Flores-Cano *et al.*, 2021).

Por otra parte, la espectroscopía Raman es un método muy valioso para diferenciar fases de óxido de Fe. Hernández-Flores *et al.* (2018) observó que sus NPs de 20 nm contenían fases de γ -Fe₂O₃ o de Fe₃O₄ por DRX y, mediante espectroscopía Raman, determinó que solo la fase de nano- γ -Fe₂O₃ estaba presente (Hernández-Flores *et al.*, 2018). Esta ventaja también fue afirmada por Ramos-Guivar, Gonzalez-Gonzalez *et al.* (2021) en su análisis de NPs de óxido de hierro envueltas en nanotubos de carbono multicapas y óxido de grafeno (Ramos-Guivar, Gonzalez-Gonzalez *et al.*, 2021).

Por XPS, observando los resultados en la literatura se puede entender que hay cierta ambigüedad al realizar el ajuste matemáticamente considerando una muestra de γ -Fe₂O₃ y de Fe₃O₄ (Ramos-Guivar, Flores-Cano *et al.*, 2021). Es decir, ambas fases calzan en los ajustes por XPS.

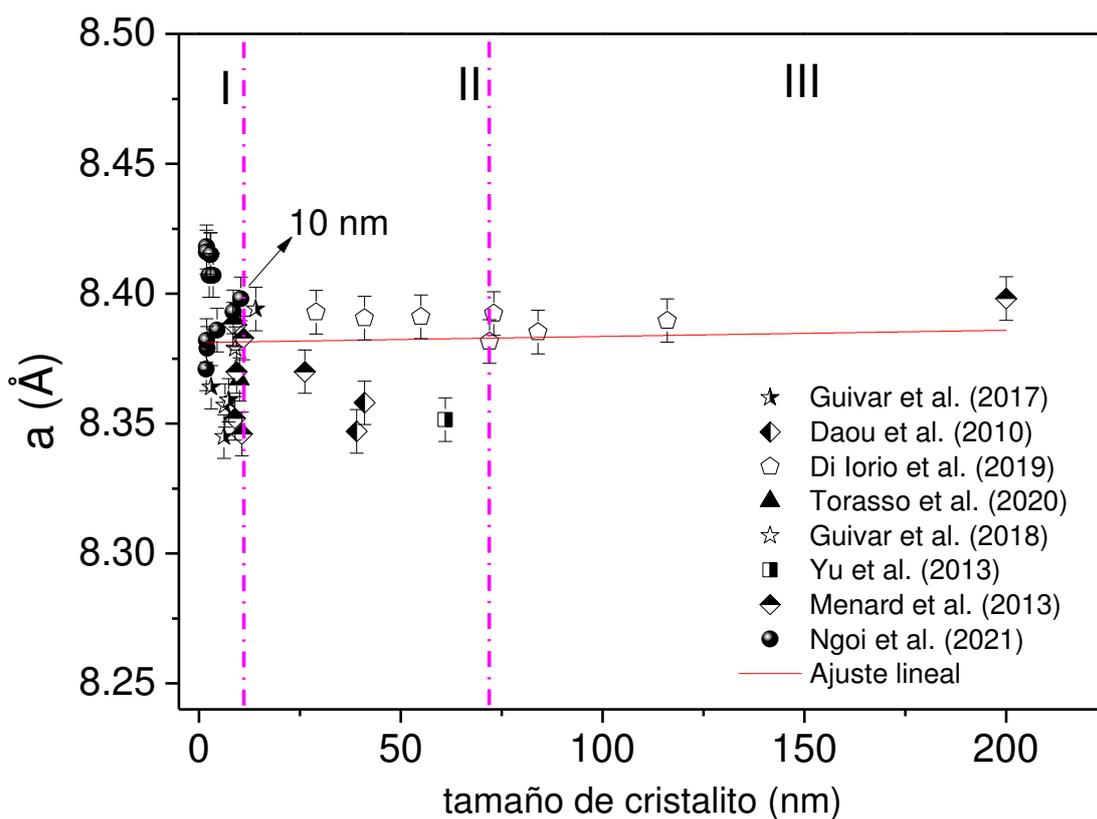


Figura 2.18. Parámetro de celda a (Å) vs. tamaño de cristalito (nm) para diferentes NPs de óxido de Fe preparadas por co-precipitación. (Traducido de Ramos-Guivar, Flores-Cano *et al.*, 2021)

Analizando distintas técnicas de caracterización para la diferenciación de estas fases, Ramos-Guivar, Flores-Cano *et al.* (2021) concluyó que el método más confiable para diferenciarlas es el de Espectroscopía Mössbauer, incluso con tamaños de partícula menores a 10 nm.

En cuanto a la diferenciación del resto de fases, no se han reportado inconvenientes notables en la literatura. Sin embargo, cabe mencionar que los modos vibracionales Raman de la γ -Fe₂O₃ y de la ferrihidrita tienen ubicaciones en el espectro Raman muy

parecidas. Por ello, es recomendable complementar esta técnica con otra como DRX o FTIR para verificar sus resultados.

Capítulo 3

Síntesis y funcionalización de nanopartículas magnéticas

Las NPMs fueron sintetizadas por el método de coprecipitación química y funcionalizadas con zeolita tipo 5A y bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB). Para simplificar su mención a lo largo del texto, en la **Tabla 3.1** se enlistan sus acrónimos y símbolos correspondientes para este trabajo.

Muestras	Acrónimos	Símbolos
Nanomaghemita	nano γ -Fe ₂ O ₃	D1
Nanomaghemita funcionalizada con zeolita tipo 5A como medio inicial	nano γ -Fe ₂ O ₃ @zeolita	D2
Nanomaghemita funcionalizada con zeolita tipo 5A después de la precipitación	nano γ -Fe ₂ O ₃ @zeolita	D3
Nanomaghemita funcionalizada con CTAB como medio inicial	nano γ -Fe ₂ O ₃ @CTAB	D4
Nanomaghemita funcionalizada con CTAB después de la precipitación	nano γ -Fe ₂ O ₃ @CTAB	D5

Tabla 3.1. Relación de acrónimos y símbolos de cada muestra.

3.1. Síntesis de nano γ -Fe₂O₃ (D1)

Las muestras D1 fueron sintetizadas por el método de co-precipitación química a partir de precursores de FeSO₄·7H₂O y FeCl₃, con masas de cationes Fe²⁺ y Fe³⁺ a razón de 1 a 2, con masas de 5.2 y 6 g respectivamente según los cálculos estequiométricos. Se usó un agitador magnético configurado a 550 rpm y una temperatura de 75-80 °C.

El procedimiento seguido fue el siguiente:

- Se vertió 250 mL de agua destilada en un balón de fondo plano de 500 mL de capacidad, como medio para la síntesis.
- Se colocó sobre un agitador magnético con calefacción modelo BenchMate MHS-10L de marca OXFORD adquirido por el proveedor Indumelab. (Ver **Fig. 3.1 (a)**)
- El agitador fue configurado a 550 rpm y 75-80°C y se dejó homogeneizando la temperatura del balón con agua destilada.
- Luego, los precursores fueron pesados en una balanza micrométrica de marca EUROTECH y sobre trozos de papel aluminio usando la función Tare de la balanza para restar la masa de esta lámina. (Ver **Fig. 3.1 (b)**)

- e) Una vez la temperatura de 75-80 °C fue alcanzada en el agua destilada, se añadieron los precursores con el agitador en funcionamiento desde el papel aluminio. Para verter todo se limpió el papel con agua destilada por lo que la temperatura de la solución disminuyó.
- f) Se observó una coloración naranja y se dejó estabilizar la temperatura por 10 minutos. (Ver **Fig. 3.1 (c)**)
- g) Se agregaron 25 mL de NH₄OH con una concentración de 28-30 %V con una micropipeta a velocidad moderada. La coloración se tornó negra casi inmediatamente debido a la precipitación de las NPs, y se dejó agitando por 30 minutos para homogeneizar la solución. (Ver **Fig. 3.1 (d)**)
- h) Se extrajo el balón de fondo plano del agitador magnético para dejar enfriando.
- i) Una vez la temperatura disminuyó aproximadamente hasta casi la temperatura ambiente, se extrajo la barra de agitación magnética con un imán de neodimio y se limpiaron los restos de NPs adheridos a este con agua destilada y una piseta sobre la boca del balón para no perder masa de NPs.
- j) Luego se limpió la muestra por decantación magnética (Ver **Fig. 3.1 (e)**) para extraer el sobrenadante y los residuos de la síntesis hasta obtener un pH de 7. Para medir el pH se usaron tiras de papel tornasol desde la tercera lavada. (Ver **Fig. 3.1 (f)**)
- k) Se extrajo una muestra líquida de aproximadamente 2 mL con la micropipeta, se almacenó en un tubo Eppendorf y se etiquetó. (Ver **Fig. 3.1 (g)**)
- l) Finalmente, se secó la muestra en un horno de secado a 80°C, se trituró la muestra sólida (Ver **Fig. 3.1 (h)**), se pesó obteniendo 4.2 g, se almacenó en tubos Eppendorf y se etiquetaron (Ver **Fig. 3.1 (g)**).

Cada muestra almacenada fue asegurada con parafilme.

3.2. Síntesis de nano γ -Fe₂O₃@zeolita (D2)

Las muestras D2 fueron sintetizadas por el método de coprecipitación química partiendo de un medio de zeolita tipo 5A disuelto en agua destilada, la misma cantidad de precursores de la síntesis de muestras D1 y a 75-80 °C y 550 rpm a partir de precursores de FeSO₄·7H₂O y FeCl₃ a razón de 1 a 2 con masas de 5.2 y 6 g respectivamente según los cálculos estequiométricos.

El procedimiento seguido fue el siguiente:

- a) Se vertió 200 mL de agua destilada a un balón de fondo plano de 500 mL y se dejó calentando en el agitador magnético hasta alcanzar 75-80 °C.
- b) Se pesaron 1.5 g de zeolita tipo 5A, 5.2 g de FeSO₄·7H₂O y 6 g de FeCl₃ en la balanza micrométrica.
- c) Se agregó la zeolita al balón de fondo plano de 500 mL en agitación y se dejó removiendo 20 min.
- d) Se agregaron los precursores y el procedimiento posterior fue como se indica desde el inciso d) al inciso i) de la síntesis de D1 (Ver sección 3.1). La solución final con las NPs precipitadas también tenía un pH básico. Sin embargo,

durante la decantación magnética las NPs tardaban demasiado en agruparse en el fondo del balón. Por ello se optó por eliminar los residuos de la síntesis por filtrado (Ver **Fig. 3.2 (a)**).



Figura 3.1. Procedimiento de síntesis de D1 en laboratorio del grupo de investigación NANOTECH por el método de co-precipitación, (a) agitador magnético, (b) balanza micrométrica con papel aluminio para portar muestra, (c) precursores agitándose, (d) precipitación de NPs en medio básico, (e) medición de pH, (f) decantación magnética, (g) muestras almacenadas, (h) pulverización de muestras para almacenado.

- e) A diferencia de la muestra D1, se pudo observar una coloración marrón en la muestra D2 (Ver **Fig. 3.2 (b)**); la masa obtenida fue de 5.5 g.

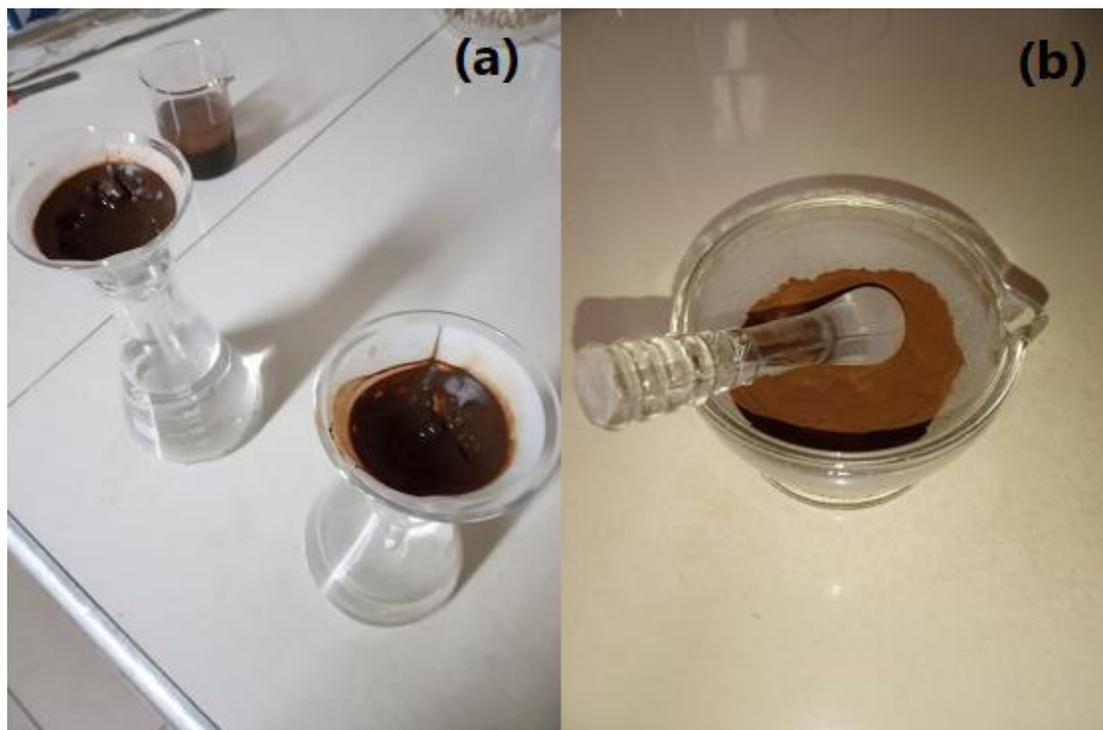


Figura 3.2. Procedimiento de síntesis de D2 en laboratorio del grupo de investigación NANOTECH por el método de co-precipitación, (a) lavado por filtrado, (b) pulverización de NPs para almacenado.

3.3. Síntesis de nano γ -Fe₂O₃@zeolita 5A (D3)

Las muestras D3 fueron sintetizadas por el método de coprecipitación química. A diferencia de la síntesis de D2, la funcionalización de D3 se realizó luego de sintetizar la nano- γ -Fe₂O₃. La configuración del agitador magnético fue de 75-80 °C y 600 rpm. Se usaron las mismas cantidades de agua y reactivos que en D2. Además de eso, el procedimiento fue el mismo que el de la muestra D1 hasta el inciso g) (Ver sección 3.1) usando las cantidades y configuración señaladas en esta sección. Luego, la síntesis prosiguió como se indica a continuación:

- En un vaso precipitado, se preparó una solución de 500 mL con 13.1 g de zeolita 5A, por medio de agitación magnética. Se obtuvo una solución blanca.
- Se agregaron 8.6 g de nano- γ -Fe₂O₃ en la solución de zeolita 5A sobre el agitador magnético (configurado a 500 rpm).
- Se mantuvo agitando por 64 horas a temperatura ambiente.
- Se separaron las NPs de la solución por decantación magnética para asegurar que todas hayan sido funcionalizadas con la zeolita.
- Adicionalmente, se usó un proceso de filtración con membrana de 2 μ m para separar todas las NPs que no fueron adheridas a la zeolita.

- f) Finalmente, se consiguió una muestra en polvo de D3 mediante el sacado de las NPs por 36 h.

3.4. Síntesis de nano γ -Fe₂O₃@CTAB (D4)

Las muestras D4 fueron sintetizadas por el método de coprecipitación química partiendo de un medio de CTAB disuelto en agua destilada. Los precursores y el NH₄OH utilizados para la síntesis de esta nano- γ -Fe₂O₃ fue el doble del usado para D1, D2 y D3 y la configuración del agitador magnético fue de 75-80 °C y 600 rpm. Es decir, 10.4 g de FeSO₄·7H₂O, 12 g de FeCl₃ y 50 mL de NH₄OH con una concentración de 28-30 %V en 250 mL de agua destilada según los cálculos estequiométricos.

El procedimiento seguido fue el siguiente:

- Se vertió 200 mL de agua destilada a un balón de fondo plano de 500 mL y se dejó calentando en el agitador magnético hasta alcanzar 75-80 °C.
- Se pesaron 10 g de CTAB, 10.4 g de FeSO₄·7H₂O y 12 g de FeCl₃ en la balanza micrométrica.
- Se agregó el CTAB a 100 mL de agua destilada en un balón de fondo plano de 500 mL en agitación y se dejó removiendo 20 min para obtener una solución de CTAB a 0.3 mol L⁻¹.
- Se agregaron los precursores y el procedimiento posterior fue como se indica desde el inciso d) al inciso i) de la síntesis de D1 (Ver sección 3.1). La solución final con las NPs precipitadas también tenía un pH básico.

3.5. Síntesis de nano γ -Fe₂O₃@CTAB (D5)

Las muestras D3 fueron sintetizadas por el método de coprecipitación química. A diferencia de la síntesis de D2, la funcionalización de D3 se realizó luego de sintetizar la nano- γ -Fe₂O₃. Los precursores y el NH₄OH utilizados para la síntesis de esta nano- γ -Fe₂O₃ fue el doble del usado para D1 y D2 y la configuración del agitador magnético fue de 75-80 °C y 600 rpm. Es decir, 10.4 g de FeSO₄·7H₂O, 12 g de FeCl₃ y 50 mL de NH₄OH con una concentración de 28-30 %V en 250 mL de agua destilada. Además de eso, el procedimiento fue el mismo que el de la muestra D1 hasta el inciso g) (Ver sección 3.1) usando las cantidades y configuración señaladas en esta sección. Luego, la síntesis prosiguió como se indica a continuación:

- En un vaso precipitado, se preparó una solución de CTAB con una molaridad de 0.3 mol L⁻¹, agregando 10 g de CTAB (Ver **Fig. 3.3 (a)**) y 100 mL de agua destilada, por medio de agitación magnética.
- Se agregó la solución de CTAB a la solución de nano- γ -Fe₂O₃ sobre el agitador magnético (configurado a 650 rpm) por goteo con un embudo (o pera) de separación. (Ver **Fig. 3.3 (b)**)

- c) Se mantuvo agitando por 24 horas.
- d) Finalmente, se repitió el procedimiento de enfriamiento, lavado, secado, pulverización, pesado, almacenamiento y etiquetamiento como se indica en la sección 3.1 desde el inciso h) hasta el inciso l). La masa de D3 obtenida fue de 8.6 g.



Figura 3.3. Procedimiento de síntesis de D3 en laboratorio del grupo de investigación NANOTECH por el método de co-precipitación, (a) CTAB en balanza micrométrica, (b) goteo de NH_4OH para precipitación de NPs.

Capítulo 4

Resultados y discusiones

4.1. Difracción de Rayos-X

Los datos de DRX de las muestras D1, D2, D3, D4 y D5 obtenidos fueron refinados por el método de Rietveld y graficados, como se muestra en las **Fig. 4.1.1, 4.1.2, 4.1.3, 4.1.4** y **4.1.5**. La nano- γ -Fe₂O₃ fue identificada en todas las muestras, con una estructura espinela inversa cúbica y un grupo espacial Fd $\bar{3}$ m.

En la **Fig. 4.1.1** se observan los índices de Miller correspondientes a los planos cristalinos propios de la nano- γ -Fe₂O₃. El refinamiento Rietveld indica que la muestra D1 presenta un tamaño de cristalito de 9.5 nm con un parámetro de red de 8.355 Å. La presencia del plano de difracción (111) cerca de 18 ° asegura que el grupo espacial correcto sea el Fd $\bar{3}$ m. Existen otros grupos espaciales de la nano- γ -Fe₂O₃ como el P4₁32, que difiere por la presencia de los planos (110) y (210) en 15 y 24 °, respectivamente, y por la ausencia del plano (111). Es importante señalar que por caracterizarse por el grupo espacial Fd $\bar{3}$ m, las vacancias de la muestra D1 están ordenadas aleatoriamente (Ver sección **2.1.2**). Este grupo espacial se obtiene comúnmente en la síntesis de nano- γ -Fe₂O₃ por co-precipitación química, como se puede verificar en la literatura (Ramos-Guivar *et al.*, 2020; Guivar *et al.*, 2018).

En la **Fig. 4.1.2**, se muestra el difractograma de la muestra D2. La contribución de la zeolita no es notable debido a la predominancia del óxido de Fe y poca cantidad de masa precursora utilizada para la zeolita (1.5 g). Esto concuerda con los resultados encontrados en la literatura, donde los picos característicos de la zeolita comienzan a ser visibles cuando la razón de masas de óxido de Fe y zeolita es cercana o menor a 0.07 (Pizarro *et al.*, 2015; Ramos-Guivar *et al.*, 2020). Ramos-Guivar *et al.* (2020) también reportó la ínfima contribución de la zeolita 5A al difractograma, en comparación a la de la nano- γ -Fe₂O₃.

Por otra parte, se identificaron dos fases secundarias correspondientes a la ferrihidrita (Fe₅HO₈) y la akaganeita (β -FeOOH). La primera se forma a partir de las sales de Fe³⁺ las cuales, al entrar en contacto con agua, se hidrolizan para formar Fe₅HO₈. Mientras que las sales de Fe²⁺ pueden oxidarse en Fe₅HO₈ al estar en contacto con zeolitas (Schwertmann y Cornell, 2000; Gnanaprakash *et al.*, 2007). A diferencia de la síntesis de la muestra D1, en la muestra D2, la base inicial de zeolitas 5A habría interferido en la formación de la fase de nano- γ -Fe₂O₃, dada la propiedad de las zeolitas de adsorber distintos tipos de moléculas (Roque-Malherbe, 2000). En este caso, se trataría de una o ambas sales precursoras y las moléculas de agua. La interacción de las zeolitas con cada una de las sales sería muy probable dado que las zeolitas se han usado para adsorber sulfatos en agua residual minera y porque se han funcionalizado con FeCl₃ para remoción

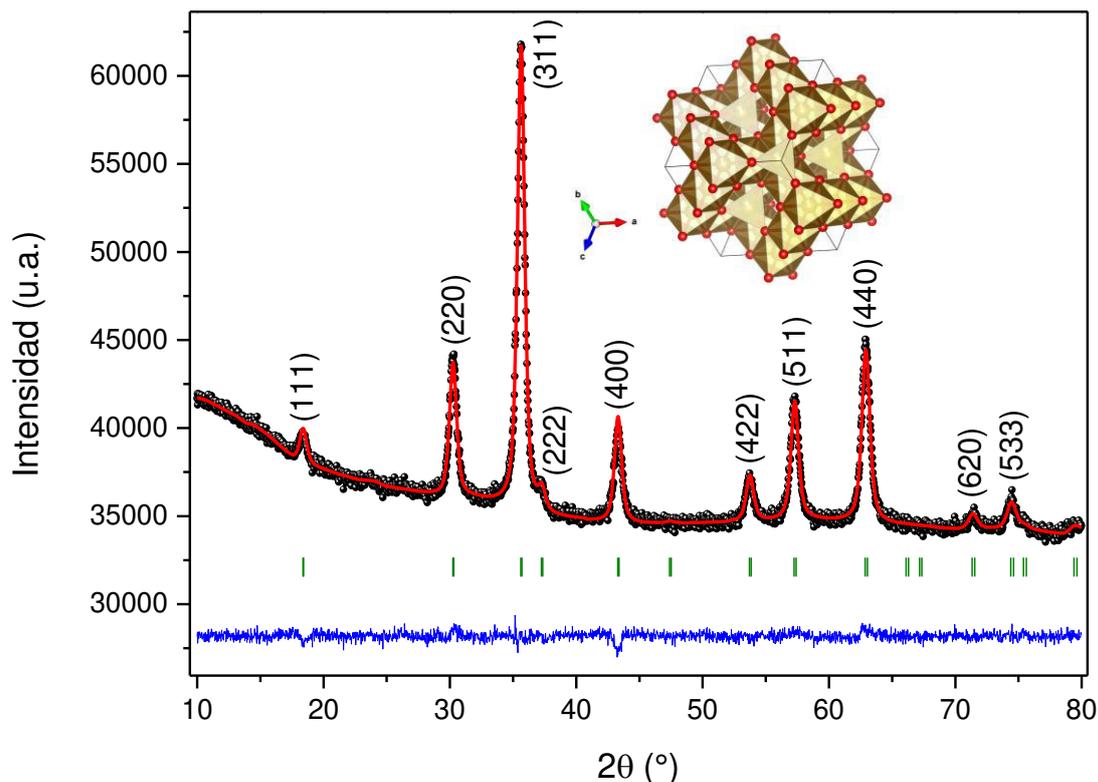


Figura 4.1.1. Difractograma refinado por el método de Rietveld de la muestra D1, los círculos negros representan los datos experimentales; la línea roja, el modelo calculado; las líneas verdes, las posiciones de Bragg; y la línea azul es la diferencia entre el modelo y los datos experimentales; en la parte superior se expone su estructura atómica de la γ - Fe_2O_3 y sobre los picos se exhiben los índices de Miller de cada plano cristalino.

de Cr(VI) (Wu *et al.*, 2018; Pizarro *et al.*, 2021). De esta forma, se impediría que parte de las sales férricas se transformen en nano- γ - Fe_2O_3 modificando la razón 1:2 entre cationes $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ y promoviendo la precipitación de fases secundarias (Ramos-Guivar, Passamani *et al.*, 2021; Guivar *et al.*, 2016). Esto explicaría la presencia de una fase de Fe_5HO_8 medianamente cristalina en el difractograma de la muestra D2 en la **Fig. 4.1.2**. En (Ramos-Guivar, Passamani *et al.*, 2021) se realizó un proceso de síntesis similar con la tercera parte de zeolita 5A y se obtuvo una fase secundaria de goetita. Esto es de esperarse ya que, en este proceso de síntesis, la Fe_5HO_8 es una fase intermedia inestable que luego se transforma en goetita o hematita (Schwertmann y Cornell, 2000). Sin embargo, el difractograma de D2 no presenta picos característicos de estas fases y es la Fe_5HO_8 la que permanece. Esto significaría que el exceso de zeolita 5A funcionalizó la Fe_5HO_8 de esta manera la estabilizó.

Adicionalmente, se observa un levantamiento en aproximadamente 12° . Esto podría indicar la formación de lepidocrocita debido a la oxidación de sales de Fe^{2+} y/o Fe^{3+} (Schwertmann y Cornell, 2000). De ser el caso, esta tendría muy baja cristalinidad dado que este pico es ancho y ruidoso. Schwertmann y Cornell (2000) mencionan que la β - FeOOH no se suele formar a pH mayor a 5. Sin embargo, diferentes investigaciones lo han logrado a pHs mayores (Mohapatra *et al.*, 2010; Bakoyannakis *et al.*, 2003). Además,

el pico en 12° se podría ajustar bien con los picos característicos de la β -FeOOH, por lo que se le atribuyó esta fase. Cabe mencionar que no se han reportado estudios de la formación de β -FeOOH en un medio zeolítico. La forma de los picos de la Fe_5HO_8 en **Fig. 4.1.2** corresponden a una ferrihidrita de 6 líneas, por lo que se le denominará 6LFe desde ahora.

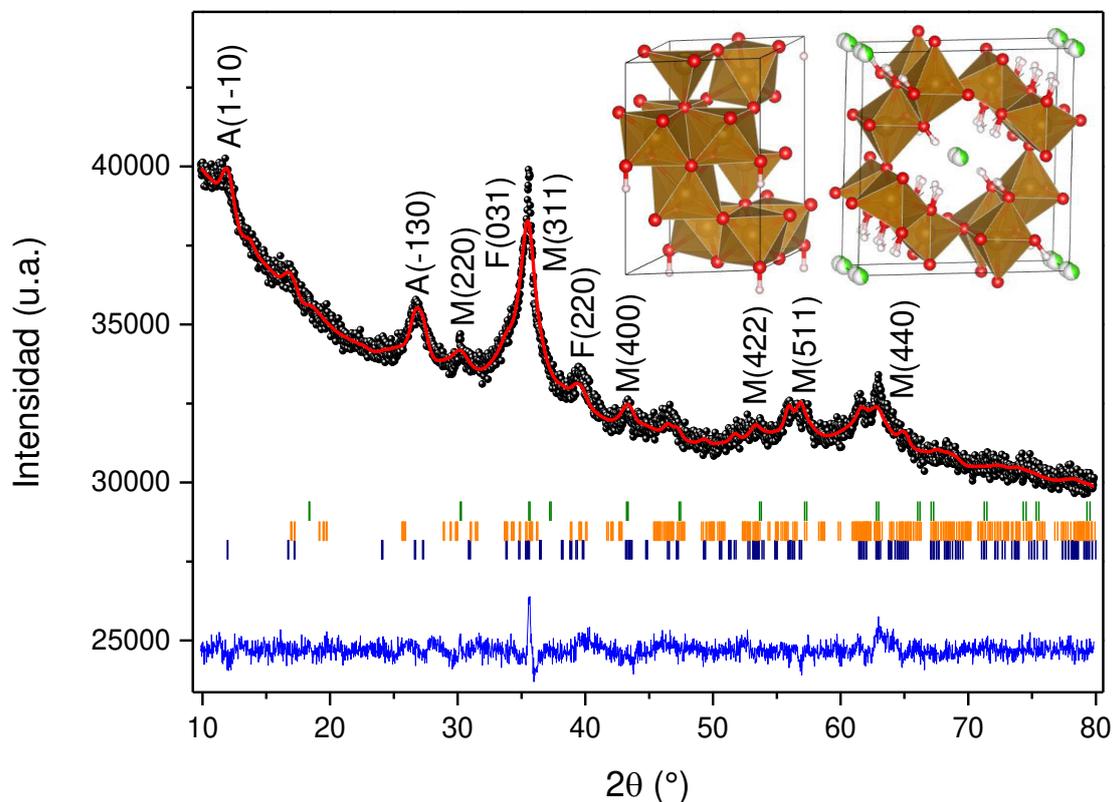


Figura 4.1.2. Diffractograma refinado por el método de Rietveld de la muestra D2, los círculos negros representan los datos experimentales; la línea roja, el modelo calculado; las líneas verdes, naranjas y navy, las posiciones de Bragg de la γ - Fe_2O_3 , la Fe_5HO_8 y la β -FeOOH, respectivamente; y la línea azul es la diferencia entre el modelo y los datos experimentales; en la parte superior se exponen las estructuras atómicas de la Fe_5HO_8 (izquierda) y de la β -FeOOH (derecha); sobre los picos se exhiben los índices de Miller de cada plano cristalino con la inicial de su respectiva fase: M para γ - Fe_2O_3 , F para Fe_5HO_8 (6LFe) y A para β -FeOOH.

En la **Fig. 4.1.3** se observa el diffractograma refinado de D3 y la estructura atómica de la zeolita 5A deshidratada (izquierda) e hidratada (derecha). Su refinamiento Rietveld se logró únicamente con un modelo de zeolita 5A hidratada, ya que para su contraparte deshidratada las intensidades de picos no coinciden con los datos. La comparación de ambas zeolitas nos permite verificar visualmente la desfiguración de su estructura luego del refinamiento, indicando que este se realizó adecuadamente para una muestra tan compleja.

A diferencia de D2, en D3 se distinguen claramente los planos de difracción de la zeolita 5A (Ver **Fig. 4.1.3**), en concordancia con la muestra NPZEO3 en Ramos-Guivar

et al. (2020), con la cual se siguió el mismo proceso de síntesis, pero con ligeras variaciones en las cantidades y reactivos. Inclusive, la contribución de la zeolita 5A es mayor al de la γ -Fe₂O₃, por lo que llega a ser la fase principal. Esto indicaría que la zeolita 5A mantiene su cristalinidad al interactuar directamente con la γ -Fe₂O₃, y sugeriría que reacciona químicamente con los precursores y/o el NH₄OH antes de la precipitación de la γ -Fe₂O₃ perdiendo así su simetría cristalina.

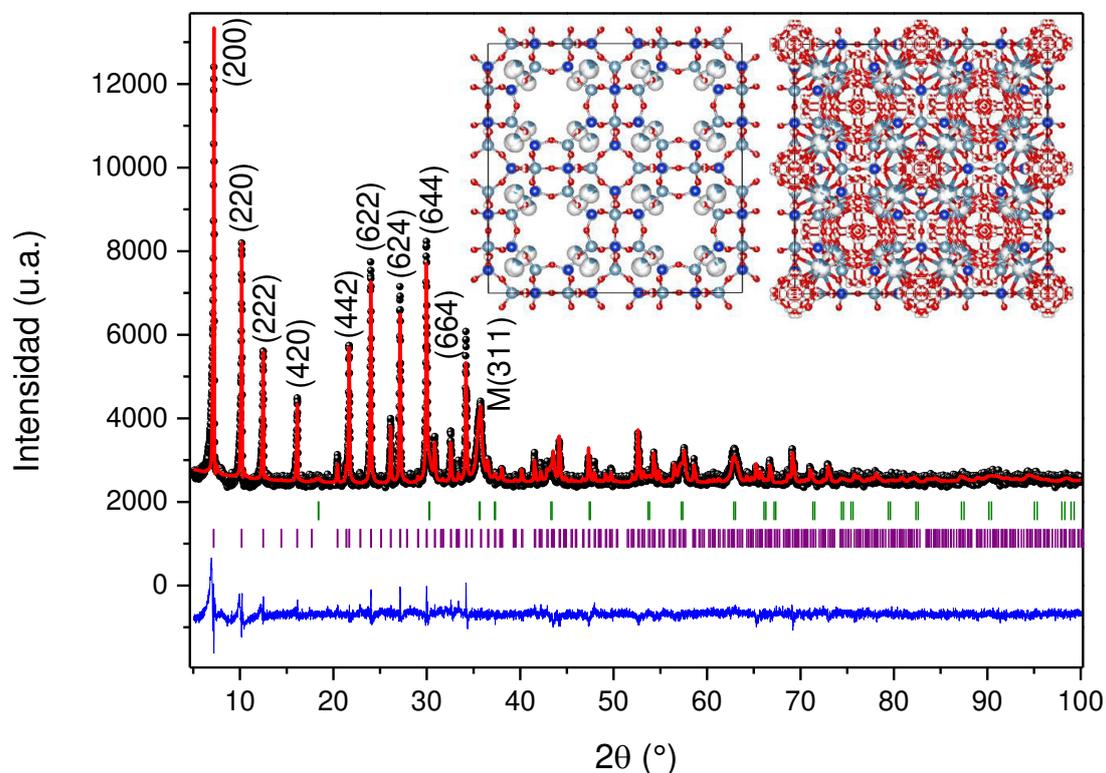


Figura 4.1.3. Difractograma refinado por el método de Rietveld de la muestra D3, los círculos negros representan los datos experimentales; la línea roja, el modelo calculado; las líneas verdes y púrpuras, las posiciones de Bragg de la γ -Fe₂O₃ y la zeolita 5A, respectivamente; y la línea azul es la diferencia entre el modelo y los datos experimentales; en la parte superior se exponen las estructuras atómicas de la zeolita 5A deshidratada (izquierda) y de la zeolita 5A hidratada (derecha); sobre los picos se exhiben los índices de Miller de cada plano cristalino donde la M indica que el plano corresponde a la γ -Fe₂O₃, el resto son de la zeolita 5A.

El refinamiento Rietveld de las muestras D4 y D5 es mostrado en la **Fig. 4.1.3** con los índices de Miller correspondientes a los picos característicos de la nano- γ -Fe₂O₃. El ajuste nuevamente sugirió una fase con grupo espacial Fd $\bar{3}$ m (ordenamiento aleatorio de vacancias), por lo que se usó el mismo modelo inicial. No se pueden apreciar (por DRX) fases cristalinas secundarias con respecto a D1 ya que no se observan otros picos de Bragg, lo cual es de esperarse ya que el CTAB no tiene simetría cristalina. Sin embargo, se utilizará Espectroscopía μ -Raman y FTIR para corroborar la funcionalización con CTAB.

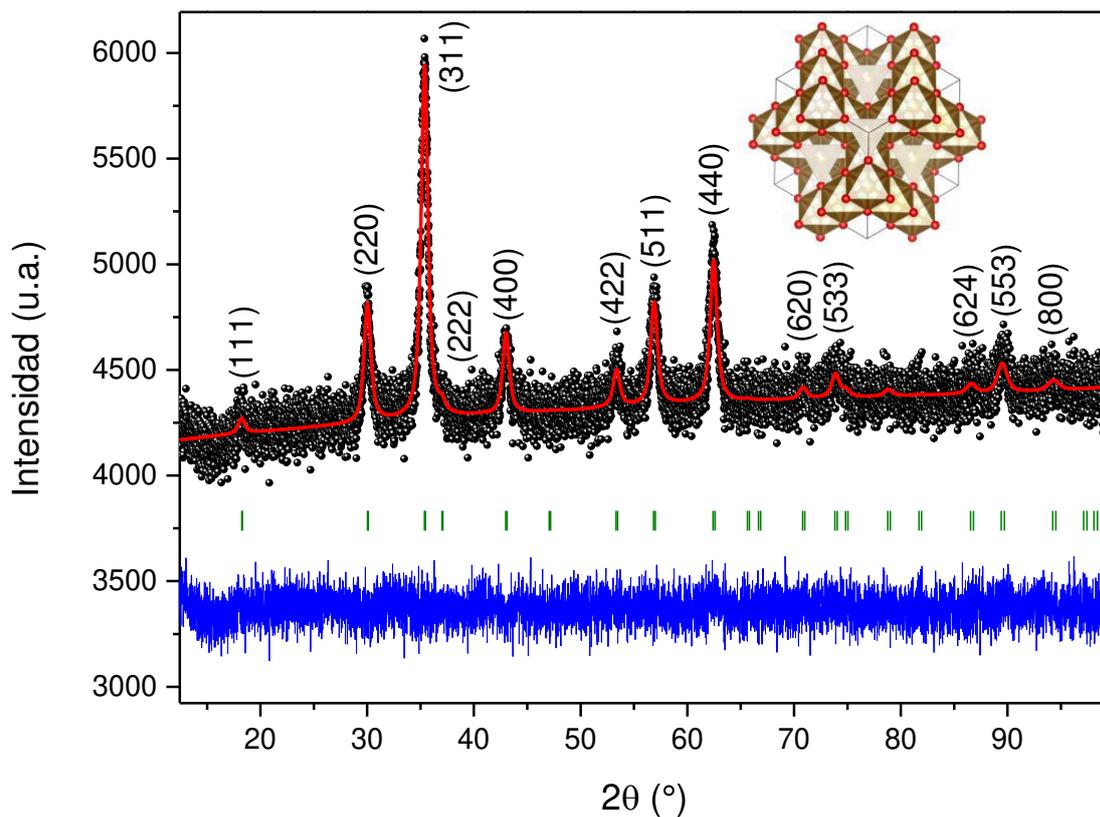


Figura 4.1.4. Difractograma refinado por el método de Rietveld de la muestra D4, los círculos negros representan los datos experimentales; la línea roja, el modelo calculado; las líneas verdes, las posiciones de Bragg; y la línea azul es la diferencia entre el modelo y los datos experimentales; en la parte superior se expone su estructura atómica de la γ - Fe_2O_3 y sobre los picos se exhiben los índices de Miller de cada plano cristalino.

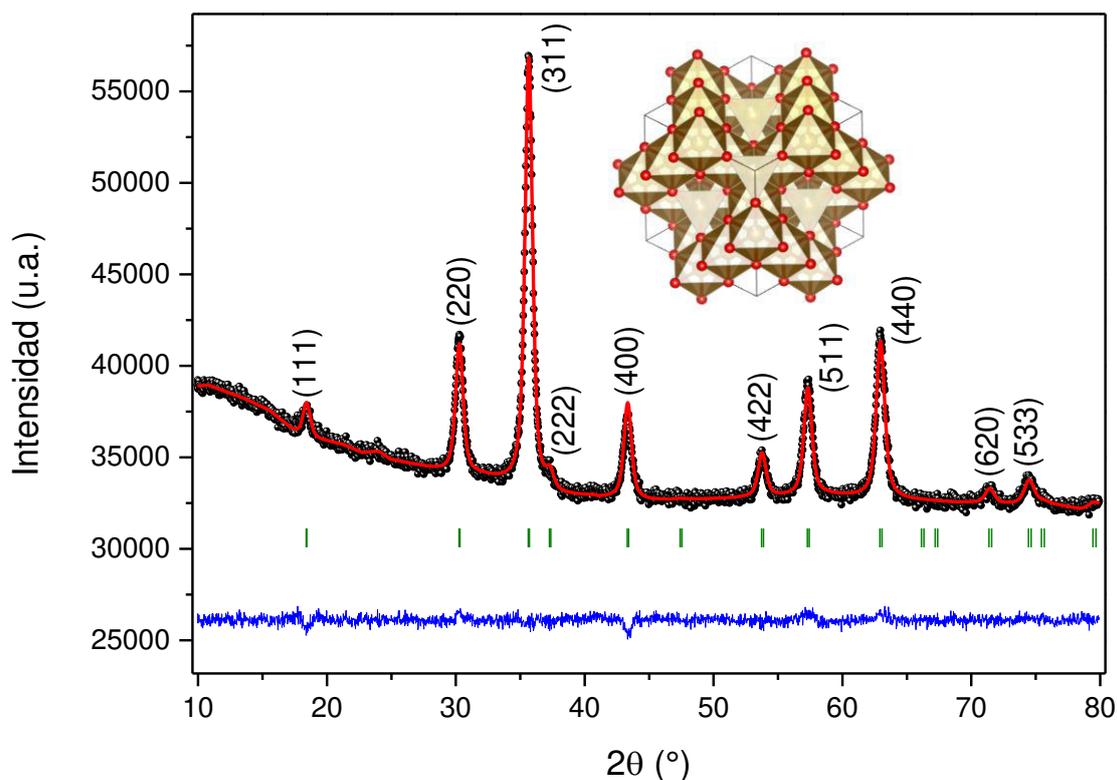


Figura 4.1.5. Difractograma refinado por el método de Rietveld de la muestra D5, los círculos negros representan los datos experimentales; la línea roja, el modelo calculado; las líneas verdes, las posiciones de Bragg; y la línea azul es la diferencia entre el modelo y los datos experimentales; en la parte superior se expone su estructura atómica de la γ -Fe₂O₃ y sobre los picos se exhiben los índices de Miller de cada plano cristalino.

Los parámetros estadísticos, de refinamiento y de microestructura se encuentran detallados en la **Tabla 4.1.1**. Los tamaños de cristalito de la nano- γ -Fe₂O₃ observados son menores o muy cercanos a 10 nm, tamaños en lo que no es posible distinguir con esta técnica con total confianza si la fase es nano- γ -Fe₂O₃ o nano-Fe₃O₄ (Ramos-Guivar, Flores-Cano *et al.*, 2021). Por ello, se hará uso de Raman y FTIR para corroborar esta información (Ver secciones 4.2 y 4.3).

El tamaño de cristalito de D2 y D5 resultó ser menor al de D1, debido a la prevención de aglomeración del óxido de hierro a causa de las fases secundarias y/o de la funcionalización con zeolita 5A y CTAB, como se observó con otros agentes funcionalizantes (Robinson *et al.*, 2020, Robinson *et al.*, 2019). En particular, la zeolita 5A ha originado esta reducción en múltiples ocasiones, lo cual indica su potencial para obtener NPs superparamagnéticas de óxido de Fe (Ramos-Guivar *et al.*, 2020; Ramos-Guivar, Passamani *et al.*, 2021).

Las NPMs deberían interaccionar con el CTAB de tal manera que se impidan aglomeramientos de las NPs, disminuyendo así su tamaño de cristalito. Esto se evidencia en los resultados de Asuha *et al.* (2012) para la ruta de descomposición térmica usando CTAB como agente funcionalizante. En este caso, las NPMs funcionalizadas con mayor

cantidad de CTAB poseían menor tamaño de cristalito. Robinson *et al.* (2019) obtuvo la misma tendencia al funcionalizar sus NPMs con almidón. Otro claro ejemplo es la funcionalización de nano- γ -Fe₂O₃ con sal trisódica de ácido cítrico por co-precipitación química, la cual disminuyó el tamaño de cristalito a medida que la razón de cítrico y NPMs aumentaba (Bee *et al.*, 1995). De la misma manera, Guivar *et al.* (2015) funcionalizó NPMs con CTAB para controlar su tamaño de cristalito usando la ruta de descomposición térmica. Sin embargo, debe considerarse que la cantidad de agua como medio para la síntesis es un factor importante y que puede afectar las propiedades estructurales de la nano- γ -Fe₂O₃ (Nguyen *et al.*, 2021). Así, dado que la razón entre el agua destilada como medio y la cantidad de sales de Fe usadas en la síntesis de D4 y D5 es la mitad que en D1, el tamaño de cristalito disminuyó en comparación, pero con una diferencia pequeña.

Muestra	Fase	Parámetros de Cagliotti			Parámetros de red (Å)	D_{DRX} (nm)	Porcentaje en peso (%)	Parámetros estadísticos
		U	V	W				
D1	γ -Fe ₂ O ₃	0.853	-0.588	0.527	a=8.355 b=8.355 c=8.355 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	9.484	100.00	$R_p=19.227\%$ $R_{wp}=9.508\%$ $R_{exp}=8.216\%$ $\chi^2=1.339$
	γ -Fe ₂ O ₃	4.307	-1.334	1.096	a=8.363 b=8.363 c=8.363 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	4.324	34.40	
D2	Fe ₅ HO ₈	10.50 0	-1.821	4.741	a=6.069 b=5.968 c=9.268 $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120.368^\circ$	16.744	35.50	$R_p=28.706\%$ $R_{wp}=24.532\%$ $R_{exp}=18.821\%$ $\chi^2=1.699$
	β -FeOOH	2.167	-3.020	0.978	a=10.310 b=3.012 c=10.605 $\alpha=\gamma=90^\circ$ $\beta=90.030^\circ$	11.992	30.10	
D3	γ -Fe ₂ O ₃	0.345	-0.351	0.109	a=8.355 b=8.355 c=8.355 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	11.188	20.54	$R_p=35.273\%$ $R_{wp}=24.775\%$ $R_{exp}=14.070\%$ $\chi^2=3.101$
	Zeolita 5A	0.003	-0.008	0.002	a=24.583 b=24.583 c=24.583 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	75.322	79.46	
D4	γ -Fe ₂ O ₃	0.490	-0.607	0.267	a=8.410 b=8.410 c=8.410 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	10.185	100.00	$R_p=104.423\%$ $R_{wp}=44.272\%$ $R_{exp}=40.510\%$ $\chi^2=1.194$
D5	γ -Fe ₂ O ₃	0.873	-0.582	0.527	a = 8.352 b = 8.352 c = 8.352 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	9.186	100.00	$R_p=20.432\%$ $R_{wp}=9.998\%$ $R_{exp}=8.762\%$ $\chi^2=1.302$

Tabla 4.1.1. Parámetros estadísticos, de refinamiento y de microestructura de muestras D1-D5; A y B representan los sitios de átomos de Fe tetraédricos y octaédricos respectivamente; D_{DRX} es el tamaño de cristalito.

Por otro lado, ya que el tamaño de cristalito de D3 y D4 es mayor a 10 nm, se espera que su tipo de magnetismo sea ferrimagnético; si fuera menor a 10 nm, sería más probable que sea superparamagnético, como sería el caso de D1, D2 y D5 (Ramos-Guivar, Flores-Cano *et al.*, 2021). Esto podría comprobarse con Espectroscopía Mössbauer ya que los tipos de magnetismo superparamagnético y ferrimagnético se evidencian con un singlete y un sexteto, respectivamente.

Es importante mencionar que el ancho de los picos observados por DRX de las cinco muestras corresponde con partículas de tamaño nanométrico. Ya que, según la fórmula de Scherrer, a mayor ancho de media altura, menor tamaño de partícula (Ver **Ec. 2.2**). Esto concuerda con los valores de tamaño de cristalito obtenidos.

Para considerar el ancho de media altura de las fases de nano- γ -Fe₂O₃ (y tamaño de cristalito), se consideraron los tamaños de partícula de muestras de nano- γ -Fe₂O₃ funcionalizada con zeolitas 5A hallados por TEM en distintas investigaciones (Ramos-Guivar *et al.*, 2020; Ramos-Guivar, Passamani *et al.*, 2021).

4.2. Espectroscopía Raman

Los espectros obtenidos por espectroscopía Raman permiten diferenciar las fases de nano- γ -Fe₂O₃ y nano-Fe₃O₄. En la **Fig. 4.2.1**, los espectros Raman, obtenidos con una potencia láser de 0.83 mW, de las cinco muestras son presentados. Las líneas entrecortadas verticales indican las posiciones de los modos vibracionales de la nano- γ -Fe₂O₃ (360, 500 y 700 cm⁻¹) (Chernyshova *et al.*, 2007) según la literatura (Ver **Tabla 4.2.1**). Estos se caracterizan por ser anchos y con intensidades similares, mientras que la nano-Fe₃O₄ presenta posiciones moderadamente diferentes y un tercer pico mucho más intenso que el resto. Se logran observar estos modos en las cinco muestras en las posiciones que intersecan con las líneas entrecortadas. Esto corrobora la presencia de la nano- γ -Fe₂O₃ y descarta a la nano-Fe₃O₄, algo que no se consiguió con DRX (lo cual demuestra la complementariedad de las dos técnicas).

Esta técnica también permite evidenciar la evolución con la temperatura de una muestra al incidir potencias láser crecientes. Los espectros Raman de las muestras D1, D2, D3, D4 y D5 para distintas potencias del láser desde 0.04 mW hasta 4.14 mW antes y después de su recocido son presentadas en las **Fig. 4.2.2, 4.2.5, 4.2.8, 4.2.9 y 4.2.11**, respectivamente. Llámese recocido al proceso de incidir 82.8 mW de potencia láser con el fin de producir una transformación térmica irreversible. Adicionalmente, en las **Fig. 4.2.3, 4.2.4, 4.2.6, 4.2.7, 4.2.12 y 4.2.13** se exponen sus ajustes mediante funciones Lorentzianas. En todos los casos se percibe un error instrumental al comienzo de cada espectro en forma de una cola. Además, a bajas potencias se observa un levantamiento en el espectro desde la cola hasta 800 cm⁻¹ aproximadamente; mientras que a potencias de 4.14 mW a más se observa una tendencia creciente en todo el espectro debido a la fotoluminiscencia. Consecuentemente, al usar 8.28 mW de potencia láser ocurrió una saturación del espectro, por lo que solo se midió usando hasta 4.14 mW. Solo se

analizaron los espectros hasta aproximadamente 900 ya que es el rango de interés para identificar las fases pertinentes a este trabajo.

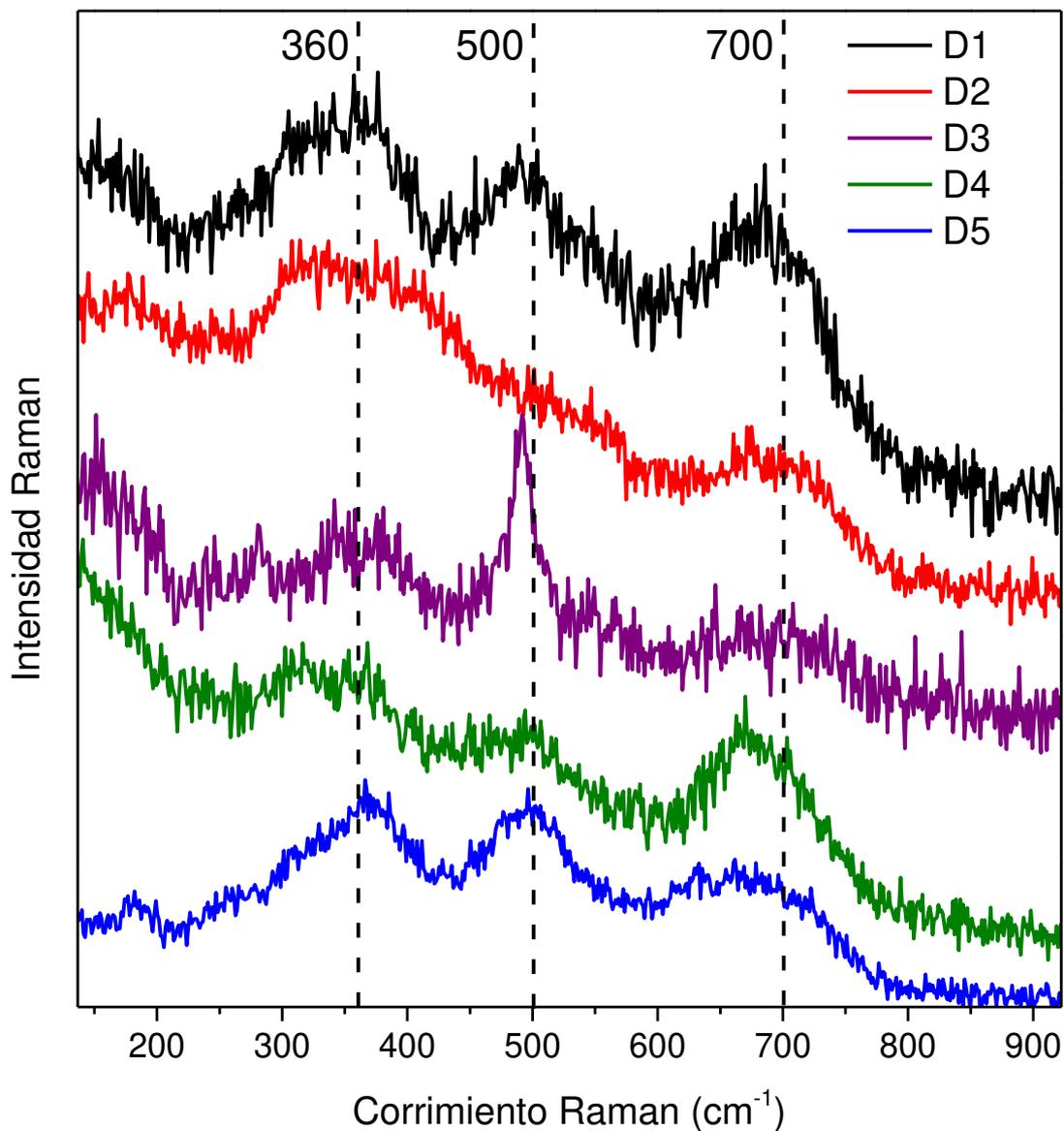


Figura 4.2.1. Espectro Raman de muestras D1-D5 a 0.83 mW de potencia láser; las líneas entrecortadas señalan las posiciones 360, 500 y 700 cm^{-1} de los modos vibracionales de la nano- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

En la **Fig. 4.2.2(a)**, en el espectro Raman obtenido con 0.04 mW de potencia, es difícil observar los picos característicos de la nano- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ debido al ruido instrumental cuya contribución opaca la baja radiación Raman que llega al sensor. Al aumentar la potencia a 0.08, 0.41 y 0.83 mW ((b), (c) y (d) respectivamente), la contribución del ruido en comparación con la de la radiación Raman disminuye y los picos se tornan más visibles. Así, en la **Fig. 4.2.2(d)** (a 0.83 mW de potencia) los picos característicos de la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ son distinguidos con claridad aproximadamente en 363 (T_1), 495 (E) y 682 (A_1) cm^{-1} (Ramos-Guivar, Gonzalez-Gonzalez *et al.*, 2021; Slavov *et al.*, 2010; Jubb y Allen, 2010)

respectivamente. Esta identificación de modos vibracionales se realizó mediante un ajuste con funciones Lorentzianas (Ver **Fig. 4.2.3 (a)**).

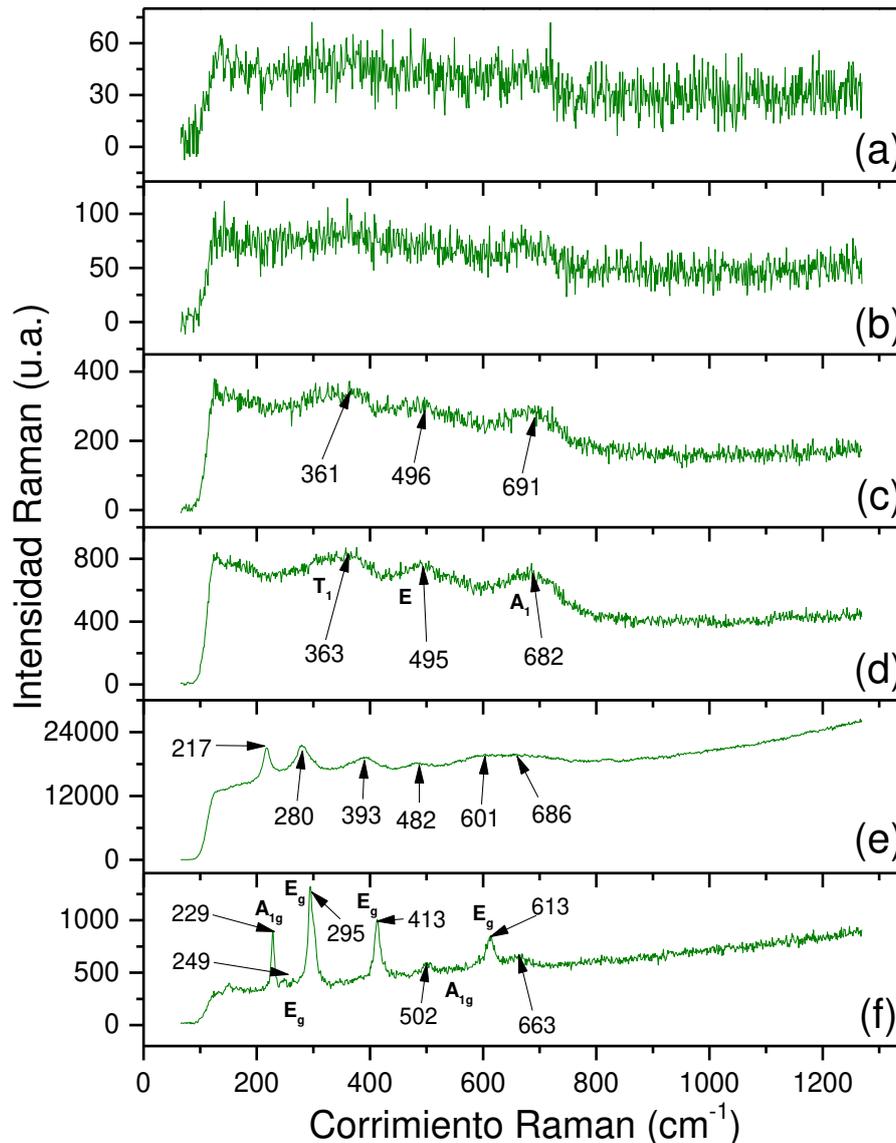


Figura 4.2.2. Espectros Raman de muestra D1 con (a) 0.04 mW, (b) 0.08 mW, (c) 0.41 mW (d) 0.83 mW, (e) 4.14 mW y (f), después del recocido, 0.83 mW de potencia láser.

Por otra parte, en (e), los 4.14 mW de potencia resultan excesivos para medir la nano- γ - Fe_2O_3 . Esto se debe a que sufren una transformación de fase de γ - Fe_2O_3 a α - Fe_2O_3 debido a la exposición láser que iguala un proceso de tratamiento térmico localizado sobre la muestra al aumentar la potencia del haz láser. Se puede definir al valor de 0.83 mW como el umbral de potencia Raman (o potencia umbral) para caracterizar correctamente una muestra de γ - Fe_2O_3 pura, sin funcionalizar. Ya que, por encima de este valor, se evidencia experimentalmente la presencia de los modos vibracionales Raman de la α - Fe_2O_3 aproximadamente en 217, 280, 393, 482 y 601 cm^{-1} (Ramos-Guivar, Gonzalez-Gonzalez *et al.*, 2021; Slavov *et al.*, 2010; Jubb y Allen, 2010). Sin embargo, el pico faltante cerca de 247 cm^{-1} (Ramos-Guivar, Gonzalez-Gonzalez *et al.*, 2021; Slavov *et al.*, 2010) no fue

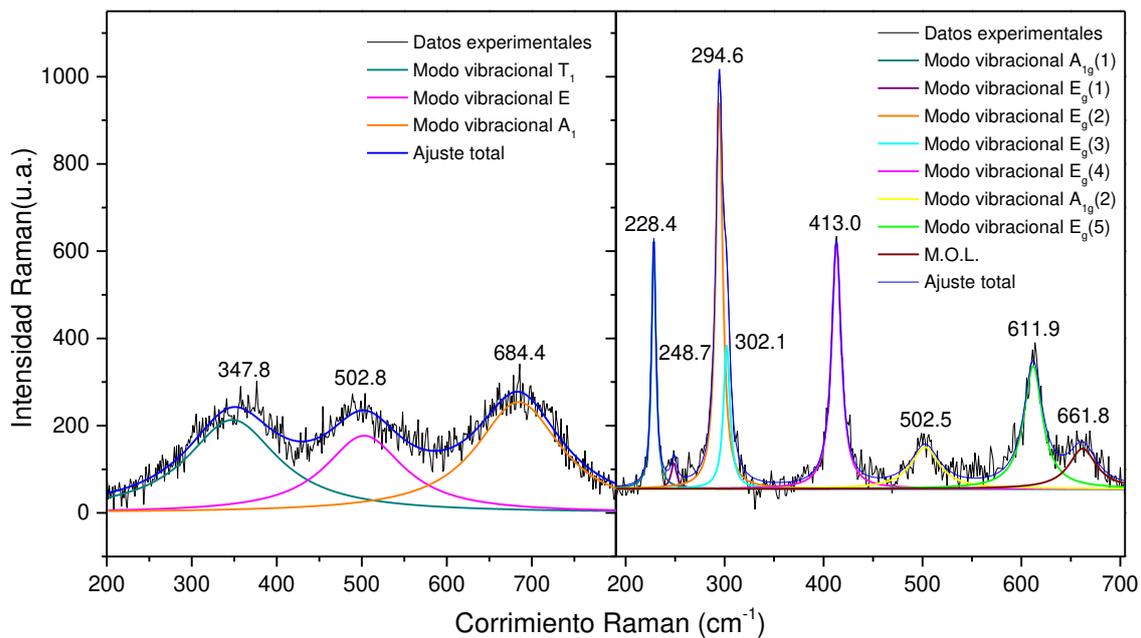


Figura 4.2.3. Espectros Raman de muestra D1 con ajuste multiples y funciones Lorentzianas (a) 0.83 mW de potencia antes y (b) 0.83 mW de potencia después del recocido.

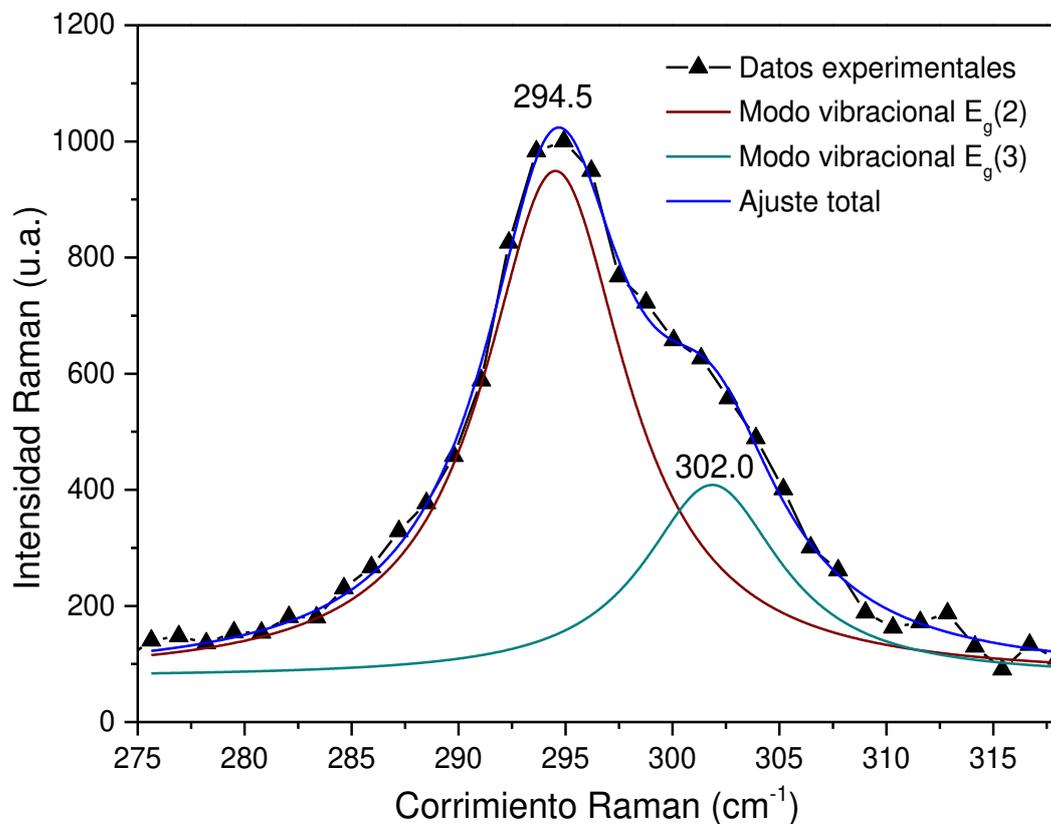


Figura 4.2.4. Deconvolución del pico más intenso del espectro Raman de la muestra D1, usando funciones Lorentzianas.

notorio hasta después del recocido debido a que la α -Fe₂O₃ es totalmente cristalizada luego de este proceso.

Después de este, se volvió a hacer la medición con 0.83 mW de potencia como se exhibe en **(f)**; donde el espectro Raman característico de la α -Fe₂O₃ puede observarse con picos en 229, 249, 295, 413, 502 y 613 cm⁻¹ correspondientes a los modos vibracionales A_{1g} y E_g (Ramos-Guivar, Gonzalez-Gonzalez *et al.*, 2021; Slavov *et al.*, 2010; Jubb y Allen,

2010). Además, entre 280 y 310 cm⁻¹, la nano- α -Fe₂O₃ presenta dos modos vibracionales de tipo E_g. Por ello, mediante una deconvolución del intenso pico en 280 cm⁻¹ se distinguieron estas 2 contribuciones como se exhibe en la **Fig. 4.2.4**. Tener las posiciones exactas de esos picos permitió hacer el ajuste para todo el espectro y hallar las posiciones de los modos vibracionales con mayor precisión. Esto se muestra en la **Fig. 4.2.3(b)**, donde se hacen notorios sus siete modos vibracionales característicos: 2 A_{1g} y 5 E_g (Testa-Anta *et al.*, 2019; Jubb y Allen, 2010). Cabe mencionar que la presencia de un amplio y débil pico entre 650 y 700 cm⁻¹ en la **Fig. 4.2.2(e)** y **(f)** podría atribuirse a un modo óptico longitudinal activo infrarrojo de la α -Fe₂O₃ (M.O.L. del inglés longitudinal optical mode) (Jubb y Allen, 2010). Otra causa que podría mencionarse es la permanencia del modo vibracional A_{1g} de la γ -Fe₂O₃ y que parte de esta permaneció intacta. Pero, después del recocido, esta posibilidad resulta inverosímil. Este motivo también fue descartado por diferentes autores (Jubb y Allen, 2010).

En una caracterización por espectroscopía Raman de NPs de óxidos de hierro es indispensable analizar el efecto de la potencia láser en estas debido a que la nano- γ -Fe₂O₃ y la nano-Fe₃O₄ son propensas a sufrir una transformación de fase a nano- α -Fe₂O₃ si esta potencia no es controlada (Ramos-Guivar, Gonzalez-Gonzalez *et al.*, 2021; Jubb y Allen, 2010; Slavov *et al.*, 2010). Tanto en este estudio como en la literatura, se observa la transformación de nano- γ -Fe₂O₃ en nano- α -Fe₂O₃. Se recopilaron estos resultados en la **Tabla 4.2.1**, donde se exhiben la excitación láser y potencia umbral en que se realizaron las mediciones Raman sin degradar las muestras en nano- α -Fe₂O₃. En algunas de estas referencias se registraron potencias en que se observaba esta transformación.

También se pueden observar las diferencias en las posiciones de los modos vibracionales de las fases de nano- γ -Fe₂O₃ y nano-Fe₃O₄. Con ello, la espectroscopía Raman provee dos maneras de diferenciar estas dos fases. La primera es por medio de las posiciones y formas de sus modos vibracionales. Y la otra es por medio de la transformación en nano- α -Fe₂O₃ por encima de la potencia umbral, ya que bajo estas condiciones la nano-Fe₃O₄ no se transforma en nano- α -Fe₂O₃.

NPMs	Excitación láser de la fuente (nm)	Potencia umbral (mW)	Posiciones de modos vibracionales (cm ⁻¹)			Referencia
nano- γ -Fe ₂ O ₃	785	0.1	~350	~500	~720	Ramos-Guivar, Gonzalez-Gonzalez <i>et al.</i> (2021)
nano-Fe ₃ O ₄ en ferrofluidos	633	4.63	384, 381	478, 478	670, 672	Slavov <i>et al.</i> (2010)
Láminas de óxido de hierro	632.8	6.00 dispersada en un área de 5 x 40 μ m	~365	~511	~700	Jubb y Allen (2010)
nano- γ -Fe ₂ O ₃ / nano-Fe ₃ O ₄	633	1.00	337-377	484	699	Chowdhury <i>et al.</i> (2012)
Fe ₃ O ₄	514.5	5.20	295	524	655	Guo <i>et al.</i> (2011)
Nanocompuesto de γ -Fe ₂ O ₃ y silicio	514	-	360	502	700	Sartoratto <i>et al.</i> (2007)
nano- γ -Fe ₂ O ₃	514.5	2.00-10.00	~350	~500	~700	Thünemann <i>et al.</i> (2006)
γ -Fe ₂ O ₃	632.8	0.70	~350	~500	~650-~720	De Faria <i>et al.</i> (1997)
γ -Fe ₂ O ₃ ferrofluid	632.8	-	360	502	700	Rubim <i>et al.</i> (2001)
nano-Fe ₃ O ₄ + nano- γ -Fe ₂ O ₃	532	0.65	330	525	665-700	Cvejic <i>et al.</i> (2006)
γ -Fe ₂ O ₃	532.2	0.10	355	500	665, 730	Hanesch (2009)
nano- γ -Fe ₂ O ₃	785	0.35	370	499	704	Li <i>et al.</i> (2012)
γ -Fe ₂ O ₃ nanofibras	-	6.00	381	496	690	Yan <i>et al.</i> (2015)
nano- γ -Fe ₂ O ₃	514	0.20	352	510	678, 723	Soler <i>et al.</i> (2007)
nano- γ -Fe ₂ O ₃	632.8	1.50	~360	~500	~700	Chernyshova <i>et al.</i> (2007)
nano- γ -Fe ₂ O ₃	514	5.00	~350	~500	~720	El Mendili <i>et al.</i> (2012)
nano- γ -Fe ₂ O ₃	514	5.00	~350	~510	~720	El Mendili <i>et al.</i> (2015)
D1	785	0.83	346	503	684	Este estudio
D2	785	0.83	379	518	719	Este estudio
D3	785	0.83	360	499	667	Este estudio

Tabla 4.2.1. Parámetros instrumentales de mediciones Raman de NPs de óxido de hierro y sus modos vibracionales identificados, registrados en la literatura.

En la **Fig. 4.2.5**, se presentan los espectros Raman de la muestra D2 variando la potencia del láser con 0.08, 0.41 y 0.83 mW en **(a)**, **(b)** y **(c)** respectivamente. En **(a)** la intensidad resulta muy baja por lo que el ruido es demasiado para hacer una identificación apropiada de los modos vibracionales Raman activos. Esto mejora en **(b)** y **(c)**, y es este último el escogido para realizar el ajuste para especificar las posiciones y contribuciones de cada modo vibracional. En **(d)** se exhibe el espectro después del recocido y, como se espera, corresponde a la nano- α -Fe₂O₃ con una contribución de la zeolita 5A, en forma de un abultamiento en la parte derecha del pico E_g(4) de la nano- α -Fe₂O₃.

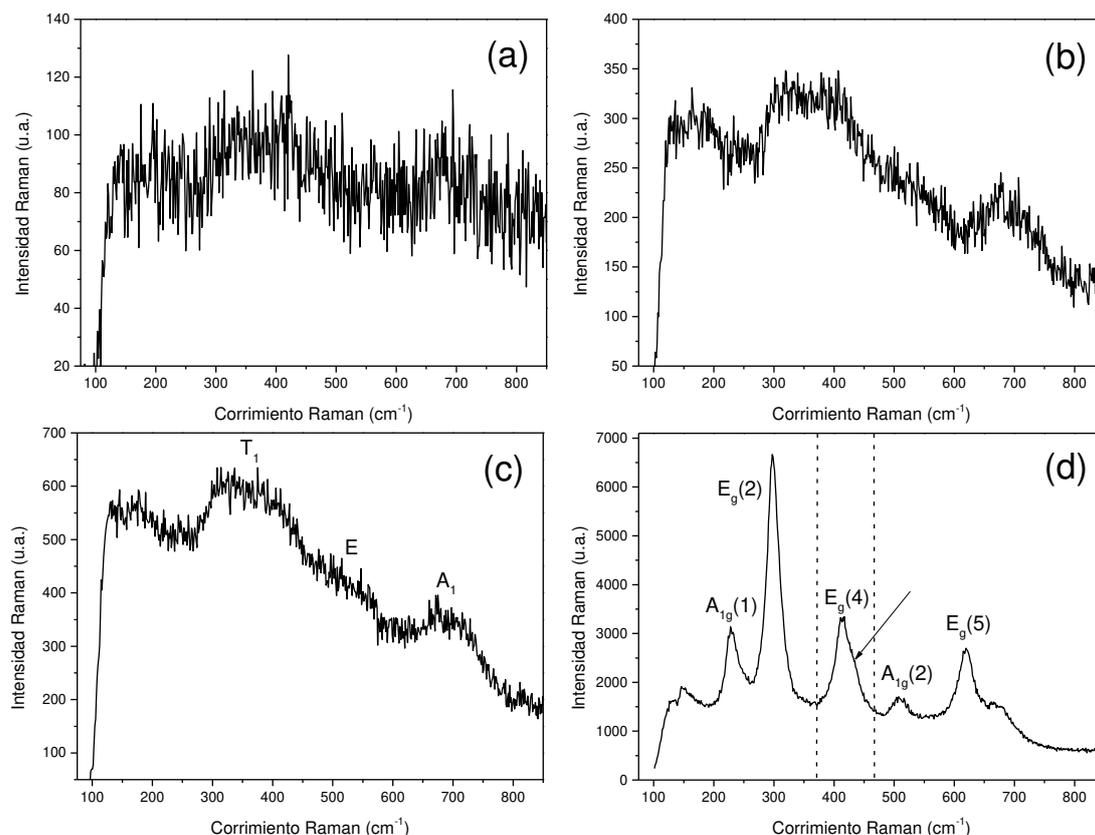


Figura 4.2.5. Espectros Raman de muestra D2 con (a) 0.083 mW, (b) 0.41 mW, (c) 0.83 mW y (d), después del recocido, 0.83 mW de potencia láser.

Muchos modos de las zeolitas suelen tener poco contraste con el ruido instrumental de fondo debido a su alta dispersión (Knops-Gerrits *et al.*, 1997). Considerando esto y el ruido observado en los espectros obtenidos para la muestra D2 (Ver Fig. 4.2.5), se realizó un ajuste multipicos tomando como referencia los modos vibracionales de la zeolita 5A identificados en la literatura (Knops-Gerrits *et al.*, 1997; Tsai *et al.*, 2021), los de la 6LFh (Hanesch, 2009; Mazzetti y Thistlethwaite, 2002), los de la β -FeOOH (Fu *et al.*, 2020) y los de la nano- γ -Fe₂O₃ ya identificados, como se muestra en la Fig. 4.2.6. Los modos Raman de la zeolita 5A son T-O-T (Knops-Gerrits *et al.*, 1997), donde T representa los elementos Al y Si característicos de las zeolitas, T-O y M-O, donde M es la connotación de los cationes de las zeolitas (en el caso de la zeolita 5A, M es Ca). Cabe mencionar que las posiciones de los modos vibracionales de las zeolitas 5A no están ampliamente difundidas. Por ello, se estimaron considerando los modos de una gran cantidad de tipos de zeolitas incluyendo las sintéticas y naturales, en las cuales se identificaron rangos en común en los que se observa cada modo (Tsai *et al.*, 2021).

Luego del ajuste multipicos mostrado en la Fig. 4.2.6, es posible diferenciar los modos vibracionales de las fases de γ -Fe₂O₃, 6LFh, β -FeOOH y zeolita 5A. En (Tsai *et al.*, 2021) se menciona que los picos más intensos se encuentran entre 379 y 538 cm⁻¹ correspondiendo a los modos T-O-T. El segundo pico más intenso correspondería al modo Al-O-Al en 413.1 cm⁻¹. El modo Ca-O se ubicaría en 334.2 cm⁻¹. Este ajuste permite visualizar los modos vibracionales de las fases presentes en D2. Sin embargo, dada la

considerable contribución del ruido y deficiencia de información sobre las posiciones e intensidades de los modos de la zeolita 5A, este análisis no es cuantitativo y no permite estimar el contenido de cada fase.

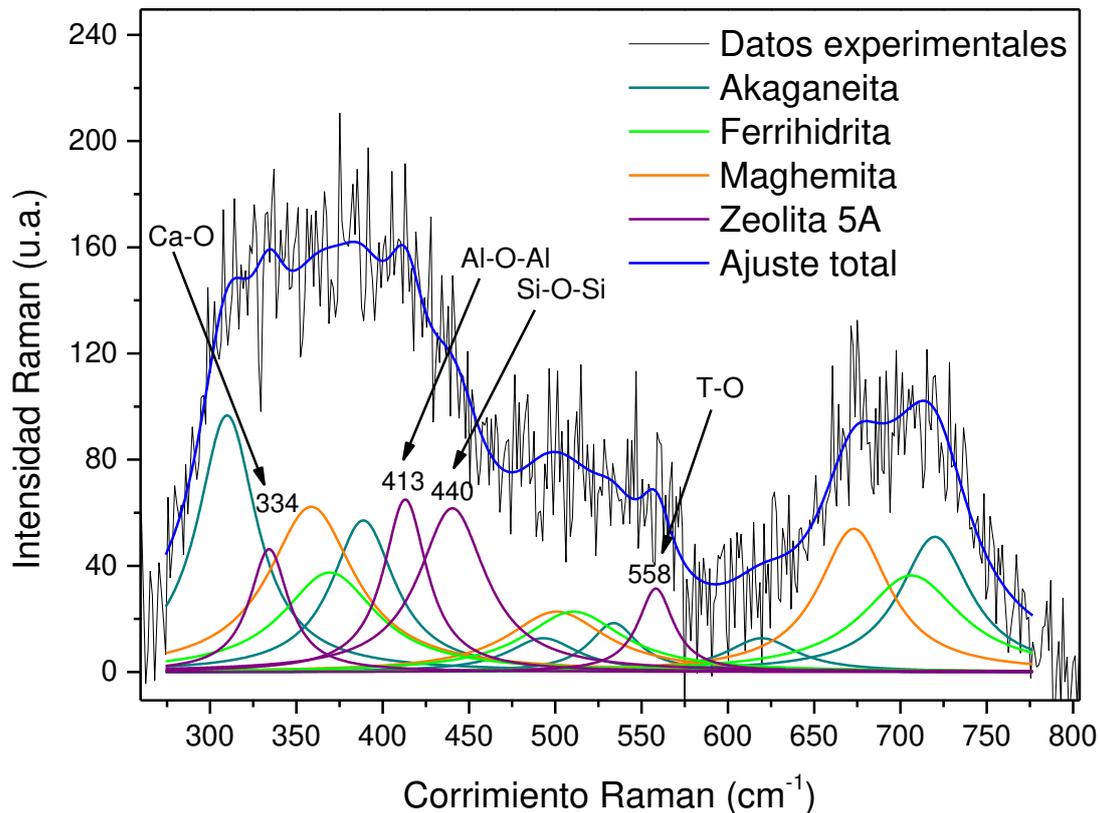


Figura 4.2.6. Espectro Raman de muestra D2 con ajuste múltiple y función Lorentziana a 0.83 mW de potencia láser antes del recocido.

En la **Fig. 4.2.5 (d)** se señala un abultamiento en el pico característico $E_g(4)$, como se mencionó. La diferenciación de las contribuciones de la nano- α - Fe_2O_3 y la zeolita 5A en (d) se realizó mediante un ajuste de funciones Lorentzianas como se muestra en la **Fig. 4.2.7**. La contribución de la zeolita 5A en 431.8 cm^{-1} es atribuida a los modos vibracionales T-O-T (Tsai *et al.*, 2021), en concordancia con la **Fig. 4.2.6**. Sus demás modos no son notables en la **Fig. 4.2.5 (d)**, por lo que no se realizó el ajuste del resto del espectro recocido.

Es importante mencionar que esta técnica se aplicó de manera cualitativa. En este trabajo, los ajustes solo sirven por motivos de visualización y para estimar las posiciones de los modos vibracionales cuando no son tan claras. Ahora que se lograron vislumbrar las fases pertinentes, es más sencillo comprender las contribuciones de los modos vibracionales a los distintos espectros de las muestras. Por ello, en las muestras posteriores, se presentarán ajustes múltiples solo de ser necesario.

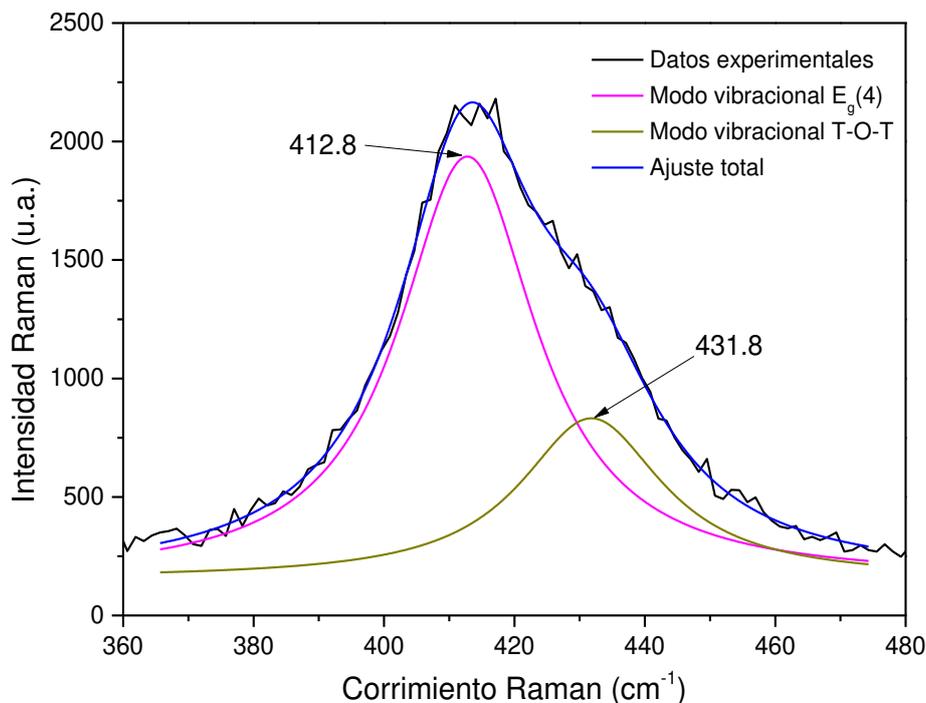


Figura 4.2.7. Deconvolución de pico de la muestra D2 usando funciones Lorentzianas, potencia láser de 0.83 mW después del recocido.

Los espectros Raman de la muestra D3 se presentan en la **Fig. 4.2.8**. Nuevamente, se observa la evolución de la nano- γ - Fe_2O_3 en nano- α - Fe_2O_3 . A 4.14 mW, los modos vibracionales iniciales de la nano- α - Fe_2O_3 comienzan a definirse con un corrimiento, por lo que la potencia láser umbral se mantuvo en 0.83 mW. Sin embargo, se detectó la presencia de un modo vibracional superpuesto con el segundo pico de la nano- γ - Fe_2O_3 a 493 cm^{-1} . Este se atribuye al modo Si-O-Si de la zeolita 5A (Tsai *et al.* 2021). Luego de la transformación térmica a nano- α - Fe_2O_3 , la contribución de la zeolita deja de ser visible. Este modo Raman no fue notorio en D2 debido a que D3 contiene una mayor cantidad de zeolita 5A, como sugieren los resultados de DRX.

En la **Fig. 4.2.9**, se aprecia el espectro Raman de la muestra D4. D4 presenta un espectro Raman similar al de D1, los modos vibracionales del CTAB no son detectados. Esto puede verificarse comparando la **Fig. 4.2.9** con la **Fig. 4.2.10**, donde se muestra el espectro Raman del CTAB y se identifican sus modos vibracionales. Se evidencia a simple vista la ausencia de estos modos en el espectro de D4.

Similarmente, el espectro Raman de D5 no presenta notable diferencia con D1, por lo que se afirma nuevamente la presencia de nano- γ - Fe_2O_3 . Se decidió comparar los espectros Raman de D1 y D5 a 0.83 mW para distinguir cambios en sus intensidades en la **Fig. 4.2.11(a)** antes del recocido y en la **(b)** después del recocido. Se puede apreciar que la muestra D5 exhibe intensidades Raman mayores que la muestra D1 aún con la misma potencia láser. Esto concuerda con la propiedad de fortalecimiento de intensidades Raman en muestras modificadas superficialmente con CTAB observada para distintos nanomateriales, siendo utilizados muchas veces como sustratos que fortalecen la señal Raman (Mathioudakis *et al.*, 2021; Li *et al.*, 2015; Yeo *et al.*, 2021; Lu *et al.*, 2019). En

(a), la señal de la nano- γ - Fe_2O_3 es fortalecida aproximadamente por 0.5 veces y en (b) 10 veces. Además de este fenómeno, no se aprecian cambios notables en el espectro de D5 con respecto al de D1. Es decir, los modos vibracionales se conservan. Los modos del

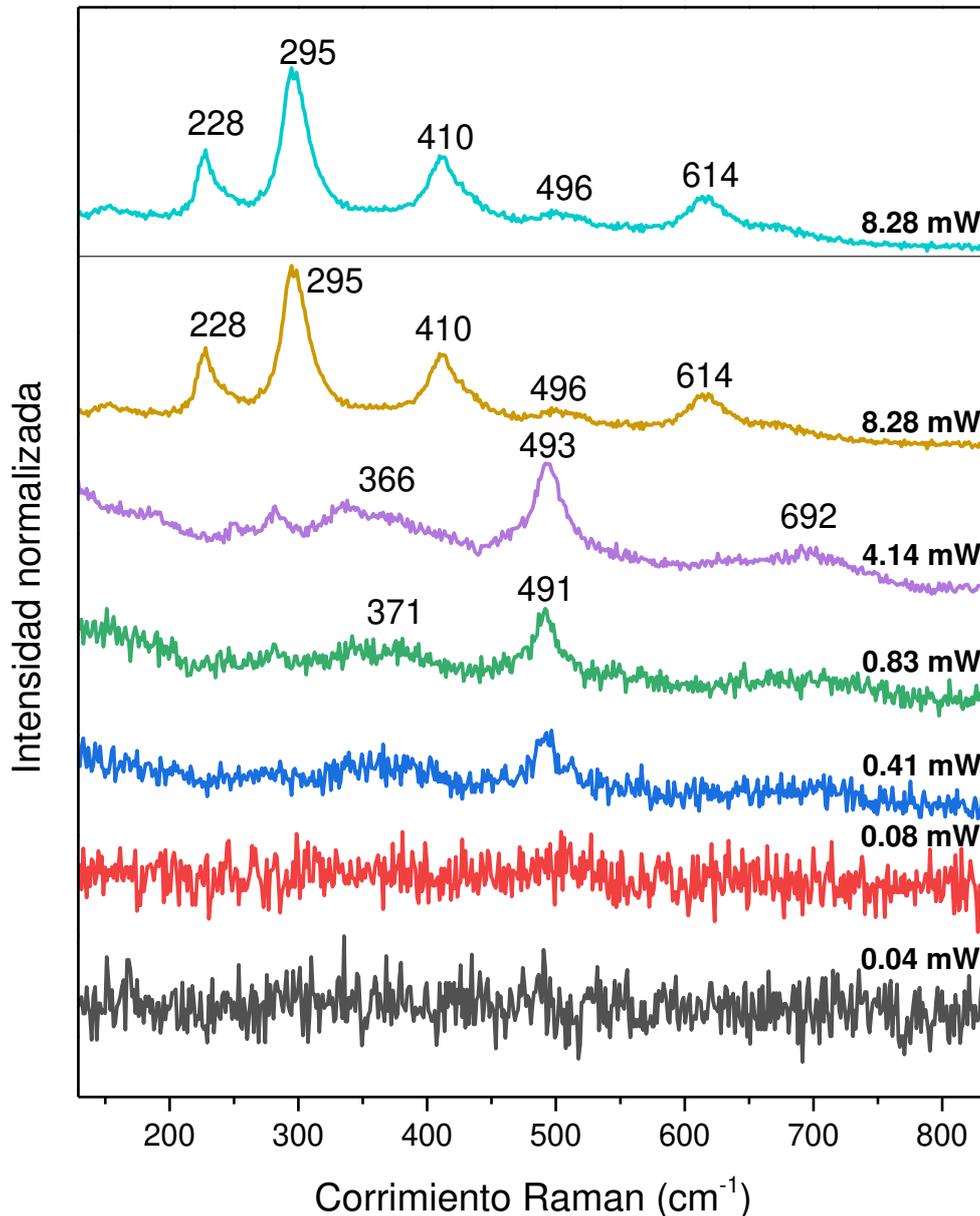


Figura 4.2.8. Espectros Raman de muestra D3 a distintas potencias láser, indicadas a la derecha de cada espectro; las intensidades han sido normalizadas para mejor visualización; la línea horizontal separa la medición después del recocido de las mediciones antes del recocido (0.04-8.28).

CTAB, una vez más, no son notables (Ver **Fig. 4.2.10**). Para conocer el corrimiento de los modos de D5 con respecto a D1 se realizó un ajuste múltiplos en cada espectro antes y después del recocido con el fin de conocer las posiciones de los modos de manera precisa, como se muestra en las **Fig. 4.2.12** y **4.2.13** respectivamente. Se puede observar que las posiciones de los modos han corrido al rojo en la mayoría de los picos, a excepción

del modo T_1 antes del recocido. Se pueden atribuir muchas causas de este corrimiento. Por ejemplo, un aumento de la cristalinidad (Jubb y Allen, 2010) de la muestra D3 por ser funcionalizada con CTAB o por sintetizarse con una doble cantidad de reactantes (Ver

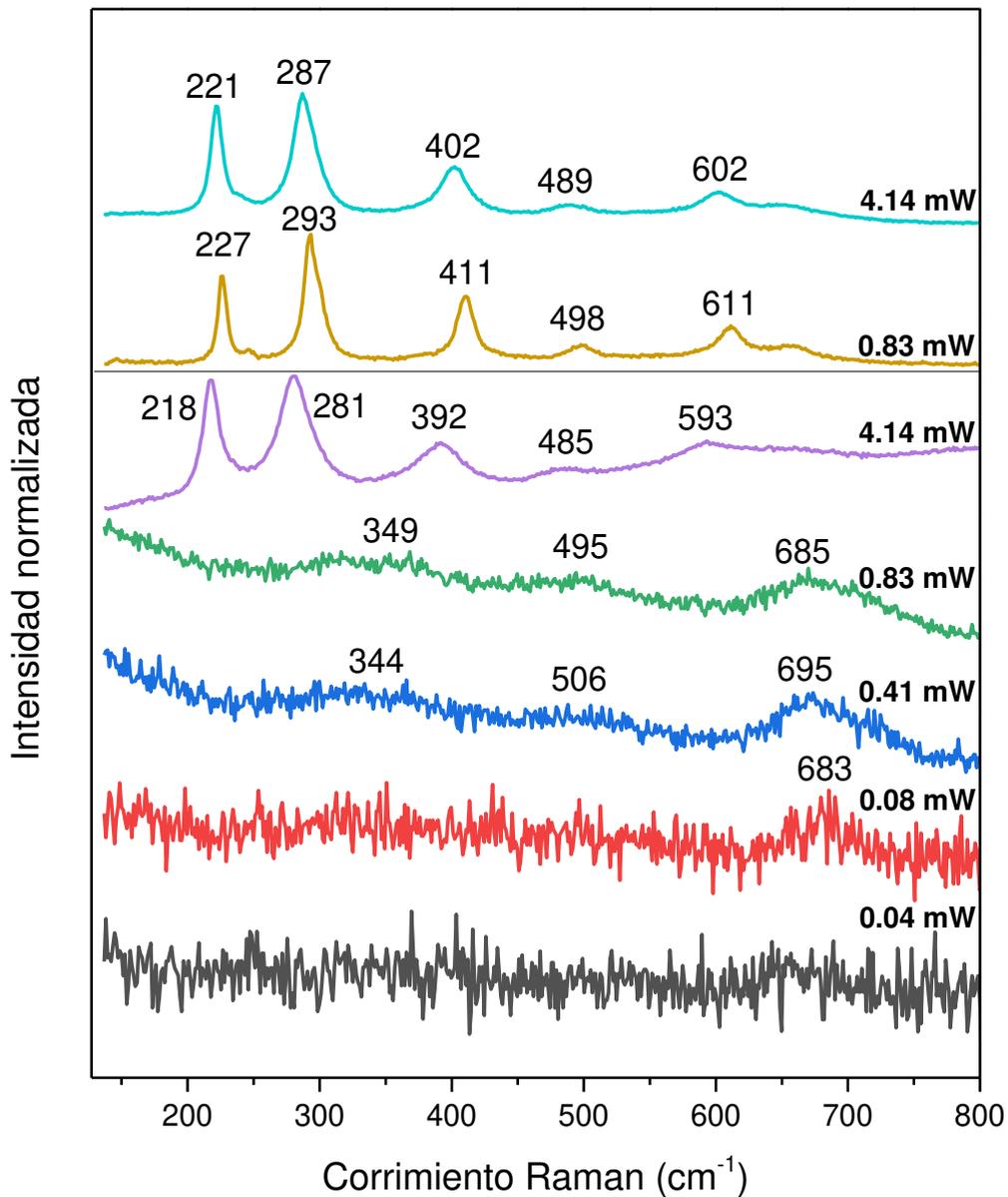


Figura 4.2.9. Espectros Raman de muestra D4 a distintas potencias láser, indicadas a la derecha de cada espectro; las intensidades han sido normalizadas para mejor visualización; la línea horizontal separa las mediciones después del recocido (0.83 y 4.14) de las mediciones antes del recocido (0.04-8.28).

Sección 3.1.3). Teóricamente, esta tendencia podría deberse a un aumento de la constante de fuerza de enlace o a una reducción de la masa reducida en las moléculas por la presencia del CTAB (Vandenabeele, 2013). La diferencia entre el corrimiento de cada pico podría atribuirse a la precisión de los ajustes o, por supuesto, a la diferencia en las interacciones de los átomos con el CTAB.

Como complemento de los análisis Raman se realizaron mediciones de Espectroscopía IR para identificar modos vibracionales que verifiquen la funcionalización con zeolita 5A y CTAB con mayor confianza, ya que esta técnica es más sensible para compuestos y mezclas orgánicos/inorgánicos, como se presenta a continuación.

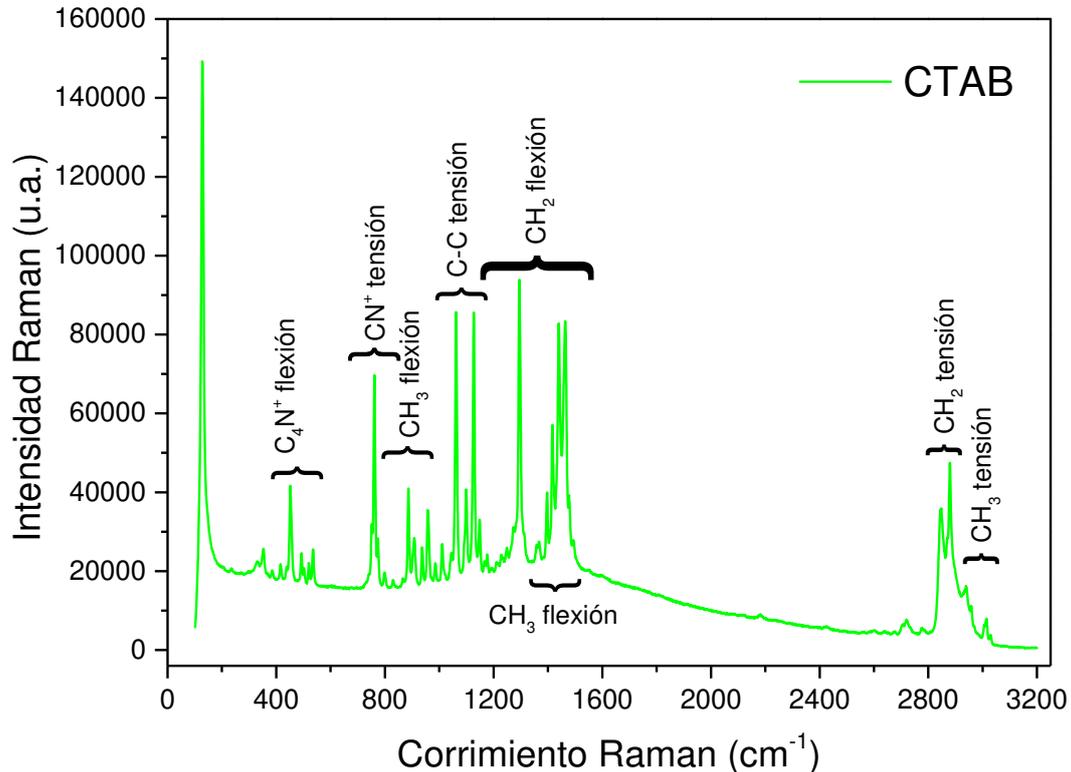


Figura 4.2.10. Espectro Raman de muestra de CTAB obtenido con una potencia láser de 41.4 mW, modos vibracionales consultados en Dendramis *et al.* (1983).

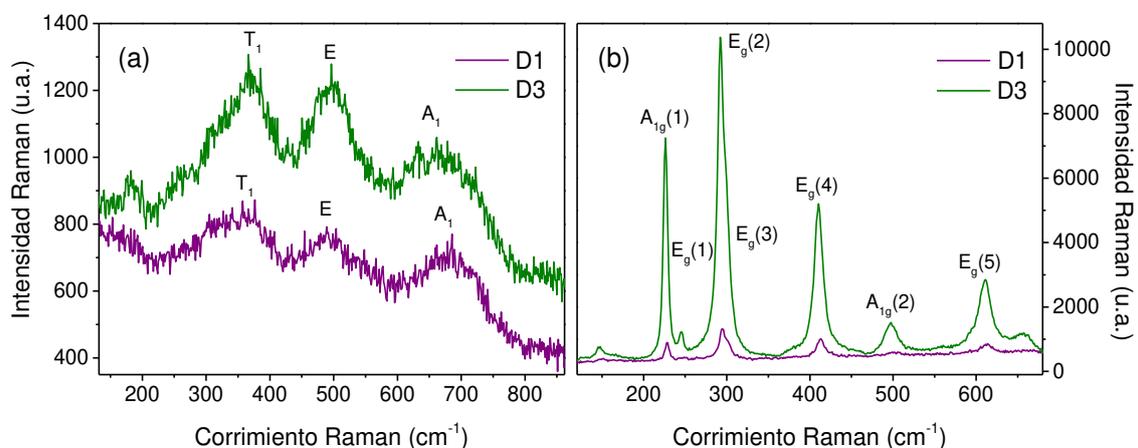


Figura 4.2.11. Espectro Raman de muestras D1 y D5 obtenidos con una potencia láser de 0.83 mW (a) antes y (b) después del recocido.

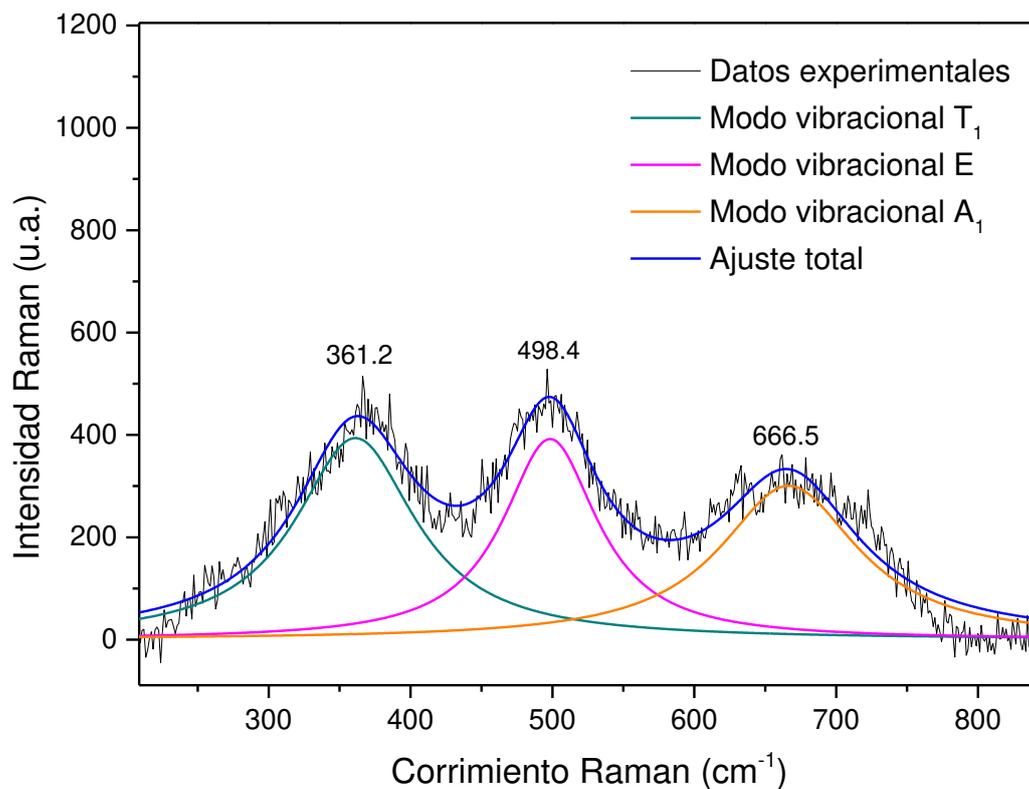


Figura 4.2.12. Ajuste multipicos con funciones Lorentzianas de espectro Raman de muestra D5 a potencia láser de 0.83 mW antes del recocido.

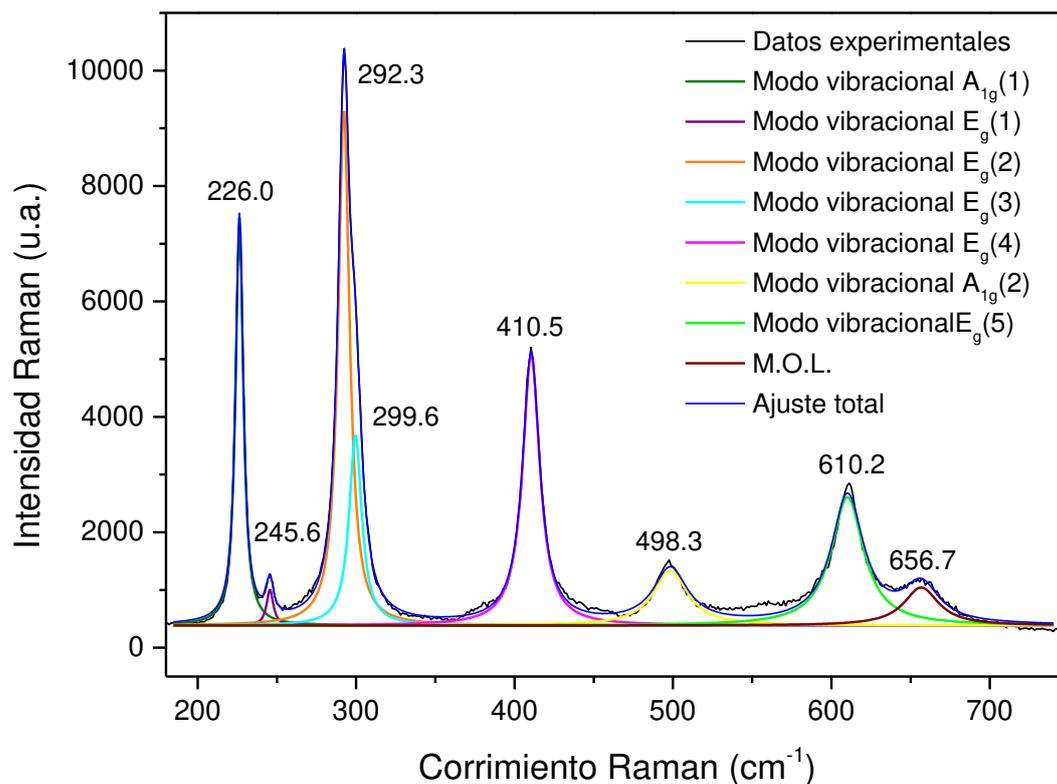


Figura 4.2.13. Ajuste multipicos con funciones Lorentzianas de espectro Raman de muestra D5 a potencia láser de 0.83 mW después del recocido.

4.3. Espectroscopía Infrarroja

La **Fig. 4.3.1** muestra los espectros IR de las muestras D1 (**a**), D2 (**b**), D3 (**c**), D4 (**d**) y D5 (**e**) en la región infrarroja entre 4000 y 300 cm^{-1} . M denota la fase de nano- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ observada en todas las muestras. Sus picos IR característicos están localizados en 478 cm^{-1} , 571 cm^{-1} , y en un hombro en 638 cm^{-1} (Guivar *et al.*, 2018; Ramos-Guivar, Passamani *et al.*, 2021).

Sin embargo, D2 tiene otras 2 fases, la ancha banda IR localizada a 695.5 cm^{-1} está relacionada con Fe-O en $\beta\text{-FeOOH}$ (Mohapatra *et al.*, 2010). Una pequeña señal en 935 cm^{-1} corresponde al enlace Fe-O en 6LFh (Russel, 1979). En esta muestra, seis modos vibracionales ópticos IR del ambiente zeolítico indicados con la Z están localizados en 480 cm^{-1} ($-\delta$ O-Si-O), 572 cm^{-1} ($-v_s$ Si-O-Si y $-\delta$ O-Si-O), 695 cm^{-1} ($-v_s$ Si-O-Al), 1008 ($-v_{as}$ Si-O(Si) y $-v_{as}$ Si-O(Al)), 1647 cm^{-1} (vibración de flexión del agua fisisorbida), y un intenso hombro en 3400 cm^{-1} (Z-OH zeolítico o Si(OH)Al) fueron observados (Ramos-Guivar, Passamani *et al.*, 2021). Estos resultados indican que, a pesar de la formación de fases secundarias de hidróxido de Fe, los enlaces de la zeolita permanecieron inalterados, sin afectar la configuración química y la estequiometría cristalina. La muestra D3 muestra las mismas bandas IR, donde las primeras asignaciones IR se superponen con las vibraciones de tensión Fe-O de la fase espinela nano- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Por otra parte, la estructura orgánica del CTAB resaltada con la letra C tiene su modo IR principal en 960, 1330, 1472 y 1620 cm^{-1} , los cuales corresponden a C-N, cadenas alquilo del CTAB, y modo de tensión $\text{N}^+\text{-CH}_3^+$ (Elfeky *et al.*, 2017; Guivar *et al.*, 2015). Las bandas simétricas y asimétricas IR asignadas a CH_2 están localizadas en 2850 y 2920 cm^{-1} (Elfeky *et al.*, 2017; Guivar *et al.*, 2015; Flores-Cano *et al.*, 2022). Todos estos modos IR son observados en la muestra D5. Sin embargo, la muestra D4 presenta una deficiencia de vibraciones CH_2 simétricas y asimétricas, indicando una posible interacción del CTAB con la superficie de las NPs.

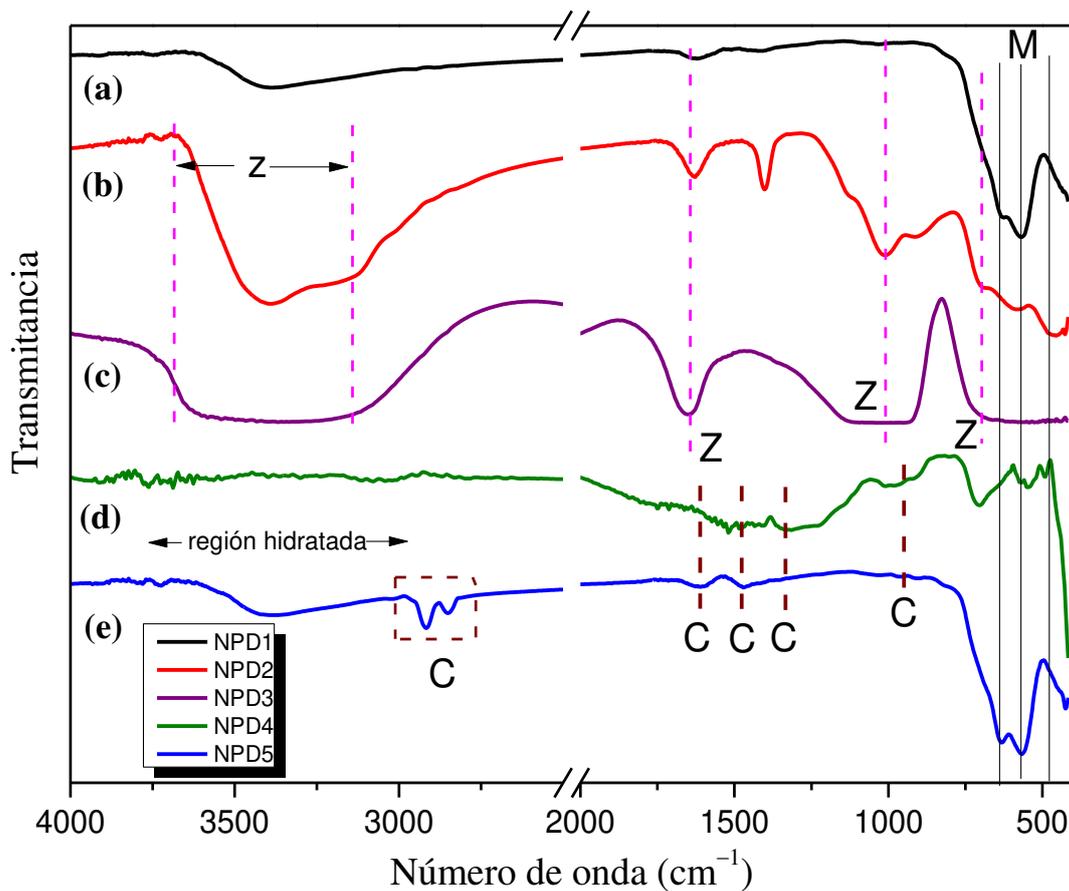


Figura 4.3.1. Espectros IR de las muestras D1 (a), D2 (b), D3 (c), D4 (d) y D5 (e); las líneas entrecortadas de magenta y vino representan los modos IR de la zeolita 5A y el CTAB, respectivamente; las líneas negras indican las contribuciones de los enlaces Fe-O de la nano- γ -Fe₂O₃.

Capítulo 5

Conclusiones

- Las muestras D1, D2, D3, D4 y D5 fueron sintetizadas exitosamente por el método de co-precipitación química, lo cual se verificó con las técnicas de caracterización de DRX, Espectroscopía Raman y Espectroscopía IR al observarse los planos de difracción y los modos vibracionales característicos de la nano- γ -Fe₂O₃.
- En todas las muestras, por DRX, se observó un ancho de los picos de difracción de la fase de γ -Fe₂O₃ correspondiente a partículas en la escala nanométrica.
- El método de Rietveld permitió hallar un tamaño de cristalito de la fase de γ -Fe₂O₃ de 9.5, 4.3, 11.2, 10.2 y 9.2 nm de las muestras D1, D2, D3, D4 y D5, respectivamente.
- Los valores de tamaño de cristalito (> 10 nm) sugieren un tipo de magnetismo ferrimagnético para D3 y D4.
- Los valores de tamaño de cristalito (< 10 nm) sugieren un tipo de magnetismo superparamagnético para D1, D2 y D5.
- La dependencia de la potencia láser en Espectroscopía Raman fue analizada y se determinó una potencia umbral de 0.83 mW para todas las muestras.
- Se evidenció la transformación de fase de la nano- γ -Fe₂O₃ en nano- α -Fe₂O₃ a potencias láser mayores e iguales a 4.14 mW para todas las muestras.
- Se realizó una diferenciación cualitativa de las fases de nano- γ -Fe₂O₃ y nano-Fe₃O₄ por medio de sus modos vibracionales Raman y por la transformación de fase a nano- α -Fe₂O₃. Esto último permitió confirmar que las muestras presentan una fase de nano- γ -Fe₂O₃ y no de nano-Fe₃O₄, lo cual no se consiguió por DRX.
- La presencia de la zeolita 5A como medio inicial durante la síntesis de la muestra D2 generó fases secundarias adicionales, como se pudo observar por DRX, Espectroscopía Raman y Espectroscopía IR.
- El comportamiento magnético de las muestras fue verificado in situ con un imán. La muestra D2 tiene una atracción magnética (del inglés pulling force) débil al acercar el imán de neodimio, presuntamente por la presencia de fases secundarias.
- La verificación de la funcionalización con zeolita 5A y la identificación de fases secundaria de 6LFh y β -FeOOH en la muestra D2 se realizó por Espectroscopía Raman y Espectroscopía IR mediante la identificación de sus modos vibracionales.
- Se evidenció la funcionalización con zeolita 5A en gran cantidad de la muestra D3 por DRX, Espectroscopía Raman y Espectroscopía IR.
- La funcionalización de nano- γ -Fe₂O₃ con zeolita 5A es más abundante si se agrega cuando las NPs ya precipitaron.
- La verificación de la funcionalización de las muestras D4 y D5 con CTAB se consiguió por Espectroscopía IR mediante la identificación de sus modos vibracionales característicos.

- Las muestras D4 y D5 fueron sintetizadas con una cantidad de precursores y solución alcalina igual a dos veces lo usado en la síntesis de D1 y con la misma cantidad de medio inicial (agua destilada), obteniéndose el doble de material resultante. Este resultado es favorable para futuros estudios de escalabilidad de síntesis.
- La funcionalización con CTAB en la muestra D5 también fue verificada por Espectroscopía Raman mediante la observación de un fortalecimiento de señal debido a la presencia del CTAB.
- Se observó la complementariedad de las técnicas DRX, Raman e IR para identificación de NPs de óxido de Fe funcionalizadas.

Apéndices

Apéndice A

Publicaciones

Ramos-Guivar, J. A., Flores-Cano, D. A. y Passamani, E. C. (2021). Differentiating nanomaghemite and nanomagnetite and discussing their importance in arsenic and lead removal from contaminated effluents: A critical review. *Nanomaterials*, 11(9), 2310. <https://doi.org/10.3390/nano11092310>.

Flores-Cano, D. A., Chino-Quispe, A. R., Rueda-Vellasmin, R., Ocampo-Anticona, J. A., González, J. C. y Ramos-Guivar, J. A. (2021). Fifty years of Rietveld refinement: Methodology and guidelines in superconductors and functional magnetic nanoadsorbents. *Revista de Investigación de Física*, 24(3), pp 39-48. <https://doi.org/10.15381/rif.v24i3.21028>.

Apéndice B

Asesorías especializadas y capacitaciones

1. Taller Formativo Especializado en Difracción de Rayos-X y Refinamiento Rietveld

Se revisaron los fundamentos de cristalografía, Difracción de Rayos-X y el método de Rietveld. Se instruyó en el uso del software FullProf Suite para refinamiento Rietveld, en la identificación de fases y extracción de modelo inicial con Match v.3, en la extracción de parámetros microestructurales y gráficos para análisis estructural con VESTA y GFourier.

2. Curso de Espectroscopía UV-Visible: Conceptos y Aplicaciones

Se revisaron los fundamentos de la espectroscopía UV-Visible, el uso del software OriginPro 9.0 y se realizó procesamiento de datos de Espectroscopía UV-Visible para determinar concentraciones de materiales bioquímicos y para hallar la brecha de banda (band gap) de materiales semiconductores.

3. Softwares ArcGIS y QGIS Aplicado al Medio Ambiente

Se revisaron conceptos de Sistemas de Información Geográficos y fundamentos de cartografía. Se expuso el funcionamiento de distintas herramientas de ArcGIS y QGIS. Se aplicó ArcGIS en la creación de diversos mapas con diseño, etiquetado y georreferenciación. Para ello, se utilizaron softwares como SASPlanet, Google Earth Pro y Microsoft Office Excel.

4. Delimitación y Codificación de Cuencas Hidrográficas con ArcGIS

Se revisaron conceptos fundamentales en hidrografía. Se aplicaron distintas herramientas de ArcGIS para codificar y delimitar cuencas hidrográficas. Se diseñaron mapas en dos y tres dimensiones con cuencas y subcuencas delimitadas.

EVENTO ACADÉMICO CIENTÍFICO
TALLER FORMATIVO ESPECIALIZADO EN DIFRACCIÓN DE RAYOS-X Y
REFINAMIENTO RIETVELD

Realizado del 15 de marzo al 02 de abril de 2021

CÓDIGO: 7FKX-21040113

CONTENIDO

- Propiedades de los rayos X
- Geometría de los cristales:
- Introducción a los Elementos de la Cristalografía
- Fundamentos de la Dirección e Intensidad de los rayos X difractados
- Métodos Experimentales de los rayos X
- Aplicaciones de los Métodos Experimentales.
- Fundamentos del Método de Rietveld
- Elucidación de Estructuras Cristalinas
- Elucidación de Estructuras Cristalinas
Prácticas en computadora
- Descripción y utilización del Programa Fullprof
- Ejemplo de Refinamiento de estructuras cristalinas
Prácticas en computadora
- Ejemplo de Refinamiento de estructuras cristalinas
Prácticas en computadora



REGISTRO N° 0171-2021-CERSEU-FCF

Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Centro de Responsabilidad Social y Extensión Universitaria

C E R S E U

CERTIFICADO

Otorgado a:

DIEGO ALBERTO FLORES CANO

Por su participación en calidad de PARTICIPANTE del Evento Académico Científico – TALLER FORMATIVO ESPECIALIZADO EN DIFRACCIÓN DE RAYOS-X Y REFINAMIENTO RIETVELD, realizado del 15 de marzo al 02 de abril de 2021, con una duración de 20 horas; Organizado por el Grupo de Investigación de Nanotecnología aplicada para Biorremediación Ambiental, Energía, Biomedicina y Agricultura (NANOTECH) de la Facultad de Ciencias Físicas-UNMSM; modalidad virtual.



Dr. Ángel Guillermo Bustamante Domínguez
Decano - FCF

Firmado digitalmente por
DIEGO ALBERTO FLORES CANO
Guillermo PAU 20140062002 us#
Motivo: Soy el autor del documento.
Fecha: 20.04.2021 22:58:57 -05:00



Lima, marzo 2021
Lic. Miguel Fidencio Saavedra Juan de Dios
Director del CERSEU-FCF

Firmado digitalmente por SAAVEDRA
JUAN DE DIOS Miguel Fidencio PAU
20140062002 us#
Motivo: Soy el autor del documento.
Fecha: 18.04.2021 18:54:30 -05:00



CURSO DE ESPECTROSCOPÍA UV-VISIBLE: CONCEPTOS Y APLICACIONES

realizado del 10 de Mayo al 23 de Junio de 2021

CÓDIGO DE REGISTRO: HVBU-21041613



REGISTRO N° 0331-2021-CERSEU-FCF

Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Centro de Responsabilidad Social y Extensión Universitaria

C E R S E U

C E R T I F I C A D O

Otorgado a:

DIEGO ALBERTO FLORES CANO

Por su participación en calidad de ASISTENTE al CURSO DE ESPECTROSCOPÍA UV-VISIBLE: CONCEPTOS Y APLICACIONES; realizado del 10 de Mayo al 23 de Junio del 2021 con una duración de 40 horas, Organizado por el Grupo de Investigación de Nanotecnología aplicada para Biorremediación Ambiental, Energía, Biomedicina y Agricultura (NANOTECH) de la Facultad de Ciencias Físicas-UNMSM; modalidad virtual.

Lima, julio 21 del 2021.

 Firmado digitalmente por
GUILLERMO BUSTAMANTE DOMÍNGUEZ Angel
Guillermo FAU 20140002352.pdf
Fecha: 23.07.2021 10:52:34 -05:00

Dr. Angel Guillermo Bustamante Domínguez
Decano - FCF

 Firmado digitalmente por SAAVEDRA
JUAN DE DIOS Miguel FIDENCIO FAU
20140002352.pdf
Fecha: 23.07.2021 18:40:56 -05:00

Lic. Miguel Fidencio Saavedra Juan de Dios
Director del CERSEU- FCF



Otorga este certificado a:

Flores Cano Diego Alberto

Por haber culminado y aprobado el CURSO:

Softwares ArcGIS y QGIS aplicado al medio ambiente

El cual fue desarrollado desde el 12 Julio al 27 de Agosto del 2021.
Haciendo un total de 64 HORAS ACADÉMICAS, equivalentes a 4 créditos.
Cumpliendo con los requisitos académicos exigidos
y haber superado con éxito las actividades.

SEPTIEMBRE DEL 2021

Rupay Yauri Ronald Rogelio
GERENTE GENERAL



Pariona Quispe Kathy Katherine
DIRECTOR ACADÉMICO



CONTENIDO DEL CURSO

Introducción a los SIG (Sistemas de Información Geográfica).
Entorno y aplicaciones de ArcGIS y QGIS.
Entrada y visualización de datos en ArcGIS y QGIS.
Sistemas de Referencia.
Creación, georeferenciación y edición de datos en ArcGIS y QGIS.
Tablas de atributos en ArcGIS y QGIS.
Simbología en ArcGIS y QGIS.
Etiquetado en ArcGIS y QGIS.
Google Earth, CAD, ArcGIS y QGIS.
Diseño y presentación de mapas en ArcGIS y QGIS.
Reforzamiento en ArcGIS.
Reforzamiento en QGIS.
Gestión Ambiental.
Uso de datos raster y vectorial aplicado a la minería en ArcGIS.
Tratamiento de imágenes satelitales en ArcGIS.
Cartografía base y temática.
Gestión de residuos sólidos en y análisis multicriterio ArcGIS.
Incendios forestales en ArcGIS.
Model Builder ArcGIS.



CHG-C381



Otorga este certificado a:

Diego Alberto Flores Cano

Por haber participado del Curso - Taller:

**Delimitación y Codificación
de Cuencas Hidrográficas con ArcGIS**

El cual fue desarrollado en el mes de:

Agosto del 2021

Haciendo un total de,

16 HORAS ACADÉMICAS

Cumpliendo con los requisitos académicos exigidos
y haber superado con éxito las actividades requeridas.

SEPTIEMBRE DEL 2021

Rupay Yauri Ronald Rogelio
GERENTE GENERAL
HELP GROUP SAC/HELPGIS
RUC: 20602921051



Pariona Quispe Kathy Katherine
DIRECTOR ACADÉMICO
HELP GROUP SAC/HELPGIS
RUC: 20602921051



CONTENIDO DEL CURSO

- SESIÓN 1: Cuencas Hidrográficas y GIS.**
- Conceptos de Cuencas Hidrográficas.
 - Fundamentos de Sistemas de Información Geográfica.
 - Modelos de elevación digital.
- SESIÓN 2: Herramientas Hidrology.**
- Corrección de Sumideros.
 - Cálculo del mapa de Direcciones.
 - Cálculo del mapa de Flujo de Acumulación.
 - Creación de una red hidrológica.
 - Cálculo de Cuencas Tributarias.
- SESIÓN 3: Codificación de Cuencas.**
- Metodología Pfafstetter.
 - Identificación de Subcuencas e Intercuencas.
 - Codificación de Cuencas.
 - Diseño del Mapa de Cuencas.



TVSIG-C102

Apéndice C

Presentación en eventos científicos

Se divulgó parte de esta investigación en el evento científico internacional: IV Simposio de Ciencia para el Desarrollo Sostenible. Se resaltó la importancia de los materiales presentados para la remediación ambiental enfocada en remoción de metales pesados usando nanotecnología.



Otorga el presente certificado a

Diego Alberto Flores Cano

por su participación en calidad de expositor, en modalidad **PONENCIA ORAL**, del proyecto

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE NANOADSORBENTES MAGNÉTICOS FUNCIONALIZADOS CON POTENCIAL USO EN REMOCIÓN DE METALES PESADOS EN CUERPOS DE AGUA. *Diego Alberto Flores Cano, Edson Caetano Passamani & Juan Adrián Ramos Guívar.*

Efectuado del 18 al 21 de Octubre del 2022

Rosa Monge Monge

Rectora
Universidad Latina de Costa Rica

Ana Eugenia Robles Herrera

Directora Escuela de Ciencias Biológicas
Universidad Latina de Costa Rica

Christian Hibalzo García

Director de proyectos
Cooperativa SulaBatsú R.L.



Bibliografía

Abbasi Kajani, A., Haghjooy Javanmard, S., Asadnia, M. y Razmjou, A. (2021). Recent advances in nanomaterials development for nanomedicine and cancer. *ACS Applied Bio Materials*, 4(8), 5908-5925. <https://doi.org/10.1021/acsabm.1c00591>.

Abdel-Mageed, H. M., Abuelezz, N. Z., Radwan, R. y Mohamed, S. A. (2021). Nanoparticles in nanomedicine: A comprehensive updated review on current status, challenges and emerging opportunities. *Journal of Microencapsulation*, 38(6), 414-436. <https://doi.org/10.1080/02652048.2021.1942275>.

Abraham, A. G., Manikandan, A., Manikandan, E., Vadivel, S., Jaganathan, S. K., Baykal, A. y Renganathan, P. S. (2018). Enhanced magneto-optical and photo-catalytic properties of transition metal cobalt (Co^{2+} ions) doped spinel MgFe_2O_4 ferrite nanocomposites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 452, 380-388. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.01.001>.

Ahmad, W. R. W., Mamat, M. H., Zoolfakar, A. S., Khusaimi, Z. y Rusop, M. (2016). A review on hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ focusing on nanostructures, synthesis methods and applications. *2016 IEEE Student Conference on Research and Development (SCORED)*, 1-6. <http://dx.doi.org/10.1109/SCORED.2016.7810090>.

Ali, A., Zafar, H., Zia, M., ul Haq, I., Phull, A. R., Ali, J. S. y Hussain, A. (2016). Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles. *Nanotechnology, Science and Applications*, 9, 49-67. <https://doi.org/10.2147/NSA.S99986>.

Ali, A., Shah, T., Ullah, R., Zhou, P., Guo, M., Ovais, M., Tan, Z. y Rui, Y. (2021). Review on recent progress in magnetic nanoparticles: Synthesis, characterization, and diverse applications. *Frontiers in Chemistry*, 9, 629054. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.629054>.

Anderson, M. S. (2017). Interacting magnetic nanosystems: An experimental study of superspin glasses (PhD dissertation). Retrieved from <http://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:uu:diva-319717>.

Aragaw, T. A., Bogale, F. M. y Aragaw, B. A. (2021). Iron-based nanoparticles in wastewater treatment: A review on synthesis methods, applications, and removal mechanisms. *Journal of Saudi Chemical Society*, 25(8), 101280. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2021.101280>.

Asuha, S., Zhao, Y. M., Zhao, S. y Deligeer, W. (2012). Synthesis of mesoporous maghemite with high surface area and its adsorptive properties. *Solid State Sciences*, 14(7), 833-839. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2012.04.011>.

Beć, K. B. y Huck, C. W. (2019). Advances in near-infrared spectroscopy and related computational methods. *Molecules*, 24(23), 4370. <https://doi.org/10.3390/molecules24234370>.

Bee, A., Massart, R. y Neveu, S. (1995). Synthesis of very fine maghemite particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 149(1-2), 6-9. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(95\)00317-7](https://doi.org/10.1016/0304-8853(95)00317-7).

Celis, J. A., Mejía, O. F. O., Cabral-Prieto, A., García-Sosa, I., Derat-Escudero, R., Saitovitch, E. M. B. y Camarena, M. A. (2017). Synthesis and characterization of nanometric

magnetite coated by oleic acid and the surfactant CTAB. *Hyperfine Interactions*, 238, 43. <https://doi.org/10.1007/s10751-017-1414-x>.

Chaneac, C., Duchateau, A. y Abou-Hassan, A. (2016). Synthetic formation of iron oxides. En D. Faivre (Ed.), *Iron oxides: From nature to applications* (pp. 225-242). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. <https://doi.org/10.1002/9783527691395.ch10>.

Chernyshova, I. V., Hochella, Jr., M. F. y Madden, A. S. (2007). Size-dependent structural transformations of hematite nanoparticles. 1. Phase Transitions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(14), 1736-1750. <https://doi.org/10.1039/B618790K>.

Chowdhury, S. R., Yanful, E. K. y Pratt, A. R. (2012). Chemical states in XPS and Raman analysis during removal of Cr(VI) from contaminated water by mixed maghemite-magnetite nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 235-236, 246-256. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.054>.

Colombo, C., Palumbo, G., Di Iorio, E., Song, X., Jiang, Z., Liu, Q. y Angelico, R. (2015). Influence of hydrothermal synthesis conditions on size, morphology and colloidal properties of Hematite nanoparticles. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 2, 19-27. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2015.07.004>.

Cui, J., Jin, Q., Li, Y. y Li, F. (2019). The oxidation and removal of As(III) from soil using novel magnetic nanocomposite derived from biomass waste. *Environmental Science: Nano*, 6, 478-488. <https://doi.org/10.1039/C8EN01257A>.

Cvejjic, Z., Rakic, S., Kremenovic, A., Antic, B., Jovalekic, C. y Colomban, P. (2006). Nanosize ferrites obtained by ball milling: Crystal structure, cation distribution, size-strain analysis and Raman investigations. *Solid State Sciences*, 8(8), 908-915. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2006.02.041>.

Davies, T. (1998). The history of near infrared spectroscopic analysis: Past, present and future – “From sleeping technique to the morning star of spectroscopy”. *Analisis*, 26, 17-19. <https://doi.org/10.1051/analisis:199826040017>.

De Faria, D. L. A., Silva, S. V. y de Oliveira, M. T. (1997). Raman Microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *Journal of Raman Spectroscopy*, 28, 873-878. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199711\)28:11%3C873::AID-JRS177%3E3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199711)28:11%3C873::AID-JRS177%3E3.0.CO;2-B).

Dendramis, A. L., Schwinn, E. W. y Sperline, R. P. (1983). A surface-enhanced Raman scattering study of CTAB adsorption on copper. *Surface Science*, 134(3), 675-688. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(83\)90065-1](https://doi.org/10.1016/0039-6028(83)90065-1).

Di Iorio, E., Colombo, C., Cheng, Z., Capitani, G., Mele, D., Ventruti, G. y Angelico, R. (2019). Characterization of magnetite nanoparticles synthesized from Fe(II)/nitrate solutions for arsenic removal from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(2), 102986. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102986>.

Dissanayake, D. M. S. N., Mantilaka, M. M. M. G. P. G., Palihawadana, T. C., Chandrakumara, G. T. D., De Silva, R. T., Pitawala, H. M. T. G. A., Nalin de Silva, K. M. y Amaratunga, G. A. J. (2019). Facile and low-cost synthesis of pure hematite (α -Fe₂O₃)

nanoparticles from naturally occurring laterites and their superior adsorption capacity towards acid-dyes. *RSC Advances*, 9(37), 21249-21257. <https://doi.org/10.1039/C9RA03756J>.

Durham, J. L., Takeuchi, E. S., Marschilok, A. C. y Takeuchi, K. J. (2015). Nanocrystalline iron oxides prepared via co-precipitation for lithium battery cathode applications. *ECS Transactions*, 66(9), 111-120. <https://doi.org/10.1149/06609.0111ecst>.

Dutta, A. (2017). Fourier transform infrared spectroscopy. En S. Thomas, R. Thomas, A. K. Zachariah, R. K. Mishra (Ed.), *Spectroscopic methods for nanomaterials characterization* (pp. 73-93). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46140-5.00004-2>.

El Mendili, Y., Bardeau, J. -F., Randrianantoandro, N., Grasset, F. y Greneche, J. -M. (2012). Insights into the mechanism related to the phase transition from γ -Fe₂O₃ to α -Fe₂O₃ nanoparticles induced by thermal treatment and laser irradiation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(44), 23785-23792. <https://doi.org/10.1021/jp308418x>.

El Mendili, Y., Grasset, F., Randrianantoandro, N., Nerambourg, N., Greneche, J. -M. y Bardeau, J. -F. (2015). Improvement of Thermal Stability of Maghemite Nanoparticles Coated with Oleic Acid and Oleylamine Molecules: Investigations under Laser Irradiation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(19), 10662-10668. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b00819>.

Elfeky, S. A., Mahmoud, S. E. y Youssef, A. F. (2017). Applications of CTAB modified magnetic nanoparticles for removal of chromium (VI) from contaminated water. *Journal of Advanced Research*, 8(4), 435-443. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2017.06.002>.

Malvern Panalytical Ltd. (s. f.). *Empyrean*. <https://www.malvernpanalytical.com/es/products/product-range/empyrean-range/empyrean>.

Eshetu, G. G., Zhang, H., Judez, X., Adenusi, H., Armand, M., Passerini, S. y Figgemeier, E. (2021). Production of high-energy Li-ion batteries comprising silicon-containing anodes and insertion-type cathodes. *Nature Communications*, 12, 5459. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25334-8>.

Faivre, D. (2016). *Iron oxides: From nature to applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. <https://doi.org/10.1002/9783527691395>.

Flores-Cano, D. A., Chino-Quispe, A. R., Rueda-Vellasmin, R., Ocampo-Anticona, J. A., González, J. C. y Ramos-Guivar, J. A. (2021). Fifty years of Rietveld refinement: Methodology and guidelines in superconductors and functional magnetic nanoadsorbents. *Revista de Investigación de Física*, 24(3), pp 39-48. <https://doi.org/10.15381/rif.v24i3.21028>.

Flores-Cano, D. A., Checca-Huaman, N. -R., Castro-Merino, I. -L., Pinotti, C. N., Passamani, E. C., Litterst, F. J. y Ramos-Guivar, J. A. (2022). Progress toward room-temperature synthesis and functionalization of iron-oxide nanoparticles. *International Journal of Molecular Sciences*, 23(15), 8279. <https://doi.org/10.3390/ijms23158279>.

Fu, X., Jia, L., Wang, A., Cao, H., Ling, Z., Liu, C., Shi, E., Wu, Z., Li, B., Zhang, J. (2020). Thermal stability of akageneite and its desiccation process under conditions relevant to Mars. *Icarus*, 336, 113435. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2019.113435>.

Gnanaprakash, G., Mahadevan, S., Jayakumar, T., Kalyanasundaram, P., Philip, J. y Raj, B. (2007). Effect of initial pH and temperature of iron salt solutions on formation of magnetite

nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 103, 168-175. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.02.011>.

Goebbert, D. J., Garand, E., Wende, T., Bergmann, R., Meijer, G., Asmis, K. R. y Neumark, D. M. (2009). Infrared spectroscopy of the microhydrated nitrate ions $\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_{1-6}$. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(26), 7584-7592. <https://doi.org/10.1021/jp9017103>.

Gubin, S.P. (2009). Introduction. En S. P. Gubin (Ed.), *Magnetic nanoparticles* (pp. 1-23). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Guivar, J. A. R., Bustamante, A., Gonzalez, J. C., Sanches, E. A., Morales, M. A., Raez, J. M., López-Muñoz, M. -J. y Arencibia, A. (2018). Adsorption of arsenite and arsenate on binary and ternary magnetic nanocomposites with high iron oxide content. *Applied Surface Science*, 454, 87-100. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.248>.

Guivar, J. A. R., Morales, M. A. y Litterst, F. J. (2016). Suppression of exchange bias effect in maghemite nanoparticles functionalized with H_2Y . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 420, 324-335. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.07.026>.

Guivar, J. A. R., Sadrollahi, E., Menzel, D., Fernandes, E. G. R., López, E. O., Torres, M. M., Arsuaga, J. M., Arencibia, A. y Litterst, F. J. (2017). Magnetic, structural and surface properties of functionalized maghemite nanoparticles for copper and lead adsorption. *RSC Advances*, 7, 28763. <https://doi.org/10.1039/C7RA02750H>.

Guivar, J. A. R., Sanches, E. A., Magon, C. J. y Fernandes, E. G. R. (2015). Preparation and characterization of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)-stabilized Fe_3O_4 nanoparticles for electrochemistry detection of citrid acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 755, 158-166. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.07.036>.

Guo, C., Hu, Y., Qian, H., Ning, J. y Xu, S. (2011). Magnetite (Fe_3O_4) tetrakaidecahedral microcrystals: Synthesis, characterization, and micro-Raman study. *Materials Characterization*, 62(1), 148-151. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2010.10.016>.

Gupta, K., Joshi, P., Gusain, R. y Khatri, O. P. (2021). Recent advances in adsorptive removal of heavy metal and metalloid ions by metal oxide-based nanomaterials. *Coordination Chemistry Reviews*, 445, 214100. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214100>.

Gutierrez, A., Dziubla, T. y Hilt, J. (2017). Recent advances on iron oxide magnetic nanoparticles as sorbents of organic pollutants in water and wastewater treatment. *Reviews on Environmental Health*, 32(1-2), 111-117. <https://doi.org/10.1515/reveh-2016-0063>.

Gütlich, P., Bill, E. y Trautwein, A. X. (2011). *Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry*. Springer, Berlín, Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-88428-6>.

Hanesch, M. (2009). Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. *Geophysical Journal International*, 177(3), 941-948. <https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.2009.04122.x>.

Hasegawa, T. (2017). *Quantitative infrared spectroscopy for understanding of a condensed matter*. Springer, Japan, KK. <https://doi.org/10.1007/978-4-431-56493-5>.

He, B. B. (2018). *Two dimensional X-ray diffraction*. (2^a ed.). Hoboken, NJ: John Wiley & Sons. pp 1-2. <https://doi.org/10.1002/9781119356080>.

Hernández-Flores, H., Pariona, N., Herrera-Trejo, M., Hdz-García, H. M., Mtz-Enriquez, A. I. (2018). Concrete/maghemite nanocomposites as novel adsorbents for arsenic removal. *Journal of Molecular Structure*, 1171, 9-16. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.05.078>.

Jagliello, K., Chomicz, B., Avramopoulos, A., Gajewics, A., Mikolajczyk, A., Bonifassi, P., Papadopoulos, M. G., Leszczynski, J. y Puzyn, T. (2016). Size-dependent electronic properties of nanomaterials: How this novel class of nanodescriptors supposed to be calculated? *Structural Chemistry*, 28, 635-643. <https://doi.org/10.1007/s11224-016-0838-2>.

Jubb, A. M. y Allen, H. C. (2010). Vibrational spectroscopic characterization of hematite, maghemite and magnetite thin films produced by vapor deposition. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2(10), 2804-2812. <https://doi.org/10.1021/am1004943>.

Khan, I., Saeed, K. y Khan, I. (2019). Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(7), 908-931. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>.

Khan, S., Naushad, M., Al-Gheethi, A. y Iqbal, J. (2021). Engineered nanoparticles for removal of pollutants from wastewater: Current status and future prospects of nanotechnology for remediation strategies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 106160. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106160>.

Khoshnevisan, K., Barkhi, M., Zare, D., Davoodi, D. y Tabatabael, M. (2012). Preparation and characterization of CTAB-coated Fe₃O₄ nanoparticles. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 42(5), 644-648. <https://doi.org/10.1080/15533174.2011.614997>.

Knops-Gerrits, P. -P., De Vos, D. E., Feijen, E. J. P. y Jacobs, P. A. (1997). Raman spectroscopy on zeolites. *Microporous Materials*, 8(1-2), 3-17. [https://doi.org/10.1016/S0927-6513\(96\)00088-0](https://doi.org/10.1016/S0927-6513(96)00088-0).

Khomutov, G. B. y Koksharov, Y. A. (2009). Organized ensembles of magnetic nanoparticles: Preparation, structure, and properties. En S. P. Gubin (Ed.), *Magnetic nanoparticles* (pp. 117-195). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. <https://doi.org/10.1002/9783527627561.ch5>.

Kubániová, D., Kubíčková, L., Kmječ, T., Závěta, K., Nižňanský, D., Brázda, P., Klementová, M. y Kohout, J. (2019). Hematite: Morin temperature of nanoparticles with different size. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 475, 611-619. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.11.126>.

Leonel, A. G., Mansur, A. A. P. y Mansur, H. S. (2021). Advanced functional nanostructures based on magnetic iron oxide nanomaterials for water remediation: A review. *Water Research*, 190, 116693. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116693>.

Li, J. -J., An, H. -Q., Zhu, J. y Zhao, J. -W. (2015). Improve the surface enhanced Raman scattering of gold nanorods decorated graphene oxide: The effect of CTAB on the electronic transition. *Applied Surface Science*, 347, 856-860. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.194>.

Li, Y. -S., Church, J. S. y Woodhead, A. L. (2012). Infrared and Raman spectroscopic studies on iron oxide magnetic nano-particles and their surface modifications. *Journal of Magnetic and Magnetic Materials*, 324(8), 1543-1550. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.11.065>.

Li, Z. -F., Gao, Y., Cao, G. -M. y Liu, Z. -Y. (2019). High-efficiency reduction behavior for the oxide scale formed on hot-rolled steel in a mixed atmosphere of hydrogen and argon. *Journal of Materials Science*, 55(4), 1826-1839. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-04027-0>.

Liu, P. -F., Wang, C., Wang, Y., Li, Y., Zhang, B., Zheng, L. -R., Jiang, Z., Zhao, H. y Yang, H. -G. (2021). Grey hematite photoanodes decrease the onset potential in photoelectrochemical water oxidation. *Science Bulletin*, 66(10), 1013-1021. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2021.02.016>.

Long, D. A. (2002). *The Raman Effect: A unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules*. John Wiley & Sons, England, <https://doi.org/10.1002/0470845767>.

Lu, H., Jin, M., Ma, Q., Yan, Z., Liu, Z., Wang, X., Akinoglu, E. M., van den Berg, A., Zhou, G. y Shui, L. (2019). Ag nano-assemblies on Si surface via CTAB-assisted galvanic reaction for sensitive and reliable Surface-Enhanced Raman Scattering detection. *Sensors and Actuators: B. Chemical*, 304, 127224. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127224>.

Materón, E. M., Miyazaki, C. M., Carr, O., Joshi, N., Picciani, P. H. S., Dalmaschio, C. J., Davis, F. y Shimizu, F. M. (2021). Magnetic nanoparticles in biomedical applications: A review. *Applied Surface Science Advances*, 6, 100163. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100163>.

Mathioudakis, G. N., Soto, A., Anastasiadis, S. H. y Voyiatzis, G. A. (2021). Surface enhanced Raman scattering of brilliant green: Packing density and stabilizing effect of the cationic surfactant CTAB on the “hotspot” spacing. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 610, 125912. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125912>.

Mazzetti, L. y Thistlethwaite, P. J. (2002). Raman spectra and thermal transformations of ferrihydrite and schwertmannite. *Journal of Raman Spectroscopy*, 33, 104-111. <https://doi.org/10.1002/jrs.830>.

Menard, M. C., Marschilok, A. C., Takeuchi, K. J. y Takeuchi, E. S. (2013). Variation in the iron oxidation states of magnetite nanocrystals as a function of crystallite size: The impact on electrochemical capacity. *Electrochimica Acta*, 94, 320-326. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.02.012>.

Mensah, M. B., Lewis, D. J., Boadi, N. O. y Awudza, J. A. M. (2021). Heavy metal pollution and the role of inorganic nanomaterials in environmental remediation. *Royal Society Open Science*, 8(10), 201485. <https://doi.org/10.1098/rsos.201485>.

Mizuno, S. y Yao, H. (2021). On the electronic transitions of α -Fe₂O₃ hematite nanoparticles with different size and morphology: Analysis by simultaneous deconvolution of UV- vis absorption and MCD spectra. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 517, 167389. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167389>.

- Mohapatra, M. y Anand, S. (2010). Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides—A review. *International Journal of Engineering, Science and Technology*, 2(8), 127-146. <https://doi.org/10.4314/ijest.v2i8.63846>.
- Mohapatra, M., Mohapatra, L., Anand, S. y Mishra, B. K. (2010). One-pot synthesis of high surface area nano-akaganeite powder and its cation sorption behavior. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 55, 1486-1491. <https://doi.org/10.1021/je9005932>.
- Navarathna, C. M., Karunanayake, A. G., Gunatilake, S. R., Pittman Jr., C. U., Perez, F., Mohan, D. y Mlsna, T. (2019). Removal of Arsenic(III) from water using magnetite precipitated onto Douglas fir biochar. *Journal of Environmental Management*, 250, 109429. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109429>.
- Ngoi, K. H., Wong, J. C., Chiu, W. S., Chia, C. H., Jin, K. S., Kim, H. -J., Kim, H. -C. y Ree, M. (2021). Morphological structure details, size distributions and magnetic properties of iron oxide nanoparticles. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 95, 37-50. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.11.027>.
- Nguyen, M. D., Tran, H. -V., Xu, S. y Lee, T. R. (2021). Fe₃O₄ nanoparticles: Structures, synthesis, magnetic properties, surface functionalization, and emerging applications. *Applied Sciences*, 11(23), 11301. <https://doi.org/10.3390/app112311301>.
- Niculescu, A. -G., Chircov, C. y Grumezescu, A. M. (2021). Magnetite nanoparticles: Synthesis methods – A comparative review. *Methods*. <https://doi.org/10.1016/j.ymeth.2021.04.018>.
- Pizarro, C., Escudey, M., Bravo, C., Gacitua, M. y Pavez, L. (2021). Sulfate kinetics and adsorption studies on a zeolite/polyammonium cation composite for environmental remediation. *Minerals*, 11(2), 180. <https://doi.org/10.3390/min11020180>.
- Pizarro, C., Rubio, M. A., Escudey, M., Albornoz, M. F., Muñoz, D., Denardin, J. y Fabris, J. D. (2015). Nanomagnetite-zeolite composites in the removal of arsenate from aqueous systems. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 26(9), 1887-1896. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150166>.
- Popescu, R. C., Andronescu, E. y Vasile, B. S. (2019). Recent advances in magnetite nanoparticle functionalization for nanomedicine. *Nanomaterials*, 9(12), 1791. <https://doi.org/10.3390/nano9121791>.
- Predoi, D., Iconaru, S. L. y Predoi, M. V. (2020). Removal and oxidation of As(III) from water using iron oxide coated CTAB as adsorbent. *Polymers*, 12(8), 1687. <https://doi.org/10.3390/polym12081687>.
- Ramos-Guivar, J. A., Flores-Cano, D. A. y Passamani, E. C. (2021). Differentiating nanomagnetite and nanomagnetite and discussing their importance in arsenic and lead removal from contaminated effluents: A critical review. *Nanomaterials*, 11(9), 2310. <https://doi.org/10.3390/nano11092310>.
- Ramos-Guivar, J. A., Gonzalez-Gonzalez, J. C., Litterst, F. J. y Passamani, E. C. (2021). Rietveld refinement, μ -Raman, X-ray photoelectron, and Mössbauer studies of metal oxide-

nanoparticles growth on multiwall carbon nanotubes and graphene oxide. *Crystal Growth & Design*, 21(4), 2128–2141. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c01551>.

Ramos-Guivar, J. A., Passamani, E. C. y Litterst, J. (2021). Superspinglass state in functionalized zeolite 5A-maghemite nanoparticles. *AIP Advances*, 11(3), 035223. <https://doi.org/10.1063/5.0038545>.

Ramos-Guivar, J. A., Taïpe, K., Schettino, M. A., Jr., Silva, E., Morales, M. A., Passamani, E. C. y Litterst, F. J. (2020). Improved Removal Capacity and Equilibrium Time of Maghemite Nanoparticles Growth in Zeolite Type 5A for Pb(II) Adsorption. *Nanomaterials*, 10, 1668. <https://doi.org/10.3390/nano10091668>.

Robinson, M. R., Abdelmoula, M., Mallet, M. y Coustel, R. (2019). Starch functionalized magnetite nanoparticles: New insight into the structural and magnetic properties. *Journal of Solid State Chemistry*, 277, 587-593. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.06.033>.

Robinson, M. R., Coustel, R., Abdelmoula, M. y Maller, M. (2020). As(V) and As(III) sequestration by starch functionalized magnetite nanoparticles: influence of the synthesis route onto the trapping efficiency. *Science and Technology of Advanced Materials*, 21(1), 524-539. <https://doi.org/10.1080%2F14686996.2020.1782714>.

Roque-Malherbe, R. (2000). Complementary approach to the volume filling theory of adsorption in zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 41(1-3), 227-240. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(00\)00296-1](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(00)00296-1).

Rubim, J. C., Sousa, M. H., Silva, J. C. O. y Tourinho, F. A. (2001). Raman spectroscopy as a powerful technique in the characterization of ferrofluids. *Brazilian Journal of Physics*, 31(3). <https://doi.org/10.1590/S0103-97332001000300010>.

Russell, J. D. (1979). Infrared spectroscopy of ferrihydrite: evidence for the presence of structural hydroxyl groups. *Clay minerals*, 14(2), 109-114. <https://doi.org/10.1180/claymin.1979.014.2.03>.

Samrot, A. V., Sahithya, C. S., Selvarani, A. J., Purayil, S. K. y Ponnaiah, P. (2021). A review on synthesis, characterization and potential biological applications of superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 4, 100042. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2020.100042>.

Sartoratto, P. P. C., Caiado, K. L., Pedroza, R. C., da Silva, S. W. y Morais, P. C. (2007). The thermal stability of maghemite-silica nanocomposites: An investigation using X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Journal of Alloys and Compounds*, 434-435, 650-654. <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.jallcom.2006.08.208>.

Schwertmann, U. y Cornell, R. M. (2000). *Iron oxides in the laboratory*. (2ª ed.). WILEY-VCH Verlag GmbH. <https://doi.org/10.1002/9783527613229>.

Shahidi, S. (2019). Magnetic nanoparticles application in the textile industry – A review. *Journal of Industrial Textiles*, 50(7), 970-989. <https://doi.org/10.1177%2F1528083719851852>.

Shebanova, O. N. y Lazor, P. (2003). Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe₂O₄): A new assignment for the vibrational spectrum. *Journal of Solid State Chemistry*, 174(2), 424-430. [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(03\)00294-9](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00294-9).

Shokrollahi, H. (2017). A review of the magnetic properties, synthesis methods and applications of maghemite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 426, 74-81. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.11.033>.

Singh, M., Goyal, M. y Devlal, K. (2018). Size and shape effects on the band gap of semiconductor compound nanomaterials. *Journal of Taibah University for Science*, 12(4), 470-475. <https://doi.org/10.1080/16583655.2018.1473946>.

Sklute, E. C., Kashyap S., Dyar, M. D., Holden, J. F., Tague, T., Wang, P. y Jaret, S. J. (2017). Spectral and morphological characteristics of synthetic nanophase iron (oxyhydr)oxides. *Physics and Chemistry of Minerals*, 45, 1-26. <https://doi.org/10.1007/s00269-017-0897-y>.

Slavov, L., Abrashev, M. V., Merodiiska, T., Gelev, Ch., Vandenberghe, R. E., Markova-Deneva, I. y Nedkov, I. (2010). Raman spectroscopy investigation of magnetite nanoparticles in ferrofluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322(14), 1904-1911. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.01.005>.

Soler, M. A. G., Alcantara, G. B., Soares, F. Q., Viali, W. R., Sartoratto, P. P. C., Fernandez, J. R. L., da Silva, S. W., Garg, V. K., Oliveira, A. C. y Morais, P. C. (2007). Study of molecular surface coating on the stability of maghemite nanoparticles. *Surf. Sci.*, 601(18), 3921-3925. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2007.04.029>.

Song, K., Kim, W., Suh, C.-U., Shin, D., Ko, K.-S. y Ha, K. (2013). Magnetic iron oxide nanoparticles prepared by electrical wire explosion for arsenic removal. *Powder Technology*, 246, 572-574. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.06.023>.

Spanos, A., Athanasiou, K., Ioannou, A., Fotopoulos, V. y Krasia-Christoforou, T. (2021). Functionalized magnetic nanomaterials in agricultural applications. *Nanomaterials*, 11(11), 3106. <https://doi.org/10.3390/nano11113106>.

Supattarasakda, K., Petcharoen, K., Permpool, T., Sirivat, A. y Lerdwijitjarud, W. (2013). Control of hematite nanoparticle size and shape by the chemical precipitation method. *Powder Technology*, 249, 353-359. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.08.042>.

Testa-Anta, M., Ramos-Docampo, M. A., Comesaña-Hermo, M., Rivas-Murias, B. y Salgueiriño, V. (2019). Raman spectroscopy to unravel the magnetic properties of iron oxide nanocrystals for biorelated applications. *Nanoscale Advances*, 1, 2086-2103. <https://doi.org/10.1039/c9na00064j>.

Thiruppathi, R., Mishra, S., Ganapathy, M., Padmanabhan, P. y Gulyás, B. (2016). Nanoparticle functionalization and its potentials for molecular imaging. *Advanced Science*, 4(3), 1600279. <https://doi.org/10.1002/advs.201600279>.

Thünemann, A. F., Schütt, D., Kaufner, L., Pison, U. y Möhwald, H. (2006). Maghemite nanoparticles protectively coated with Poly(ethylene imine) and Poly(ethylene oxide)-block-poly(glutamic acid). *Langmuir*, 22(5), 2351-2357. <https://doi.org/10.1021/la052990d>.

Torasso, N., Vergara-Rubio, A., Rivas-Rojas, P., Huck-Iriart, C., Larrañaga, A., Fernández-Cirelli, A., Cerveny, S. y Goyanes, S. (2021). Enhancing arsenic adsorption via excellent dispersion of iron oxide nanoparticles inside poly(vinyl alcohol) nanofibers. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104664. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104664>.

Tsai, Y. -L., Huang, E., Li, Y. -H., Hung, H. -T., Jiang, J. -H., Liu, T. -C., Fang, J. -N. y Chen, H. -F. (2021). Raman spectroscopic characteristics of zeolite group minerals. *Minerals*, 11(2), 167. <https://doi.org/10.3390/min11020167>.

Vach, P. (2016). Actuation of iron oxide-based nanostructures by external magnetic fields. En D. Faivre (Ed.), *Iron oxides: From nature to applications* (pp. 523-544). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. <https://doi.org/10.1002/9783527691395.ch20>.

Vandenabeele, P. (2013). *Practical Raman Spectroscopy: An introduction*. John Wiley & Sons Ltd.

Vereda, F. (2016). Introduction to standard spectroscopic methods: XRD, IR/Raman, and Mossbauer. En D. Faivre (Ed.), *Iron oxides: From nature to applications* (pp. 293-324). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. <https://doi.org/10.1002/9783527691395.ch13>.

Wu, W., He, Q. y Jiang, C. (2008). Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis and surface functionalization strategies. *Nanoscale Research Letters*, 3, 397-415. <https://doi.org/10.1007/s11671-008-9174-9>.

Wu, X., Zhang, K., Chen, W. y Zhang, H. (2018). Ferric chloride modified zeolite in wastewater on Cr(VI) adsorption characteristics. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 128(1), 012142. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/128/1/012142>.

Xu, S., Habib, A. H., Gee, S. H., Hong, Y. K. y McHenry, M. E. (2015). Spin orientation, structure, morphology, and magnetic properties of hematite nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 117, 17A315. <https://doi.org/10.1063/1.4914059>.

Yeo, J., Lee, D. y Pang, Y. (2021). Surface adsorption of hydroxyanthraquinones on CTAB-modified gold nanosurfaces. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 251, 119408. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.119408>.

Yu, X., Tong, S., Ge, M., Zuo, J., Cao, C. y Song, W. (2013). One-step synthesis of magnetic composites of cellulose@iron oxide nanoparticles for arsenic removal. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(3), 959-965. <https://doi.org/10.1039/C2TA00315E>.

Zhang, D., Wang, S., Wang, Y., Gomez, M. A., Duan, Y. y Jia, Y. (2018). The transformation of two-line ferrihydrite into crystalline products: Effect of pH, and media (sulfate versus nitrate). *ACS Earth and Space Chemistry*, 2(6), 577-587. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.8b00001>.

Zhang, Z., Ouyang, Y., Cheng, Y., Chen, J., Li, N. y Zhang, G. (2020). Size-dependent phononic thermal transport in low-dimensional nanomaterials. *Physics Reports*, 860, 1-26. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2020.03.001>.