



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE BAJA CALIFORNIA**

**FACULTAD DE INGENIERÍA,
ARQUITECTURA Y DISEÑO**



**SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE FERRITA DE
MANGANESO RECUBIERTAS CON ZnO PARA LA DEGRADACIÓN
FOTOCATALÍTICA DEL COLORANTE ROJO AMARANTO**

TESIS

**PARA CUBRIR LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA OBTENER EL GRADO DE
INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA**

PRESENTA:

DANIEL ORMART CEPEDA

DIRECTOR DE TESIS:

DR. JAVIER ALONSO LÓPEZ MEDINA

CODIRECTORA DE TESIS:

DRA. EUNICE VARGAS VIVEROS

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA. JUNIO DE 2023

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE FERRITA DE MANGANESO
RECUBIERTAS CON ZnO PARA LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL
COLORANTE ROJO AMARANTO

TESIS

PARA CUBRIR LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA OBTENER EL GRADO DE
INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA

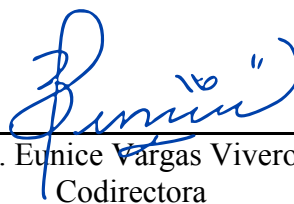
PRESENTA:

DANIEL ORMART CEPEDA

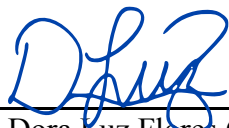
APROBADA POR:



Dr. Javier Alonso López Medina
Director



Dra. Eunice Vargas Viveros
Codirectora



Dra. Dora Luz Flores Gutiérrez
Miembro del Comité



Dr. David Cervantes Vásquez
Miembro del Comité



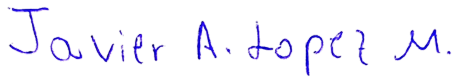
Dr. David Alejandro Domínguez Vargas
Miembro del Comité

Resumen

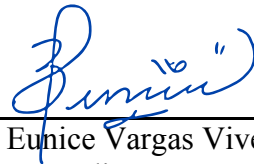
De la tesis de Daniel Ormart Cepeda, presentada como requisito para la obtención del título de INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA. Ensenada, Baja California. Junio de 2023.

Síntesis de Nanopartículas Magnéticas de Ferrita de Manganeso Recubiertas con ZnO para la Degradación Fotocatalítica del Colorante Rojo Amaranto.

Resumen aprobado por:



Dr. Javier Alonso López Medina
Director



Dra. Eunice Vargas Viveros
Codirectora

La contaminación del agua causada por colorantes del tipo azoico representa un grave problema medioambiental, ya que estos pueden llegar a ser tóxicos, mutagénicos y cancerígenos cuando se encuentran en grandes concentraciones. Es así como surge la necesidad de implementar un método asequible y altamente eficaz que sirva para la eliminar de este tipo de compuestos químicos dañinos. La fotocatalisis ha sido estudiada ampliamente para la degradación de contaminantes orgánicos en medios acuosos, y ciertamente representa una técnica prometedora para lidiar con el problema concerniente a los colorantes azoicos. El uso de nanopartículas con propiedades magnéticas recubiertas con una capa delgada de un óxido semiconductor, puede aplicarse como un fotocatalizador recuperable y con capacidad para mineralizar colorantes, así como producir productos finales no tóxicos. En este trabajo se sintetizaron nanopartículas de ferrita de manganeso ($MnFe_2O_4$) mediante la ruta hidrotermal, las cuales fueron recubiertas con óxido de zinc (ZnO) como material fotoactivo mediante el método de depósito por capa atómica (ALD) variando la cantidad de ciclos de

ALD (50, 150 y 250), para evaluar su desempeño fotocatalítico en la degradación del colorante Rojo Amaranto. Los resultados de microscopía electrónica de transmisión y barrido (STEM) revelaron que el tamaño promedio de las nanopartículas de MnFe_2O_4 fue de 91.9 nm. Se realizaron mapeos químicos por STEM y análisis de composición elemental por espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS), donde se pudo observar la presencia de los cationes Fe^{3+} , Mn^{2+} , y O^{2-} en las nanopartículas. Estas técnicas también permitieron demostrar la presencia de zinc en las muestras que se les depositó ZnO. Para estudiar el comportamiento magnético de las nanopartículas de MnFe_2O_4 , con y sin recubrimiento, se utilizó la técnica de magnetometría de muestra vibrante (VSM). Esta técnica reveló que las nanopartículas con y sin recubrimiento presentan una tendencia a un comportamiento superparamagnético, presentando una magnetización de saturación de 43.7 emu/g, y una coercitividad de 250.8 Oe, las nanopartículas sin recubrimiento; y una magnetización de saturación de 42.1 emu/g, con coercitividad de 264.4 Oe, las nanopartículas recubiertas con 150 ciclos de ALD. Las pruebas fotocatalíticas se realizaron durante 240 min con estos materiales, encontrando que la máxima degradación fue del 60.8 % utilizando la muestra a la que se le depositó 250 ciclos de ALD. Finalmente, los materiales fabricados son adecuados para ser utilizados como fotocatalizadores eficientes para el tratamiento de aguas residuales, además de que pueden ser fácilmente recuperados por medio de protocolos de separación magnética.


Palabras clave: materiales magnéticos; fotocatalisis; ALD; colorantes AZO; tratamiento de agua.

Abstract

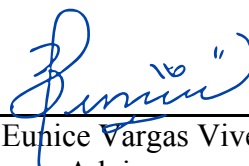
Of the thesis presented by Daniel Ormart Cepeda as a requirement to obtain the BS degree in Nanotechnology Engineering. Ensenada, Baja California. June 2023.

Synthesis of Magnetic Manganese Ferrite Nanoparticles Coated with ZnO for the Photocatalytic Degradation of Amaranth Red

Abstract approved by:



Dr. Javier Alonso López Medina
Supervisor



Dra. Eunice Vargas Viveros
Advisor

Water pollution caused by azo dyes represents a serious environmental problem, as they can be toxic, mutagenic, and carcinogenic when found in high concentrations. Thus, the need arises to implement an affordable and highly effective method for the removal of these harmful chemical compounds. Photocatalysis has been extensively studied for organic pollutants degradation in aqueous media, and it certainly represents a promising technique to deal with the problem concerning azo dyes. Nanoparticles show magnetic properties, and coated with a thin layer of a semiconducting oxide they can be applied as a recoverable photocatalyst with the ability to mineralize dyes and produce non-toxic end products. In this work, manganese ferrite (MnFe_2O_4) nanoparticles were synthesized by the hydrothermal route and coated with zinc oxide (ZnO) as a photoactive material by atomic layer deposition (ALD) method by varying the number of ALD cycles (50, 150 and 250), to evaluate their photocatalytic performance in the degradation of Amaranth Red dye. Transmission and scanning electron microscopy (STEM) results revealed that the average size of MnFe_2O_4

nanoparticles was 91.9 nm. Chemical mapping by STEM and elemental composition analysis by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) was performed, where the presence of Fe^{3+} , Mn^{2+} , and O^{2-} cations in the nanoparticles could be observed. These techniques also allowed the demonstration of the presence of zinc in the samples coated with ZnO. To study the magnetic behavior of MnFe_2O_4 nanoparticles, coated and uncoated, the vibrating sample magnetometry (VSM) technique was used. This technique revealed that the coated and uncoated nanoparticles show a tendency towards superparamagnetic behavior, presenting a saturation magnetization of 43.7 emu/g and a coercivity of 250.8 Oe by uncoated nanoparticles; and a saturation magnetization of 42.1 emu/g with a coercivity of 264.4 Oe by nanoparticles coated with 150 cycles of ALD. Photocatalytic tests with these materials were performed for 240 min, finding that the maximum degradation was 60.8 % using the nanoparticles coated with 250 cycles of ALD. Finally, materials fabricated are suitable to be used as efficient photocatalysts for wastewater treatment, in addition to the fact that they can be easily recovered by magnetic separation protocols.

Keywords: magnetic materials; photocatalysis; ALD; azo dyes; water treatment.

Dedicatoria

*A mis padres,
quienes siempre me han apoyado*

Agradecimientos

A la Universidad Autónoma de Baja California (UABC), campus Ensenada, por darme la oportunidad de llevar a cabo mis estudios de licenciatura.

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México (CNyN-UNAM), por el apoyo en el uso de sus instalaciones, equipos y materiales.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología (CONAHCYT) por brindarme el apoyo económico para realizar este trabajo, a través de los proyectos de CONAHCYT– Ciencia Básica 2017-2018 AI-S-21323 y AI-S-21084; FORDECYT – CONAHCYT 272894 y Fronteras de la Ciencia – CONAHCYT – 21077. También a la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de UNAM (DGAPA-UNAM), por el apoyo a través de los proyectos: PAPIIT IN103220, IG200320, IN110018, IN113219, y AG200320.

A mi director de tesis, el Dr. Javier Alonso López Medina, quien vio el potencial en mí y me ha guiado en la realización de este trabajo con su experiencia y paciencia.

A mi codirectora de tesis, la Dra. Eunice Vargas Viveros, que siempre estuvo al pendiente de mis dudas e inquietudes, dispuesta a enseñar y ayudar.

A los miembros de mi comité de tesis, Dra. Dora Luz Flores Gutiérrez, Dr. David Cervantes Vásquez, y Dr. David Alejandro Domínguez Vargas, a quienes les agradezco por sus consejos y apoyo a lo largo del desarrollo de este trabajo de investigación.

A la Escuela de Ingeniería Henry Samueli, de la Universidad de California, Irvine, por facilitar equipo de laboratorio indispensable para realizar este trabajo. Particularmente a el Dr. Camilo Velez Cuervo, y Naji Tarabay estudiante de doctorado, quienes de manera desinteresada apoyaron con la toma de medidas magnéticas que se utilizaron en el presente estudio.

Al Dr. Hugo Jesús Tiznado Vázquez y el Dr. Sergio Andres Águila Puentes, por siempre estar al tanto con las necesidades de los laboratorios, así como de las personas que trabajan en ellos.

Al Dr. Raúl Avilés Monreal, Dra. Yasmín Esqueda Barrón, M.C. Michel Fernando Montañez Molina, y M.C. Jorge Luis Vázquez Arce, por su gran ayuda brindada en el uso de equipos de laboratorio, sin los cuales no podría haber completado este trabajo de tesis.

A mis compañeras y compañeros de laboratorio, Paola, Kimberly, Alexa, Alejandra, Alberto, Perla, que siempre me levantaban los ánimos para continuar.

A mis amigos de Ensenada Cecilia, Danely, Abril, Cuevin, Itzumi, quienes se convirtieron en mi refugio.

A Alex, por permitirme ser su compañero de aventuras.

Finalmente quiero agradecer a mi madre Rebeca, mi padre Rogelio, mi hermano Isaac y mi perro Yoda.

Índice

Resumen	II
Abstract.....	IV
Dedicatoria.....	VI
Agradecimientos.....	VII
Lista de Figuras	XI
Lista de Tablas.....	XIII
1. Introducción.....	1
2. Antecedentes.....	3
2.1 Nanociencia y Nanotecnología	3
2.2 Materiales Magnéticos.....	4
2.2.1 Nanopartículas Magnéticas	7
2.2.2 Ferritas.....	8
2.3 Contaminantes Orgánicos en Aguas Residuales.....	10
2.3.1 Colorantes Azoicos	11
2.3.2 Rojo Amaranto	12
2.4 Fotocatálisis	12
3. Hipótesis.....	16
4. Objetivos.....	16
5. Metodología.....	17
5.1 Síntesis de Nanopartículas Magnéticas.....	17
5.2 Recubrimiento de ZnO por ALD	18
5.3 Caracterización	21
5.3.1 STEM.....	21
5.3.2 EDS	21
5.3.3 XRD	22
5.3.4 VSM.....	22
5.4 Ensayos de Degradación Fotocatalítica	23
6. Resultados y Discusión.....	24
6.1 Nanopartículas de Ferrita de Manganeso.....	24
6.3 Degradación Fotocatalítica de Rojo Amaranto.....	34

8. Conclusiones.....	37
9. Trabajo a Futuro	39
10. Referencias	40

Lista de Figuras

Figura		Página
1	Esquema de las técnicas “de arriba hacia abajo” y “de abajo hacia arriba” empleadas para la síntesis de nanomateriales. Adaptado de Lu et al., 2020.....	3
2	Representación esquemática de los materiales diamagnéticos, paramagnéticos y ferromagnéticos en reposo y en presencia de un campo magnético H. Adaptado de Iacovacci et al., 2016.....	5
3	Curva de magnetización característica de un material ferromagnético. Adaptado de He, K., 2010.....	6
4	Relación entre tamaño de nanopartícula en un material magnético y su coercitividad. Adaptado de Sung Lee et al., 2015.....	8
5	Estructura cristalina de las ferritas tipo espinela. Adaptado de Soufi et al., 2021.....	9
6	Colorante tipo azo Rojo perteneciente al Rojo Amaranto. Tomado de NCBI, 2023.....	11
7	Mecanismo de la fotocatalisis heterogénea. Adaptado de Ibhadon & Fitzpatrick, 2013.....	13
8	Publicaciones reportadas sobre el uso de ferritas en fotodegradación. Información obtenida de <i>Scopus Preview</i> , consultado en mayo del 2023.....	14
9	Esquema del proceso de síntesis por el método hidrotermal.....	18
10	Esquema del funcionamiento de un ciclo ALD. Adaptado de Leskelä et al., 2014.....	19
11	Patrón de difracción de $MnFe_2O_4$ antes de calcinarse (A) y después de calcinarse a 600 °C durante 6 h (B). Se indica con distintas geometrías la presencia de fases cristalinas secundarias, pertenecientes a Fe_3O_4 , $MnFeO_3$, y Fe_2O_3	25

12	Imágenes de STEM del material sintetizado con vista panorámica de las nanopartículas (A), y acercamientos donde se puede apreciar la morfología cúbica de las ferritas (B, C). También se muestra el espacio interplanar del material (D).....	26
13	Distribución de tamaños de las nanopartículas de $MnFe_2O_4$ calcinadas...	27
14	Mapeo químico de las nanopartículas de $MnFe_2O_4$ calcinadas obtenido por la técnica de STEM. Se muestra la región analizada, resaltando los átomos de los elementos encontrados: Fe (verde), Mn (rojo), O (azul) y Cu (amarillo).....	28
15	Imágenes de STEM de las nanopartículas de ferrita de manganeso pertenecientes a los grupos M50 (A, B), y M250 (C, D).....	29
16	(A) Nanopartículas de la muestra M50 sujetas a mapeo químico, resaltando en color morado los átomos de Zn adheridos a su superficie (B). (C) Nanopartículas de la muestra M250 sujetas a mapeo químico, resaltando de color verde los átomos de Zn en su superficie (D).....	30
17	Espectro de EDS de las nanopartículas de $MnFe_2O_4$ calcinadas (A), así como de las muestras M50 (A), y M250 (C).....	32
18	Comparación entre la curva de magnetización de las nanopartículas magnéticas recién sintetizadas y las de la muestra M150.....	34
19	Espectros UV-Vis del colorante Rojo Amaranto a lo largo del proceso fotocatalítico utilizando las muestras M50 (A), M150 (B), y M250 (C), además de sus respectivas gráficas de porcentaje de degradación.....	35
20	Degradación del colorante Rojo Amaranto, reflejado en su cambio de coloración, a lo largo de 240 minutos utilizando como material fotocatalizador la muestra M250.....	36

Lista de Tablas

Tabla		Página
I	Parámetros de depósito de ZnO en ALD.....	19
II	Tiempos de dosis y purga en ciclos ALD.....	20
III	Organización de muestras para depósito de ZnO por ALD.....	20
IV	Espesor de las películas de ZnO crecidas sobre obleas de silicio de acuerdo con el número de ciclos ALD.....	20

1. Introducción

Debido a las actividades industriales, agrícolas y domésticas que forman parte de las sociedades modernas, se ha observado un gran incremento en la cantidad de residuos orgánicos e inorgánicos que terminan siendo desechados en el medio ambiente sin ninguna clase de restricción o tratamiento previo. Tal es el caso de los colorantes sintéticos, los cuales habitualmente son utilizados para darle un aspecto más llamativo a la comida, los textiles, o para la elaboración de cosméticos, pero que en muchos de los casos terminan siendo vertidos en cuerpos de agua y provocan su contaminación. El problema con que se viertan grandes cantidades de moléculas de colorante en el agua va más allá de la desagradable sensación de ver pintados ríos y lagos de colores que no le pertenecen, sino que afectan a los organismos fotosintéticos del lugar y a los distintos animales que quedan expuestos a cambios de pH en su entorno. Desde luego, este también representa un problema para los seres humanos, quienes tomamos agua de estos afluentes y consumimos peces que ahí habitan. Además, los contaminantes orgánicos pueden ser nocivos para la salud, llegando a causar alergias, cáncer y problemas respiratorios (Lu & Liu, 2010).

Durante las últimas décadas se han desarrollado una gran variedad de técnicas para la eliminación de moléculas de colorante presentes en aguas residuales. Sin embargo, suelen requerir de equipos costosos y procesos físico-químicos complejos que imposibilitan su implementación a gran escala, como se requiere en la actualidad. Es en este contexto que la nanotecnología surge como una herramienta de gran potencial para aplicaciones de descontaminación del agua, capaz de desarrollar materiales altamente eficientes en la degradación u adsorción de moléculas orgánicas. En particular, los nanomateriales cuya composición se basa en el hierro y otros elementos que exhiben propiedades magnéticas han llamado la atención de la comunidad científica en el área de catálisis, debido a que son partículas capaces de ser recuperadas empleando un campo magnético externo (Hussain et al., 2020). Así, recubriendo estos nanomateriales con algún óxido semiconductor, es posible obtener un catalizador recuperable capaz de degradar contaminantes orgánicos, tales como los colorantes. Aunque muchas técnicas han sido utilizadas para elaborar este tipo de nanocatalizadores, aún hay mucho que explorar sobre el papel que puede llegar a jugar la nanotecnología en procesos de tratamiento de aguas residuales.

Así, este trabajo se enfoca en la elaboración de un nanomaterial magnético basado en hierro y manganeso, MnFe_2O_4 , así como su recubrimiento con distintas cantidades de óxido de zinc mediante la técnica de depósito por capa atómica, para evaluar su desempeño como fotocatalizador en la degradación del colorante Rojo Amaranto. Se investiga, pues, el cambio en la eficiencia de degradación de acuerdo al aumento en la cantidad del óxido semiconductor depositado sobre el núcleo magnético.

2. Antecedentes

2.1 Nanociencia y Nanotecnología

La nanociencia se define como el estudio y la manipulación de la materia a escala nanométrica, es decir, en un rango de tamaño de entre 1 y 100 mil millonésimas partes de metro (Bayda et al., 2019). Por su parte, la nanotecnología abarca el diseño, caracterización e implementación de dispositivos y sistemas cuyos materiales constituyentes se encuentran en el rango nanométrico, mediante un control preciso de sus formas y tamaños (Rafique et al., 2020).

Es posible clasificar a la nanotecnología según las técnicas mediante las cuales se obtienen los nanomateriales: técnicas “de arriba hacia abajo”, (*“top-down”*), y técnicas “de abajo hacia arriba”, (*“bottom-up”*) (**Figura 1**). Cuando se habla una técnica “de arriba hacia abajo”, se refiere a la miniaturización de estructuras macroscópicas hasta obtener sistemas funcionales a nanoescala. Mientras tanto, en las técnicas “de abajo hacia arriba” se construyen estructuras nanométricas a partir de sus componentes atómicos y moleculares (Quintili, 2019). Este último tipo de aproximación suele ser el enfoque principal en la nanotecnología ya que permite un manejo extremadamente preciso de la materia.

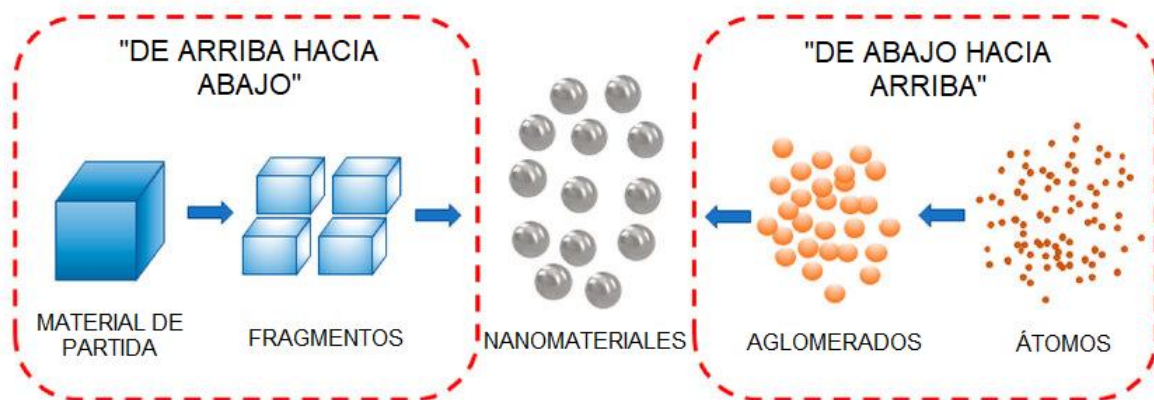


Figura 1. Esquema de las técnicas “de arriba hacia abajo” y “de abajo hacia arriba” empleadas para la síntesis de nanomateriales. Adaptado de Lu et al., 2020.

A escala nanométrica, algunas propiedades fisico-químicas de los materiales cambian con respecto a su forma macroscópica debido al aumento en su relación área superficial/volumen. Entre estas se encuentran: punto de ebullición, fuerza mecánica, energía superficial, respuesta magnética, etc. En particular, el comportamiento magnético de ciertos materiales ha sido ampliamente estudiado y aplicado en diferentes áreas del conocimiento, tales como la liberación de fármacos, almacenamiento de información y catálisis (Patil & Burungale, 2020).

2.2 Materiales Magnéticos

Los materiales magnéticos son aquellos que tienen momentos magnéticos derivados del espín y del momento angular orbital de sus electrones. El momento magnético por unidad de volumen se denomina magnetización, y esta se ve afectada por la intensidad y la dirección de un campo magnético aplicado (Azuma, 2018).

Así, de acuerdo con la respuesta que presentan bajo la acción de un campo magnético externo aplicado, los materiales magnéticos se clasifican en diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos y antiferromagnéticos (**Figura 2**). Los materiales diamagnéticos están compuestos por átomos con capas de electrones completamente llenas, y no pueden presentar una magnetización remanente o neta. En estos, la formación de un momento dipolar solo ocurre cuando se le somete a un campo externo, por lo que el momento magnético inducido es extremadamente bajo y con dirección opuesta al campo aplicado. Mientras tanto, aquellos materiales formados por átomos con capas de electrones a medio llenar, y que por lo tanto presentan un momento dipolar, se les conocen como paramagnéticos. En estos, los dipolos se encuentran orientados aleatoriamente y solo se alinean por la acción de un campo externo (Soler & Palermo, 2017).

Por otra parte, los materiales ferromagnéticos muestran una alineación espontánea de dipolos permanentes debido al movimiento de electrones alrededor de orbitales atómicos. Aunque estos alineamientos desarrollan magnetizaciones elevadas incluso en ausencia de campo

magnético aplicado, se producen en espacios microscópicos conocidos como dominios. Como estos dominios no poseen alineaciones, el compuesto ferromagnético no actúa, por sí mismo, como un imán. Sin embargo, al exponerse a un campo magnético externo, estos dominios se alinean y se mantienen en una dirección determinada (Rasaili et al., 2022).

Los materiales antiferromagnéticos son similares a los ferromagnéticos, en el sentido de que su magnetismo también surge del fenómeno que forma dominios, pero con una clara diferencia. Esta forma de magnetismo se entiende mejor imaginando un material con dos cationes que tienen momentos magnéticos similares en ellos, pero con sus momentos antiparalelos entre sí. Esto da lugar a un momento magnético neto nulo y, cuando se aplica un campo magnético externo, el material se comporta de forma similar a los materiales paramagnéticos (Palagummi & Yuan, 2016).

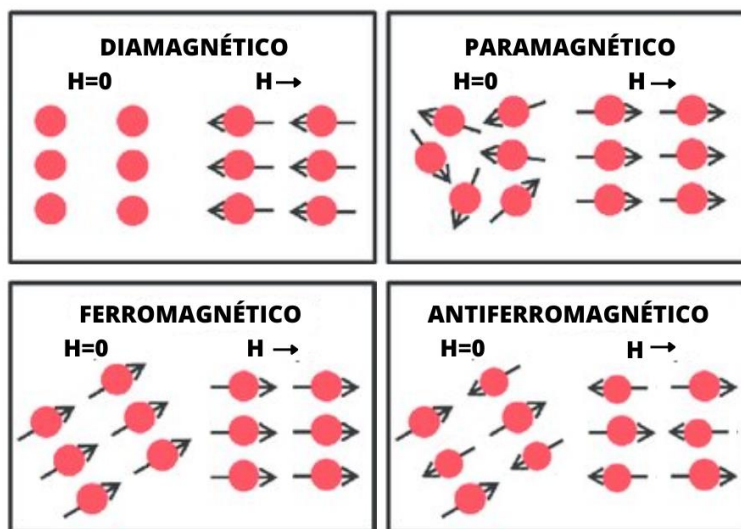


Figura 2. Representación esquemática de los materiales diamagnéticos, paramagnéticos y ferromagnéticos en reposo y en presencia de un campo magnético H . Adaptado de Iacovacci et al., 2016.

Al someter un material sólido a la acción de un campo magnético externo H , se induce un campo magnético B en el interior del material. La relación entre H y B es una propiedad expresada en la **Ecuación 1**:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \dots \dots \dots (\text{Ecuación 1})$$

donde M es la magnetización del medio dada por el momento magnético por unidad de volumen, y μ_0 es la permeabilidad magnética del vacío. La respuesta de los materiales sólidos a la acción de un campo magnético externo depende de su presión, temperatura, estructura atómica, excitación electromagnética, etc. (Cullity & Graham, 2011).

La gráfica que describe la relación entre la magnetización M de un material y el campo externo aplicado H se conoce como curva de magnetización. En la **Figura 3** se muestra una curva de magnetización propia de los materiales ferromagnéticos. En esta se observa una magnetización de saturación M_s por encima de un valor determinado del campo aplicado. A medida que el campo disminuye hasta cero después de la saturación, la magnetización no se reduce a cero, fenómeno conocido como histéresis. Si el campo se aplica a un material magnético en su estado desmagnetizado, entonces la magnetización tendrá un valor que oscila entre cero y M_s cuando el campo aumenta en la dirección positiva. Cuando el campo se reduce después de la saturación, la magnetización disminuye a M_r (la magnetización remanente). El campo aplicado en sentido contrario necesario para reducir la magnetización a cero se conoce como campo coercitivo o coercitividad, H_c (Soler & Paterno, 2017).

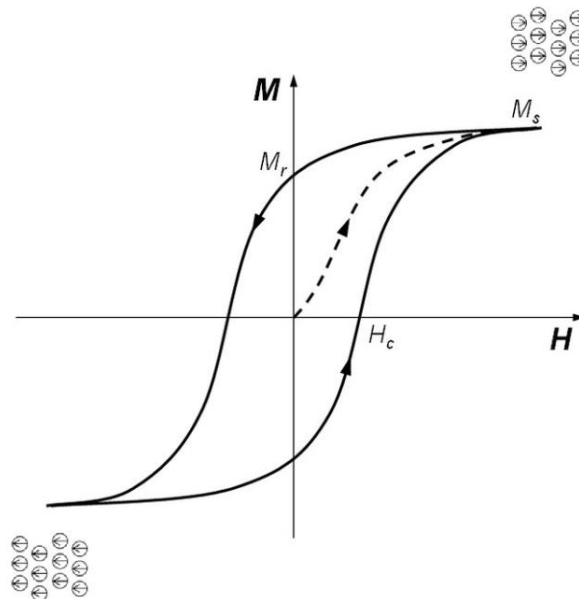


Figura 3. Curva de magnetización característica de un material ferromagnético. Adaptado de He, K., 2010.

Actualmente los materiales magnéticos en estudio con gran potencial de aplicación son las nanopartículas basadas en ferritas del tipo MFe_2O_4 con $M=Co^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}$, las cuales presentan propiedades diferentes a las del material magnético a escala macroscópica o en bulto. Una partícula magnética de tamaño nanométrico se comporta como una partícula superparamagnética (Patil & Burungale, 2020). En este tipo de comportamiento magnético, los momentos magnéticos de las partículas se comportan de forma similar a un sistema paramagnético, aunque con un momento total de una magnitud mucho mayor que la de los átomos individualmente (Soler & Paterno, 2017).

2.2.1 Nanopartículas Magnéticas

Las nanopartículas magnéticas son materiales constituidos total o parcialmente por elementos tales como hierro, níquel, cobalto, cromo, manganeso o gadolinio, que poseen el fenómeno de ser superparamagnéticas. Un material superparamagnético se caracteriza por tener coercitividad cero y no presentar histéresis, lo que significa que en este estado un campo magnético externo es capaz de magnetizar el material, y cuando este se elimina las nanopartículas no exhiben magnetización remanente (CD Bioparticles Co., 2020). Otra característica de los materiales superparamagnéticos, es que sus partículas poseen un tamaño por debajo de los 20 nm.

En la **Figura 4** se muestra la relación entre el tamaño de las nanopartículas que constituyen a los materiales magnéticos con su coercitividad. Las partículas de los materiales magnéticos son multidominio cuando son de gran tamaño, y poseen un valor de coercitividad bajo. La formación de dominios disminuye con la reducción del tamaño y, a un tamaño de partícula determinado, la partícula multidominio se convierte en una partícula de dominio único. Una mayor disminución del tamaño de partícula muestra una menor coercitividad debido a que el efecto térmico domina y conduce a la transformación del comportamiento ferromagnético al comportamiento superparamagnético (Patil & Burungale, 2020).

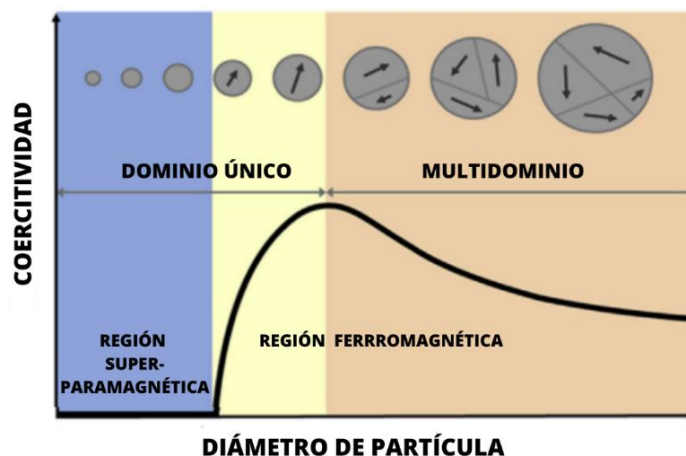


Figura 4. Relación entre tamaño de nanopartícula en un material magnético y su coercitividad. Adaptado de Sung Lee et al., 2015.

Las nanopartículas magnéticas de ferritas tipo espinela son de gran interés en la nanociencia, especialmente para abordar las relaciones fundamentales entre sus propiedades magnéticas y su estructura cristalina. Las ferritas se han investigado en los últimos años por sus útiles propiedades eléctricas y magnéticas, con aplicaciones en sistemas de almacenamiento de información, fluidos magnéticos, absorbedores de microondas y diagnósticos médicos (Mathew & Juang, 2007).

2.2.2 Ferritas

La palabra ferrita hace referencia a un grupo de óxidos metálicos magnéticos que contienen óxido de hierro como componente principal. Estos suelen ser de naturaleza ferromagnética, pero con la disminución de su tamaño aparecen propiedades superparamagnéticas. Las ferritas se clasifican en distintos grupos dependiendo de su estructura y fórmula química. Estos son: ferrita de granate, ferrita hexagonal, ortoferrita y ferrita tipo espinela.

Las ferritas de granate están representadas por la fórmula química $M_3Fe_5O_{12}$, donde **M** representa un ion trivalente, como el itrio (Y). Su celda unitaria es cúbica, y contiene 160 átomos u ocho moléculas de $M_3Fe_5O_{12}$. Los iones **M** existen en sitios dodecaédricos

regulares con ocho iones de oxígeno circundantes, mientras que los iones Fe^{3+} ocupan posiciones octaédricas y tetraédricas (Hussain et al., 2020).

Por otra parte, las ferritas hexagonales están representadas por la fórmula química general $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$, donde **M** corresponde a iones divalentes de radio iónico grande, por ejemplo, bario (Ba) o plomo (Pb). Como su nombre lo indica, este tipo de ferrita es caracterizada por una estructura cristalina hexagonal (Pullar, 2012).

Las ortoferritas poseen una estructura cristalina ortorrómbica, y se representan por la fórmula MFeO_3 , donde **M** indica un ion trivalente o iones de tierras raras. Esta exhibe ferromagnetismo débil, y se utilizan ampliamente en sensores de corriente magnética y eléctrica, rutas de comunicación y para internet óptico (Hussain et al., 2020).

Las ferritas tipo espinela, al igual que las ferritas de granate, poseen una estructura cristalina cúbica, pero con fórmula química general de MFe_2O_4 , donde **M** es un catión metálico divalente. Su estructura permite dos posiciones cristalográficas diferentes, tetraédrica y octaédrica (**Figura 5**). Dependiendo de la posición de preferencia de los sitios M^{2+} y Fe^{3+} , se conocen tres posibles estructuras de ferrita espinela: normal, inversa y mixta. En una estructura de espinela normal de ferrita, M^{2+} se sitúa en sitios tetraédricos mientras que el Fe^{3+} en sitios octaédricos. Por otro lado, en una estructura de espinela inversa, el Fe^{3+} se distribuye por igual en ambos sitios, mientras que el M^{2+} ocupa sólo los sitios octaédricos. Finalmente, en una estructura de espinela mixta, ambos iones ocupan aleatoriamente los sitios tetraédricos y octaédricos (Kefeni et al., 2017).

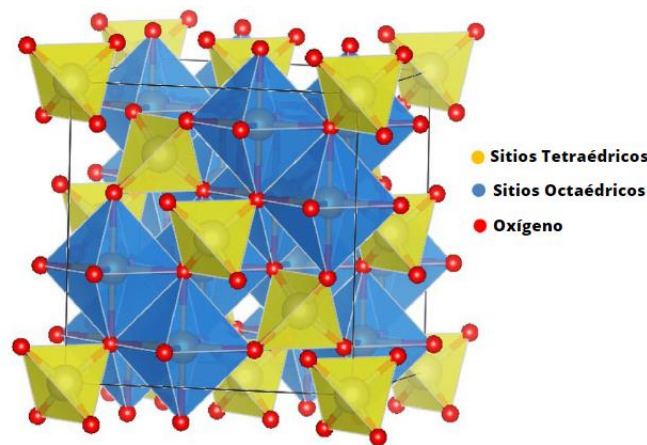


Figura 5. Estructura cristalina de las ferritas tipo espinela. Adaptado de Soufi et al., 2021.

En las últimas décadas se ha prestado gran atención a las nanopartículas de ferrita tipo espinela, debido a sus excelentes propiedades magnéticas, estabilidad en su composición química y sus amplias aplicaciones en diversos ámbitos, como la biomedicina, los dispositivos electrónicos. y la catálisis. Por ejemplo, la ferrita de manganeso $MnFe_2O_4$ ha sido utilizada para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con materiales orgánicos.

2.3 Contaminantes Orgánicos en Aguas Residuales

A consecuencia del crecimiento demográfico de los últimos años, se ha observado un aumento continuo en la demanda de agua destinada a los sectores industriales, agrícolas y domésticos. El uso intensivo de productos químicos para satisfacer la demanda actual del mercado conlleva una gran producción de residuos y una elevada emisión de compuestos orgánicos en el medio ambiente (Karpińska & Kotowska, 2019). Estos compuestos orgánicos contaminantes incluyen: pesticidas, fertilizantes, hidrocarburos, fenoles, plastificantes, detergentes, aceites, grasas, productos farmacéuticos, proteínas, carbohidratos, etc.

Durante la descomposición de contaminantes orgánicos vertidos en cuerpos de agua, el oxígeno disponible en esta puede llegar a consumirse a un ritmo mayor al que se repone, trayendo consigo graves consecuencias para la biota del entorno acuático. Además, las aguas residuales que contienen contaminantes orgánicos suelen presentar grandes cantidades de sólidos en suspensión que reducen la luz disponible para los organismos fotosintéticos (Nageeb, 2013).

En particular, la industria de textiles y confección representa una fuente notable de contaminantes en cuerpos de agua, debido a la descarga de grandes cantidades de colorantes sintéticos en los efluentes. Las moléculas de colorante presentan diversas estructuras químicas y, dependiendo de los grupos funcionales de su cromóforo, se clasifican en: azo, antraquinona, estirilo, acridina, nitro, nitroso, difenilmetano, trifenilmetano, xanteno, cianina, estilbeno, oxazina, entre otros. Sin embargo, la clase de colorantes azo constituye

aproximadamente el 65-70 % de todas las clases de tintes, y estas son las moléculas más comunes que se liberan al medio ambiente (Semeraro et al., 2018).

2.3.1 Colorantes Azoicos

Los colorantes tipo azo, o azoicos, se caracterizan por la presencia de uno o más grupos $-N=N-$ unidos a anillos aromáticos como el benceno. La apariencia de los colorantes azoicos se debe al enlace azo y los cromóforos asociados. En la actualidad se reconoce que algunos colorantes azoicos, en determinadas condiciones, producen aminas aromáticas que son tóxicas, mutagénicas, cancerígenas y alergénicas. También, estos contaminantes son altamente solubles en agua y son muy difíciles de degradar, siendo estables a la irradiación de la luz, al calor y a los agentes oxidantes (Lu & Liu, 2010). Uno de los colorantes más utilizados en la industria es el Rojo Amaranto (**Figura 6**), el cual resulta nocivo tanto para el medio ambiente como para la salud de las personas.

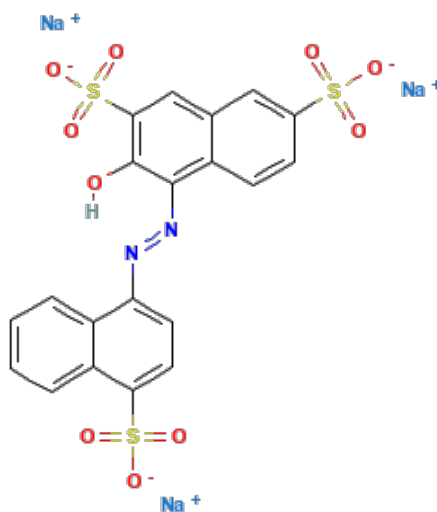


Figura 6. Colorante tipo azo Rojo perteneciente al Rojo Amaranto. Tomado de NCBI, 2023.

2.3.2 Rojo Amaranto

El Rojo Amaranto es un colorante azoico soluble en agua de apariencia rojo oscuro (Salem et al., 2016). Es muy utilizado en alimentos y bebidas como vinos, refrescos, mezclas para pasteles, cereales, aderezos para ensaladas, dulces, caviar y café, para hacerlos más llamativos. También se utiliza ampliamente para dar color a textiles, cuero, papel, y madera. Si se vierte en cuerpos de agua superficiales sin tratamiento previo, las aguas residuales teñidas afectan la transparencia del agua, bloqueando así el paso de la luz solar y por lo tanto perjudicando la vida acuática. Además, el colorante Rojo Amaranto puede causar efectos adversos para la salud, provocando tumores, alergias, problemas respiratorios y defectos de nacimiento debido a su citotoxicidad, mutagenicidad, genotoxicidad y carcinogenicidad (Guerrero-Coronilla et al., 2015).

Hoy en día existen múltiples técnicas que se aplican en la descontaminación de aguas residuales que contienen colorantes azoicos. Entre estas técnicas se encuentran principalmente la electrodiálisis, filtración por membranas, precipitación, adsorción, reducción electroquímica y electrodesionización. Sin embargo, estos procesos suelen consumir grandes cantidades de energía y presentan complicaciones al generar subproductos durante el tratamiento. Así, desde 1972, la fotocatalisis heterogénea ha surgido como una alternativa para procesos de purificación de agua y reducción de CO₂ gracias a su alta eficiencia, bajo coste y respeto hacia el medio ambiente (Ren et al., 2021).

2.4 Fotocatálisis

La fotocatalisis se define como una reacción fotoinducida que se acelera por la presencia de un catalizador (**Figura 7**). El primer paso en un proceso fotocatalítico es la excitación de pares electrón-hueco fotogenerados con suficiente energía (igual o superior a la energía de la banda prohibida del semiconductor). En otras palabras, la excitación de electrones (e^-) en la banda de valencia del semiconductor se transfiere posteriormente a la banda de conducción, dejando huecos (h^+) en la banda de valencia (Ren et al., 2021).

El segundo paso involucra la separación de los electrones y huecos fotogenerados. Los huecos separados pueden reaccionar con un ion hidroxilo (OH^-) o una molécula de agua para producir radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$), y también participar directamente en la descomposición oxidativa debido a su fuerte oxidabilidad, que es la vía primaria de producción de $\text{OH}\cdot$. Además, los electrones separados pueden reaccionar con el oxígeno disuelto en el agua para producir radicales superóxido (O_2^-); al reaccionar posteriormente, la descomposición produce $\text{OH}\cdot$ (Ren et al., 2021).

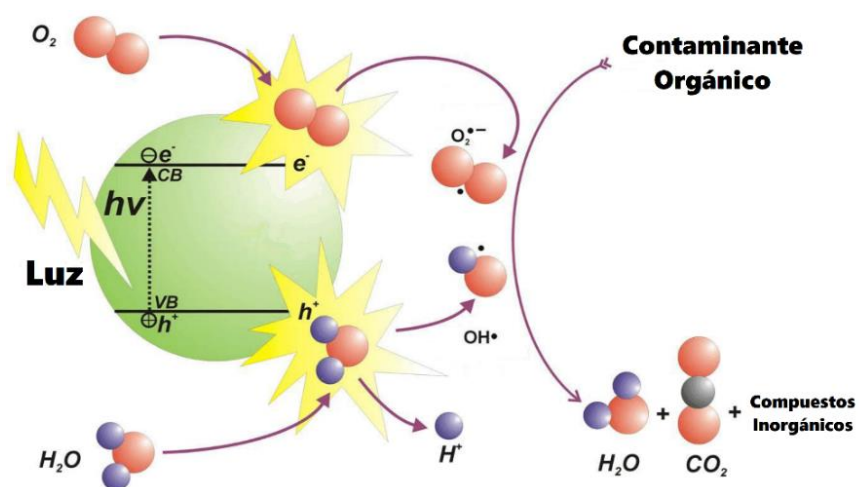


Figura 7. Mecanismo de la fotocatalisis heterogénea. Adaptado de Ibhaddon & Fitzpatrick, 2013.

Aunque los materiales semiconductores como el óxido de titanio exhiben una buena actividad fotocatalítica bajo la luz visible, la recuperación del catalizador no es sencilla. Para aumentar esta tasa de recuperación, es posible emplear partículas magnéticas que actúen como núcleo del material catalizador. (Kurian & Thankachan, 2021). En particular, las ferritas se han investigado y aplicado en forma de polvos, películas o cuerpos cerámicos durante los últimos 50 años (García-Muñoz et al., 2019) Como fotocatalizador, el material a base de ferrita ha atraído un gran interés y rápidamente se ha convertido en un tema de actualidad entre los científicos, reflejándose en el aumento del número de publicaciones por año de 2012 a 2022 (Figura 8).

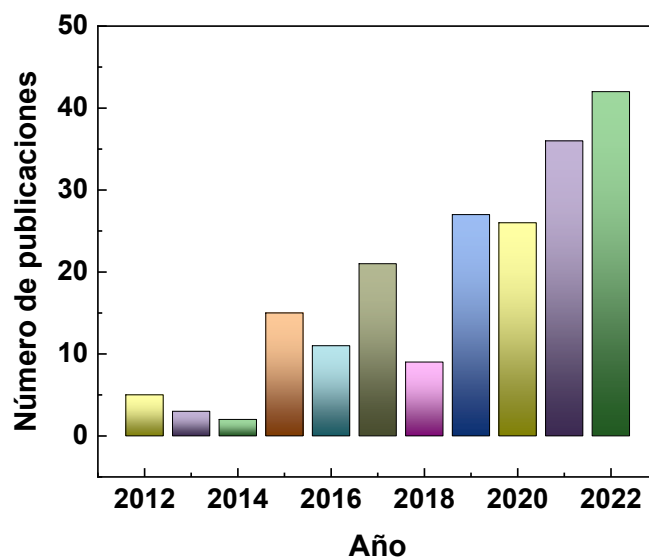


Figura 8. Publicaciones reportadas sobre el uso de ferritas en fotodegradación. Información obtenida de *Scopus Preview*, consultado en mayo del 2023.

Para estudiar las propiedades fotocatalíticas de nanopartículas a base de ferritas, Swathi et al., 2021 sintetizaron CoFe_2O_4 con tratamientos térmicos de 300, 400, y 600 °C. Tras confirmarse la formación de estructuras cúbicas en todas las muestras, se observó mediante microscopía electrónica de barrido que las nanopartículas recocidas a 400 °C mostraron una mejor morfología al estar menos aglomeradas a comparación de aquellas tratadas a 300 y 600 °C. Además, al emplear la técnica de caracterización BET sobre las nanopartículas sintetizadas se encontró que tanto el área superficial como el volumen de poro eran mayores para la muestra recocida a 400 °C. Al realizarse pruebas de degradación fotocatalítica de azul de metileno, estas nanopartículas exhibieron el mejor resultado, degradando el 74 % del colorante luego de tan solo 80 min.

Mientras tanto, Wang et al., 2016 estudiaron la fotodegradación del colorante Rodamina B utilizando como catalizador a nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 , recubiertas con ZnO, a manera de estructura tipo núcleo-coraza. En cuanto a la síntesis, las nanopartículas de Fe_3O_4 fueron obtenidas mediante un método de coprecipitación, y el recubrimiento de ZnO se añadió por un proceso de síntesis hidrotérmal. De esta forma, bajo luz ultravioleta y en solución acuosa, las nanopartículas alcanzaron una degradación del 99.3 % de la Rodamina

B, tardando únicamente 60 minutos. Encontraron que cuanto mayor era el tamaño de las nanopartículas, mejor actuaban en la actividad catalítica. Esto se atribuyó al hecho de que la concentración de vacantes de oxígeno superficial es un factor vital para el desempeño fotocatalítico. Se resaltó, además, la ventaja del uso de la estructura tipo núcleo-coraza, ya que muestra un mayor porcentaje de eficiencia en la degradación del colorante con respecto al uso exclusivo del material fotocatalítico, además de facilitar su recuperación y posterior uso.

Ramadoss et al., 2020 sintetizaron nanopartículas magnéticas de MnFe_2O_4 para la degradación fotocatalítica del colorante Rojo Congo bajo luz visible. El método utilizado para la elaboración del catalizador fue el de coprecipitación química. Al realizar estudios de degradación empleando un fotorreactor con irradiación en el rango de los 565 nm, se encontró que alrededor del 98.3 % del colorante fue mineralizado exitosamente y transformado en alcoholes y ácidos no tóxicos. Además, dada la naturaleza magnética de las nanopartículas, estas pudieron ser fácilmente recuperadas y aprovechadas para múltiples ciclos de uso.

3. Hipótesis

Es posible degradar el colorante azoico Rojo Amaranto mediante un proceso fotocatalítico utilizando nanopartículas magnéticas de ferrita de manganeso recubiertas con ZnO por el método de ALD para el tratamiento de aguas residuales.

4. Objetivos

Objetivo General:

Sintetizar nanopartículas magnéticas de ferrita de manganeso mediante el método hidrotermal recubiertas con películas delgadas de ZnO empleando la técnica ALD para la degradación fotocatalítica del colorante Rojo Amaranto.

Objetivos Específicos:

- ✚ Sintetizar nanopartículas magnéticas de ferrita de manganeso mediante el método hidrotermal.
- ✚ Verificar la morfología de las nanopartículas de ferrita de manganeso con el uso de un microscopio electrónico de transmisión y barrido (STEM)
- ✚ Comprobar la estructura cristalina de las nanopartículas de ferrita de manganeso por medio de la difracción de rayos X (XRD).
- ✚ Verificar las propiedades magnéticas de las nanopartículas de ferrita de manganeso empleando un magnetómetro de muestra vibrante (VSM).
- ✚ Recubrir las ferritas magnéticas con ZnO utilizando el método de depósito por capa atómica (ALD).
- ✚ Estudiar la composición química del recubrimiento aplicado a las nanopartículas de ferrita a través de la espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS).
- ✚ Evaluar el desempeño de las nanopartículas en la degradación fotocatalítica del colorante azoico Rojo Amaranto mediante espectroscopía UV-Vis.

5. Metodología

5.1 Síntesis de Nanopartículas Magnéticas

Las nanopartículas magnéticas de ferrita de manganeso se sintetizaron empleando el método hidrotermal, siguiendo el proceso descrito por Kafshgari et al, 2018 (**Figura 9**). El método hidrotermal se basa en reacciones heterogéneas en un medio acuoso por encima de la temperatura y presión ambiental. En este caso, una mezcla acuosa de precursores se calienta en una autoclave sellada de acero inoxidable por encima del punto de ebullición del agua y, en consecuencia, la presión dentro del autoclave de reacción se incrementa drásticamente por encima de la presión atmosférica. Este efecto sinérgico de alta temperatura y presión proporciona un proceso de un solo paso para producir materiales altamente cristalinos (Huang et al., 2019).

Así, se disolvieron de manera separada 0.89 g de nitrato de manganeso tetrahidratado ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y 2.82 g de nitrato de hierro nonahidratado $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 50 mL de agua desionizada con agitación constante hasta que los precursores se disolvieron por completo, y después se mezclaron ambas soluciones de sales metálicas. A continuación, se agregó gota a gota a la mezcla una solución 1 M de NaOH hasta obtener un pH de 13, y se fijó una temperatura de 70 °C durante 1 hora. Una vez transcurrido este tiempo, la solución obtenida se transfirió a una autoclave de 300 mL, la cual fue sellada y colocada en un horno a 180 °C durante 16 h. Luego, el producto fue centrifugado y lavado múltiples veces con agua desionizada y etanol absoluto. La muestra fue secada a 60 °C por 24 h y molida con un mortero de ágata, obteniendo como resultado 735.8 mg de un polvo de color café. Finalmente, el material obtenido fue calcinado a 300 °C durante 6 horas.

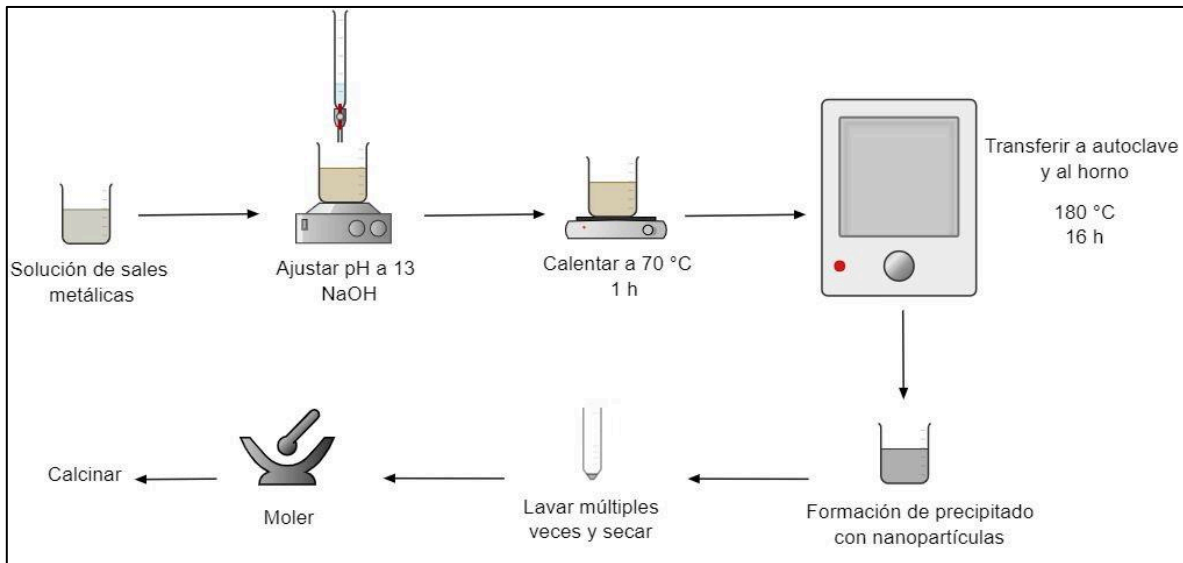


Figura 9. Esquema del proceso de síntesis por el método hidrotermal.

5.2 Recubrimiento de ZnO por ALD

ALD es un método de crecimiento autolimitado de películas o recubrimientos, que se caracteriza por la exposición alternada de la película en crecimiento a precursores químicos, resultando en el depósito secuencial de submonocapas (Bachmann, 2017). En la técnica de ALD, el proceso de crecimiento de una película procede de manera cíclica (**Figura 10**). Así, un ciclo ALD consiste en los siguientes pasos:

1. Dosis del primer gas precursor y su quimisorción en la superficie del sustrato.
2. Purga con gas inerte del exceso de gas precursor, y de subproductos generados.
3. Dosis del segundo precursor gaseoso y su reacción superficial con el adsorbato formado por el primer precursor.
4. Purga con gas inerte del exceso del segundo precursor, y de subproductos generados.

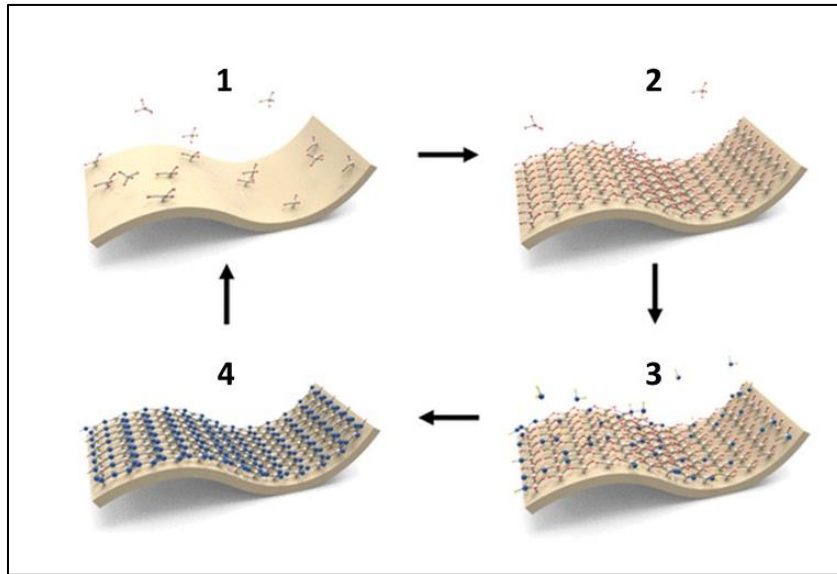


Figura 10. Esquema del funcionamiento de un ciclo ALD. Adaptado de Leskelä et al., 2014.

En el presente trabajo se empleó un equipo BENEQ TFS 200 para depositar distintas cantidades de óxido de zinc (ZnO) sobre las ferritas de manganeso, con el fin de obtener un recubrimiento uniforme que actúe como material fotoactivo. Este equipo emplea dietilzinc (DEZn) y agua desionizada como precursores para el depósito de ZnO. Los parámetros mediante los cuales opera el equipo se ven reflejados en la Tabla I, mientras que los tiempos de dosis y purga de precursores se encuentran en la Tabla II

Tabla I. Parámetros de depósito de ZnO en ALD

Parámetros de síntesis ALD	
Temperatura	150 °C
Presión	5 mb
Pureza de N ₂	<1x10 ⁻¹⁸ ppm de O ₂
Tasa de depósito	1.8 Å/ciclo

Tabla II. Tiempos de dosis y purga en ciclos ALD

Tiempo de exposición a precursores		
Precursor	Dosis (ms)	Purga (s)
DEZn	25	3
H ₂ O	50	3

A partir del material obtenido de la síntesis hidrotermal, se tomaron 5 muestras de 15 mg cada una, y se les depositaron distintas cantidades de óxido de zinc mediante la técnica ALD. A la primera muestra se le depositó 50 ciclos ALD de ZnO y se le denominó M50; a la segunda muestra 150 ciclos y se le llamó M150, a la última muestra se le depositó 250 ciclos y se etiquetó como M250 (Tabla III).

Tabla III. Organización de muestras para depósito de ZnO por ALD.

Número de Muestra	Masa (mg)	Número de Ciclos ALD	Etiqueta de Muestra
1	15	50	M50
2	15	150	M150
3	15	250	M250

La Tabla IV indica el grosor de las películas de ZnO crecidas bajo el mismo número de ciclos ALD, sobre un sustrato de silicio (denominado testigo). Esta medida sirve como guía del espesor de óxido de zinc que se espera observar en las partículas sometidas a recubrimiento por ALD.

Tabla IV. Espesor de las películas de ZnO crecidas sobre obleas de silicio de acuerdo con el número de ciclos ALD

Número de ciclos ALD	Espesor (nm)
50	4
150	29
250	47.4

5.3 Caracterización

5.3.1 Microscopía Electrónica de Transmisión y Barrido (STEM)

Un método potente para la obtención de imágenes de alta resolución es la microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM). Esta es una técnica híbrida de SEM y TEM en la que un haz de electrones convergentes se escanea en un área pequeña y posteriormente se propaga a través de la muestra. Debido a la interacción electrón-materia, la trayectoria del electrón se dispersa o difracta. Así, se obtienen imágenes de transmisión mediante un método de barrido. Esta técnica permite realizar caracterizaciones morfológicas a escala atómica y análisis detallados de materiales cristalinos (Zhou & Thompson, 2017). En el presente trabajo se empleó un equipo de STEAM JEOL JEM-2100F para estudiar la morfología de las nanopartículas sintetizadas antes y después de recubrirlas con ZnO, el cual se ubica en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) en la Ciudad de Ensenada.

5.3.2 Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS)

La espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS) es una técnica analítica utilizada para el análisis elemental y la caracterización química de una muestra. El análisis EDS puede utilizarse para determinar la composición elemental de partículas específicas o para trazar un mapa de la distribución de elementos de la zona analizada. Cabe mencionar que este método tiene una capacidad analítica que puede combinarse con varias técnicas, como la microscopía electrónica de transmisión o la microscopía electrónica de barrido (Ismail et al., 2019). Así, en esta investigación la técnica EDS se encontraba acoplada al equipo STEM anteriormente descrito, y se utilizó para conocer la composición elemental del material sintetizado, antes y después de ser recubierto con óxido de zinc.

5.3.3 Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos X (XRD) es un método empleado para caracterizar distintas propiedades de los materiales, tales como su estructura cristalina y tamaño de dominio cristalino. En esta, un haz de rayos X atraviesa la muestra y es dispersado, o difractado, por los átomos que se encuentran en su trayectoria. La interferencia que se produce debido a la dispersión de los rayos X entre sí se observa aplicando la ley de Bragg y un detector colocado adecuadamente (Raval et al., 2019). Esta técnica fue empleada para analizar la estructura cristalina de las nanopartículas de ferrita de manganeso, y así conocer su pureza al ser sintetizadas por la ruta hidrotermal. El equipo de difracción de rayos x utilizado en este trabajo es un Philips X'pert MPD, el cual se ubica en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología de Ensenada.

5.3.4 VSM

La magnetometría de muestra vibrante (VSM) es una técnica que mide las propiedades magnéticas de los materiales. Consiste en la vibración de un material magnético dentro de un campo magnético uniforme, lo que genera una corriente eléctrica en las bobinas de detección colocadas. La tensión resultante desarrollada en las bobinas de detección varía en proporción al momento magnético de la muestra (Nasrollahzadeh et al., 2019). La técnica VSM puede utilizarse para obtener información sobre el momento magnético de las muestras basándose en la ley de Faraday de inducción magnética (Adeyeye & Shimon, 2015). En este caso, se utilizó para estudiar el comportamiento magnético exhibido por las ferritas de manganeso antes y después de ser recubiertas con óxido de zinc. El equipo empleado fue un magnetómetro de muestra vibrante MicroSense, ubicado en la Escuela de Ingeniería Henry Samueli de la Universidad de California, Irvine (UCI).

5.4 Ensayos de Degradación Fotocatalítica

Con el objetivo de poner a prueba la capacidad fotocatalítica de las 3 muestras de nanopartículas magnéticas recubiertas con distintas cantidades ZnO, se realizaron pruebas de degradación del colorante Rojo Amaranto.

Para cada prueba se preparó una solución de 250 mL de Rojo Amaranto a 20 ppm, y se le añadió 10 mg del catalizador para obtener una concentración de 40ppm de este material. La solución de colorante con las nanopartículas se colocó en un vaso de precipitado de cuarzo, el cual a su vez fue ingresado en un reactor fotoquímico Rayonet. Este equipo cuenta con 16 lámparas UV (con una longitud de onda de 250 nm), y se encuentra modificado de tal forma que es posible medir la temperatura de la solución, programar una agitación constante, suministrarle oxígeno, y tomar alícuotas con el uso de una jeringa. Así, antes de iniciar el proceso de degradación en cada uno de los ensayos, se programó un flujo de oxígeno de 20 l/min a una presión de 70 PSI. Al encender las lámparas UV, se realizó un muestreo cada 15 min durante 3 h, y se observó la degradación del colorante gracias al uso de un espectrofotómetro UV-Vis Cary 60. Este espectrofotómetro se encuentra en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología, en la ciudad de Ensenada.

6. Resultados y Discusión

6.1 Nanopartículas de Ferrita de Manganeso

La estructura cristalina de la muestra sintetizada por la ruta hidrotermal fue investigada mediante la técnica de difracción de rayos X antes y después de ser calcinada (**Figura 11**). Así, la **Figura 11A** muestra el patrón de difracción obtenido de la muestra sin calcinar. En este, los picos observados alrededor de 18.06° ; 29.71° , 34.99° ; 36.6° , 42.51° , 52.72° ; 56.19° , 61.69° , 72.93° , 73.92° y 88.25° corresponden a los planos cristalinos (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), (533), (622) y (731), respectivamente, de la ferrita de manganeso con estructura tipo espinela (ICSD 98-017-0910). Sin embargo, también es posible observar picos alrededor de 21.16° y 40.11° indexados a los planos (111) y (412) de la magnetita (Fe_3O_4), de acuerdo a la ICSD 98-016-4813. Además, se observan otros picos en 33.17° , 41.13° y 59.07° pertenecientes a los planos cristalinos (222), (411) y (600) de la bixbita c (MnFeO_3), según la ICSD 98-003-0237. Cabe mencionar que los picos encontrados en 41.13° y 59.07° también pueden ser atribuidos a los planos (600) y (221) de la hematita (Fe_2O_3) (ICSD 96074). Por su parte, la **Figura 11B** corresponde al patrón de difracción realizado a la muestra calcinada. Los picos encontrados en 29.71° , 34.9° , 42.51° , 52.72° , 56.19° , 61.69° y 88.25° se indexan a los planos cristalinos (220), (311), (400), (422), (511), (440) y (731), respectivamente, de la ferrita de manganeso con estructura tipo espinela de acuerdo a la ICSD 98-017-0910. Los picos encontrados alrededor de 33.04° y 49.29° , por otro lado, pueden atribuirse a los planos cristalinos (222) y (431) de la bixbita c, tomando como referencia la ICSD 98-003-0237. En particular, el pico ubicado en 49.29° también puede ser asociado al plano cristalino (213) de la magnetita, así como aquellos picos encontrados en 53.89° y 63.85° pueden ser indexados a los planos (-622), (014) y (-641) de este mismo compuesto (ICSD 98-016-4813).

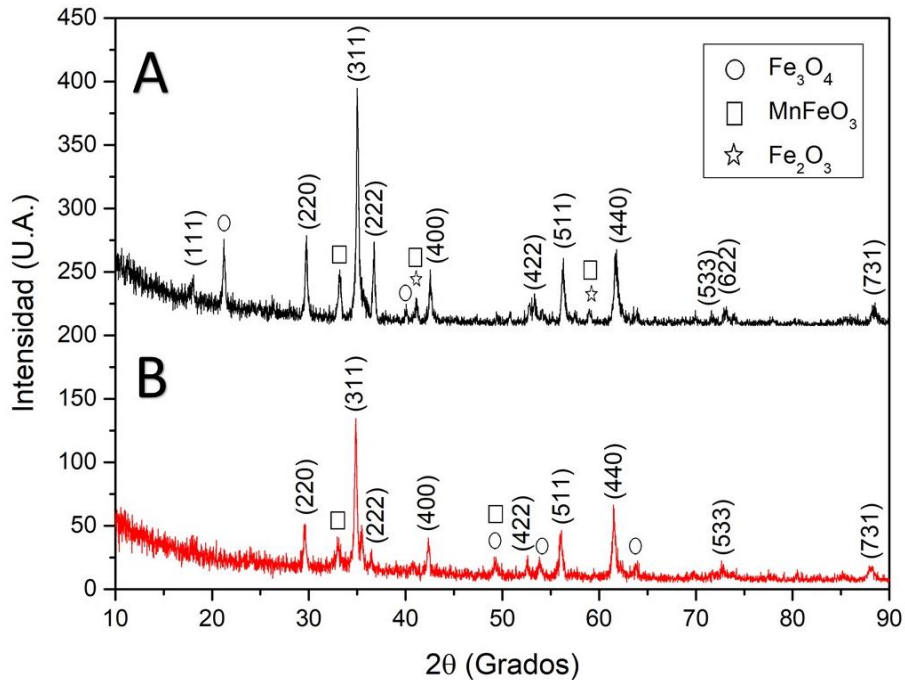


Figura 11. Patrón de difracción de MnFe_2O_4 antes de calcinarse (A) y después de calcinarse a $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 h (B). Se indica con distintas geometrías la presencia de fases cristalinas secundarias, pertenecientes a Fe_3O_4 , MnFeO_3 , y Fe_2O_3 .

Basándose en estos resultados, es posible afirmar que la muestra antes de calcinarse consiste en una mezcla de MnFe_2O_4 , Fe_3O_4 , MnFeO_3 y Fe_2O_3 . Sin embargo, el proceso de calcinación favorece la pureza de la estructura cristalina de la ferrita de manganeso, al eliminar las fases cristalinas pertenecientes a la hematita. Sin embargo, aún es posible encontrar distintos picos de difracción anexados a planos cristalinos de la bixbita c y la magnetita, indicando todavía la presencia de fases cristalinas secundarias. Esto puede deberse a que, según lo reportado por Lungu et al., 2015, las ferritas de manganeso son inestables en aire, provocando que los iones Mn^{2+} encontrados sobre la superficie de la ferrita se oxiden y pasen a formar Mn^{3+} , lo que lleva a la disociación de la ferrita y provocando la aparición de otras fases cristalinas.

Se calculó el tamaño promedio de dominio cristalino en las nanopartículas de MnFe_2O_4 calcinadas. Esto se realizó empleando la ecuación de Scherrer (**Ecuación 2**):

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots(\text{Ecuación 2})$$

donde D es el tamaño de dominio cristalino, λ es la longitud de onda de la radiación $Cu\ \kappa\alpha$, β es la anchura media altura (FWHM) del pico de difracción, y θ es el ángulo de difracción. De esta manera se encontró que el tamaño promedio del dominio cristalino de las nanopartículas de $MnFe_2O_4$ calcinadas es de 36.5 nm.

La **Figura 12** muestra las imágenes de STEM tomadas a las nanopartículas de $MnFe_2O_4$ luego de ser recocidas. En la **Figura 12A** se presenta una vista panorámica del material sintetizado; mientras que en las **Figuras 12B** y **12C** se muestran mayores acercamientos a las nanopartículas, con los que es posible apreciar una morfología cúbica característica de las ferritas de manganeso. El espacio interplanar d fue medido en la Fig. **12D**, obteniendo un valor de 0.21 nm. Este corresponde al plano (400) de la ferrita de manganeso, de acuerdo a los resultados de XRD.

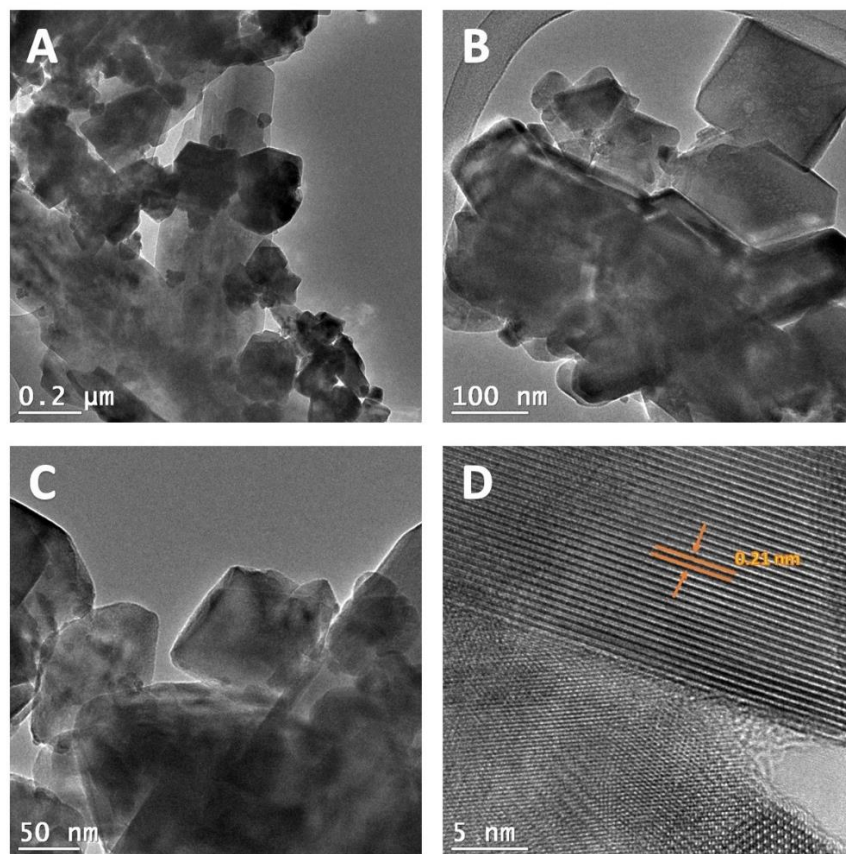


Figura 12. Imágenes de STEM del material sintetizado con vista panorámica de las nanopartículas (A), y acercamientos donde se puede apreciar la morfología cúbica de las ferritas (B, C). También se muestra el espacio interplanar del material (D).

En la **Figura 13** se presenta un histograma con la distribución de los tamaños de partícula encontrados para la muestra de MnFe_2O_4 calcinada. Es posible observar que la mayoría de nanopartículas se encuentra en el rango de los 80 a los 100 nm, obteniéndose un tamaño promedio de 91.9 nm.

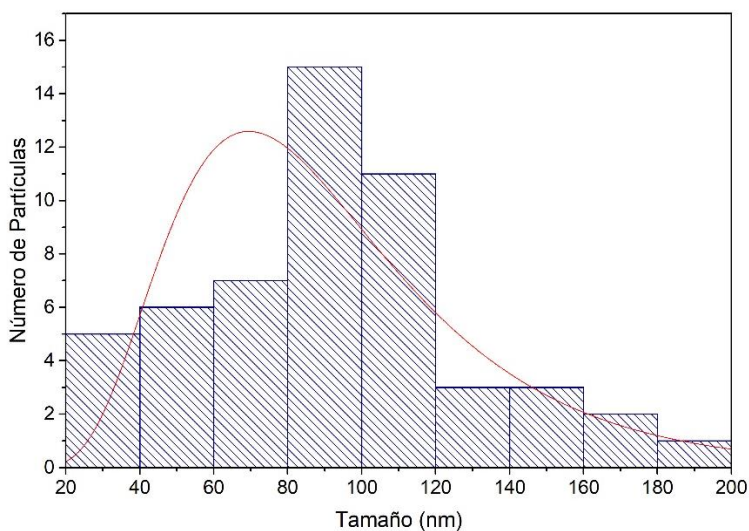


Figura 13. Distribución de tamaños de las nanopartículas de MnFe_2O_4 calcinadas.

En la **Figura 14** se observan los resultados del mapeo químico realizado a las nanopartículas de MnFe_2O_4 calcinadas. En la **Figura 14A** se presenta una imagen de la región analizada, mientras que en **14B**, **14C**, **14D** y **14E** se señala la presencia de los átomos de hierro (Fe), manganeso (Mn), oxígeno (O) y cobre (Cu), respectivamente. De esta manera es posible identificar claramente la distribución de cada uno de los elementos que conforman al material, incluyendo una contaminación por cobre en la muestra.

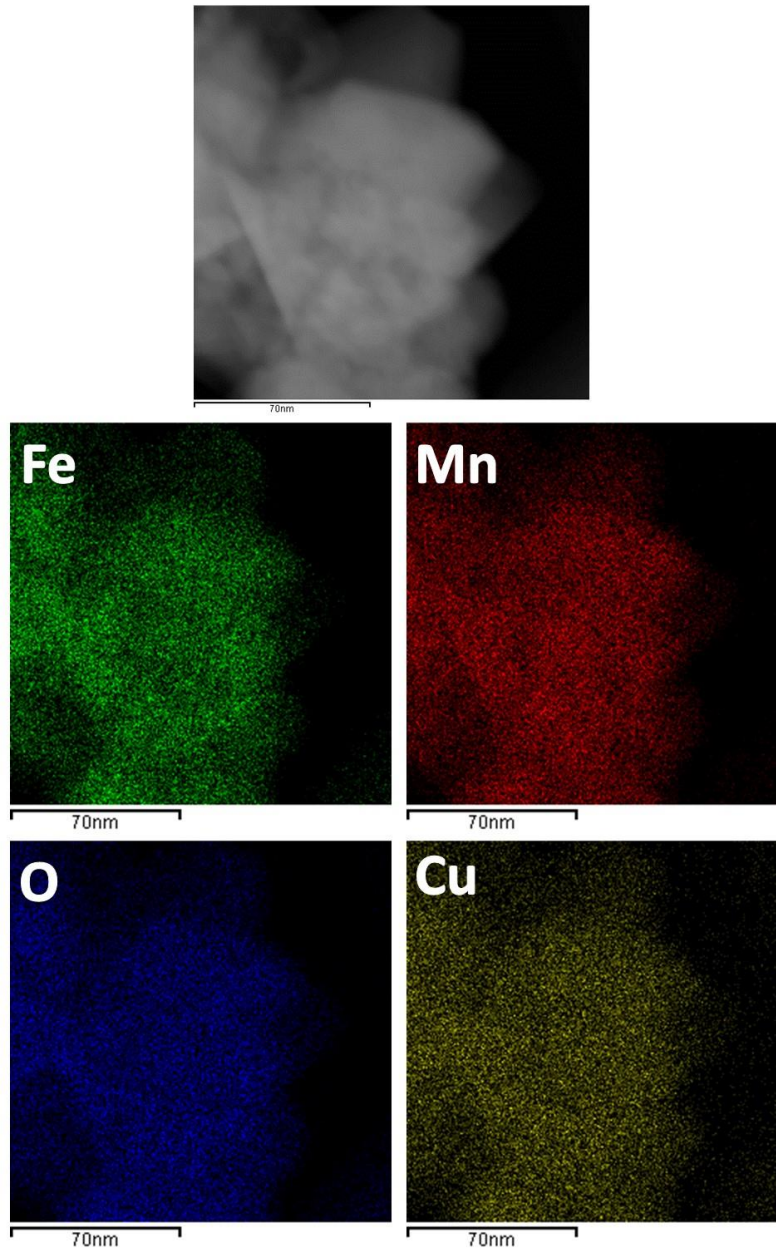


Figura 14. Mapeo químico de las nanopartículas de MnFe_2O_4 calcinadas obtenido por la técnica de STEM. Se muestra la región analizada, resaltando los átomos de los elementos encontrados: hierro (Fe), manganeso (Mn), oxígeno (O) y cobre (Cu).

Para comprobar que las ferritas efectivamente estuviesen recubiertas con ZnO después de someterlos a depósitos por ALD, se seleccionaron las muestras M50 y M250, y se les tomaron imágenes de STEM para tratar de observar las capas nanométricas de ZnO sobre las

partículas de MnFe_2O_4 . Así, la **Figura 15** muestra las micrografías tomadas a nanopartículas de las muestras M50 y M250. En las **Figuras 15A** y **15B** se aprecian nanopartículas de ferrita de manganeso pertenecientes a la muestra M50. En esta muestra no es posible distinguir una capa nanométrica bien definida que indique la presencia de óxido de zinc. En las **Figuras 15C** y **15D** se muestran micrografías de las nanopartículas de ferrita de manganeso correspondientes a la muestra M250. Al igual que en las partículas M50, las imágenes de STEM no distinguen la presencia de un recubrimiento superficial de ZnO sobre las ferritas M250.

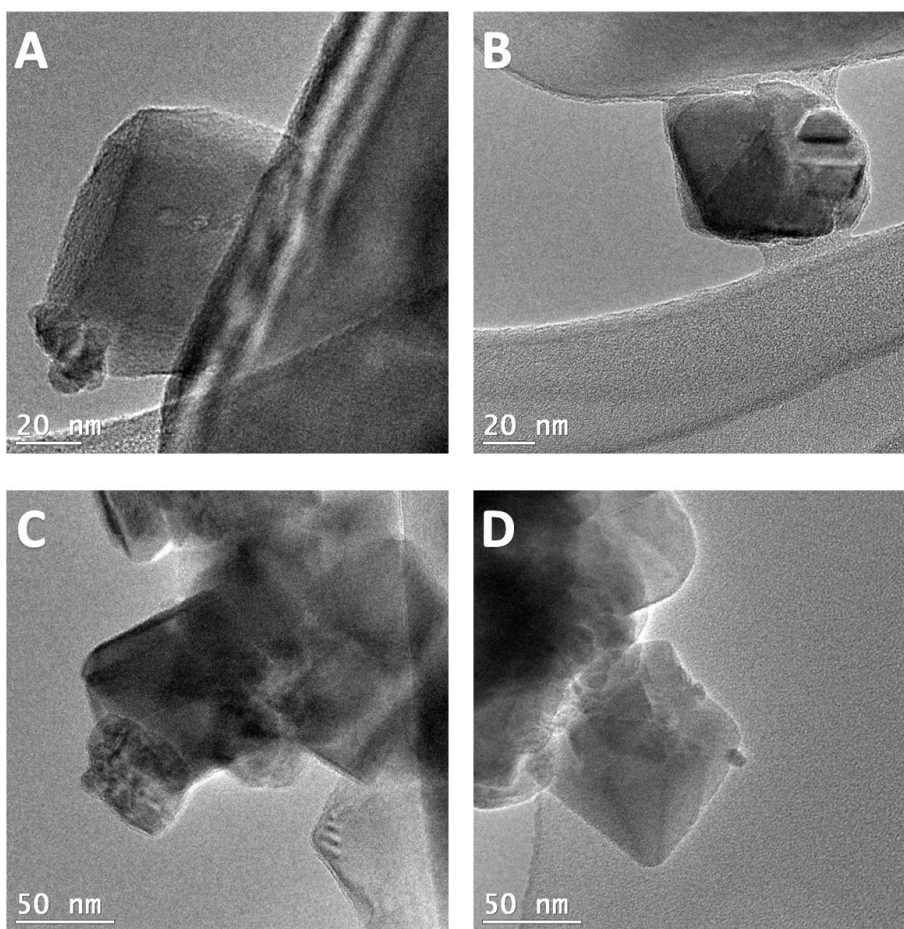


Figura 15. Imágenes de STEM de las nanopartículas de ferrita de manganeso pertenecientes a los grupos M50 (A, B), y M250 (C, D).

Se realizó un mapeo químico a las nanopartículas pertenecientes a las muestras M50 y M250 (**Figura 16**). La **Figura 16A** muestra la región analizada perteneciente a la muestra M50, mientras que la **Figura 16B** indica con puntos de color morado los átomos de zinc adheridos a esa zona. De manera homóloga, la **Figura 16C** presenta el área estudiada de la muestra M250, y **16D** representa con puntos de color verde los átomos de zinc ubicados en dicho lugar. Es notable el aumento en la concentración de átomos de zinc al pasar de M50 a M250, es decir, al incrementar el número de ciclos ALD que se utiliza para recubrir las ferritas de manganeso. Sin embargo, a pesar de que este estudio permite demostrar la presencia de zinc en la superficie de las nanopartículas, la cantidad de recubrimiento no es significativa a comparación con otros elementos tales como el manganeso o el hierro.

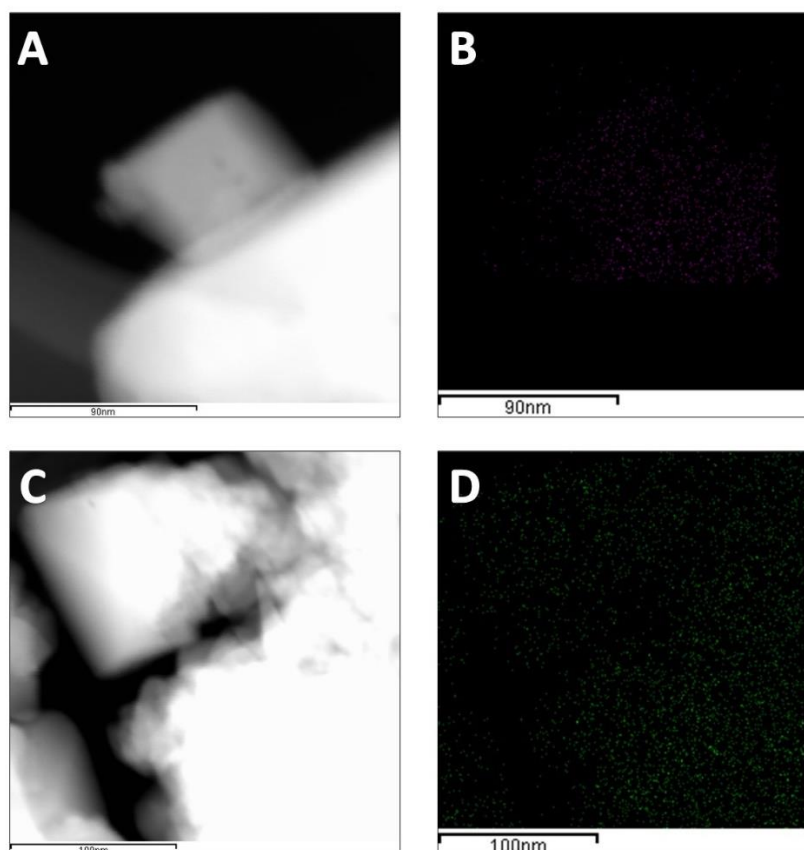


Figura 16. (A) Nanopartículas de la muestra M50 sujetas a mapeo químico, resaltando en color morado los átomos de Zn adheridos a su superficie (B). (C) Nanopartículas de la muestra M250 sujetas a mapeo químico, resaltando de color verde los átomos de Zn en su superficie (D)

La **Figura 17** muestra los resultados del análisis por EDS realizados a las nanopartículas de MnFe_2O_4 calcinadas (**Figura 17A**), a las nanopartículas de la muestra M50 (**Figura 17B**), y a las de la muestra M250 (**Figura 17C**). En la **Figura 17A** Es posible confirmar la presencia de los elementos constituyentes de una ferrita de manganeso: hierro (Fe), manganeso (Mn), y oxígeno (O). Sin embargo, también se observa la presencia de contaminación por cobre (Cu), la cual puede deberse a errores durante la metodología de síntesis. Mientras tanto, en las **Figuras 17B** y **17C**, además de notar la presencia de los elementos químicos anteriormente mencionados, es posible encontrar una pequeña señal a 0.92 keV atribuida al zinc, pero dado que se encuentra en una posición donde también aparece un pico característico del cobre (que contamina la muestra) no es posible asegurar que la señal se deba a un recubrimiento de óxido de zinc.

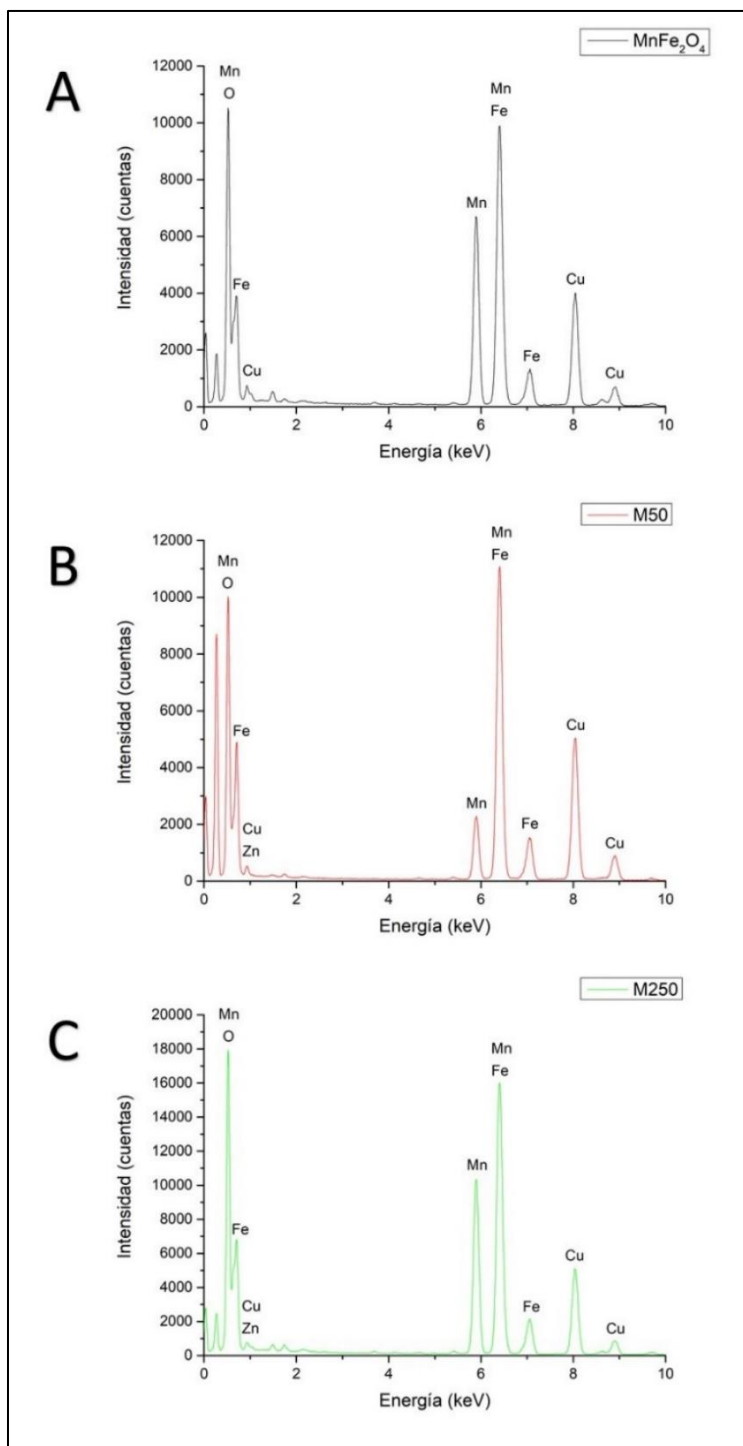


Figura 17. Espectros de EDS de las nanopartículas de MnFe₂O₄ calcinadas (A), así como de las muestras M50 (A), y M250 (C).

Con el objetivo de conocer la naturaleza magnética de las nanopartículas de MnFe_2O_4 , así como de las nanopartículas de las muestras M50, M150, y M250, se llevó a cabo un análisis por magnetometría de muestra vibrante a temperatura ambiente (**Figura 18**). Así, la curva de magnetización de las nanopartículas de MnFe_2O_4 calcinadas indica una tendencia al comportamiento superparamagnético. Su valor de magnetización de saturación es de 30.38 emu/g, con una coercitividad de 259.17 Oe. Al analizar la curva de magnetización de las nanopartículas pertenecientes a la muestra M50 se encontró que exhibe un comportamiento imposible de diferenciar de las nanopartículas sin recubrir. Es decir, la muestra M50 arroja un valor de magnetización de saturación de 30.3 emu/g, mientras que su coercitividad es de 259.17 Oe. Por otra parte, la curva de magnetización de la muestra M150 presenta una magnetización de saturación de 27.45 emu/g, y una coercitividad de 280.53. Finalmente, la curva de magnetización de la muestra M250 tiene una magnetización de saturación de 22.33. Es posible que estos valores de coercitividad, que deberían ser cercanos a cero en un material superparamagnético, puedan deberse al tamaño de partícula, el cual debería encontrarse alrededor de los 20 nm para exhibir un único dominio magnético, así como a la contaminación con cobre que presentan las muestra.

Los resultados señalan un aumento en coercitividad y una disminución en saturación de magnetización conforme las nanopartículas de MnFe_2O_4 se recubren con una mayor cantidad de óxido de zinc. Es decir, existe una relación directa entre la cantidad de zinc que posee la muestra, con su respuesta magnética.

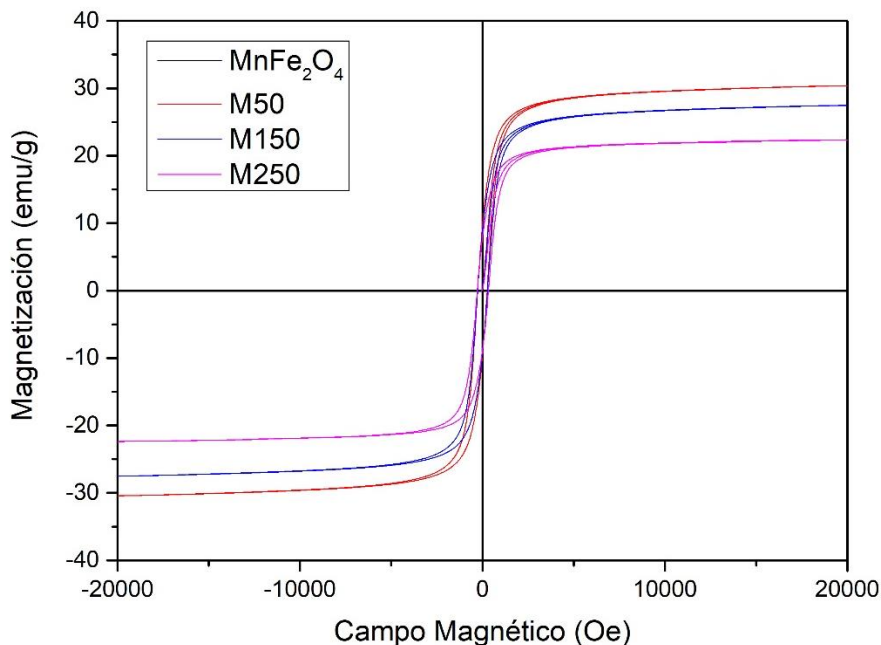


Figura 18. Comparación entre la curva de magnetización de las nanopartículas magnéticas recién sintetizadas y las de la muestra M150.

6.3 Degradación Fotocatalítica de Rojo Amaranto

Los resultados de la degradación fotocatalítica del colorante Rojo Amaranto empleando las nanopartículas magnéticas de ferrita de manganeso recubiertas con ZnO pertenecientes a las muestras M50, M150 y M250 se presentan en la **Figura 19**. En la **Figura 19A** se aprecia el espectro UV-Vis del colorante a lo largo de los 240 minutos de proceso fotocatalítico utilizando la muestra M50, además de una gráfica que indica el porcentaje de degradación obtenido durante este mismo tiempo. Así, la muestra M50 obtuvo una degradación máxima del 42.7 %. Mientras tanto, la **Figura 19B** muestra el espectro de UV-Vis característico del colorante a lo largo del tiempo utilizando la muestra M150, además de una gráfica con su respectivo porcentaje de degradación. Se encontró que la muestra M150 es capaz de degradar hasta un 51 % durante este lapso de tiempo. La **Figura 19C** muestra el espectro UV-Vis del colorante Rojo Amaranto durante el proceso fotocatalítico utilizando la muestra M250, así como una gráfica con su respectivo porcentaje de degradación. En este caso, el porcentaje máximo de degradación a lo largo de 240 minutos fue del 60.8 %. Dado que el aumento en

el porcentaje de degradación aumentó a la par de la cantidad de ciclos ALD de ZnO depositados sobre MnFe_2O_4 , es posible inferir que entre mayor sea la cantidad de óxido de zinc, mejor será su desempeño como material fotocatalítico.

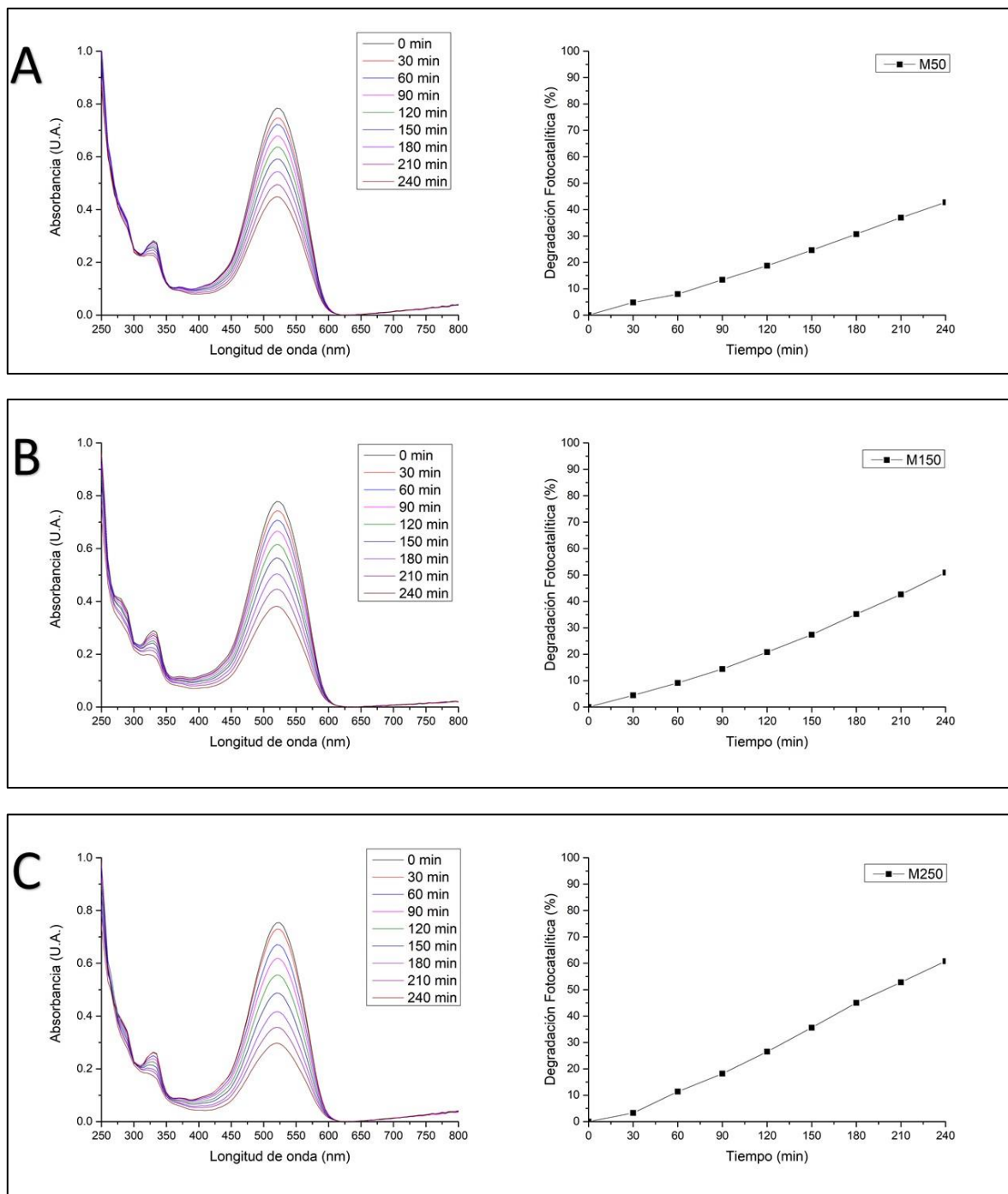


Figura 19. Espectros de UV-Vis del colorante Rojo Amaranto a lo largo del proceso fotocatalítico utilizando las muestras M50 (A), M150 (B), y M250 (C), además de sus respectivas gráficas de porcentaje de degradación.

Para ilustrar la degradación del Rojo Amaranto en el espectro visible, en la **Figura 20** se muestran fotografías del colorante al ser sometido a la prueba de degradación fotocatalítica utilizando la muestra M250.

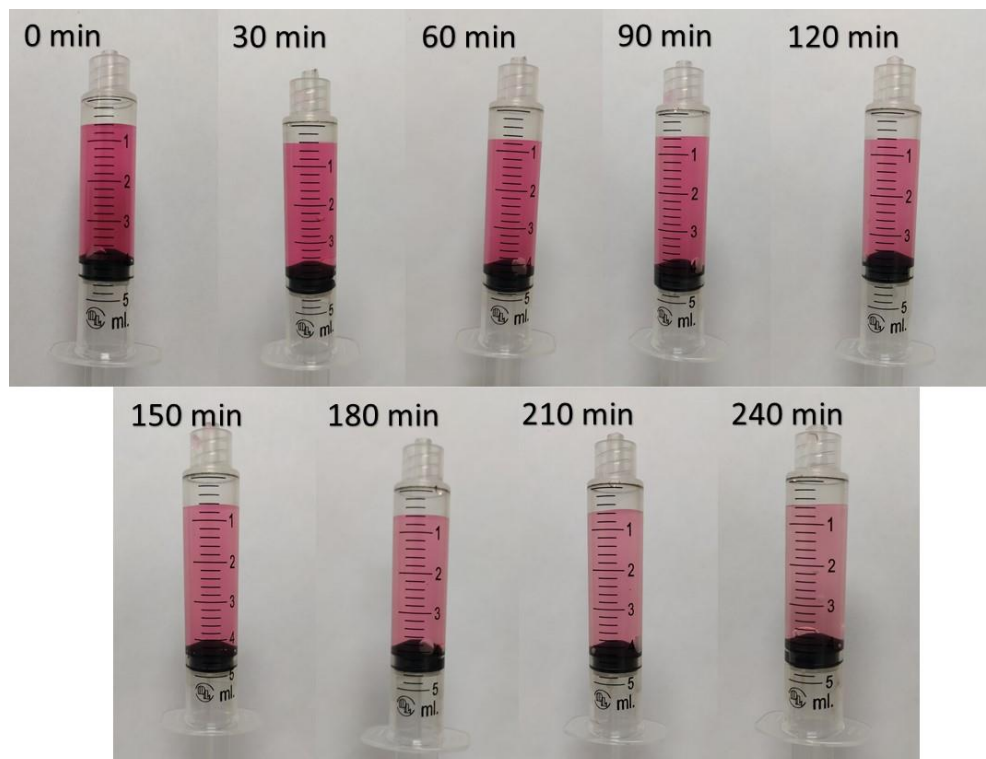


Figura 20. Degradación del colorante Rojo Amaranto, reflejado en su cambio de coloración, a lo largo de 240 minutos utilizando como material fotocatalizador la muestra M250.

8. Conclusiones

En el presente trabajo se sintetizaron nanopartículas magnéticas de MnFe_2O_4 mediante el método hidrotermal. Su estructura cristalina fue analizada mediante la técnica de difracción de rayos X, y se encontró que poseen una estructura cúbica tipo espinela con presencia de fases cristalinas secundarias ajenas a su arreglo atómico. Para disminuir la presencia de estas fases, se recurrió a un tratamiento térmico que disminuyó la aparición de las fases cristalinas secundarias. Así mismo, a partir de los resultados obtenidos de dicha difracción de rayos X, se estimó el tamaño de dominio cristalino según la ecuación de Scherrer, obteniendo un resultado de 36.5 nm.

Con el uso de un microscopio electrónico de transmisión y barrido se indagó en la morfología del nanomaterial obtenido, encontrando partículas de geometría cúbica aglomeradas, las cuales poseían un tamaño promedio de 91.9 nm. También se midió el espacio interplanar d , obteniendo un resultado de 0.21 nm, el cual puede ser relacionado al plano (400) de MnFe_2O_4 . Luego de depositar distintas cantidades de ZnO sobre las nanopartículas mediante el método de ALD, se buscó observar estas películas mediante la técnica de STEM, pero no fue posible reconocerlas. Es posible que los efectos de contraste en la imagen imposibiliten su visualización. A pesar de esto, un mapeo químico realizado a algunas de las muestras demostró que sí hay ZnO presente.

La técnica de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X fue empleada para obtener un análisis elemental de las nanopartículas de MnFe_2O_4 antes y después de ser sometidas a depósito por ALD. Todas mostraron la presencia de los elementos constituyentes de una ferrita de manganeso, pero también se encontró con cobre, el cual estaría contaminando al nanomaterial. En el caso de las partículas a las que se expuso a óxido de zinc, el espectro EDS muestra un pico de baja intensidad para el elemento zinc, por lo que podría concluirse que las nanopartículas no fueron expuestas de manera homogénea a los precursores de ZnO durante los ciclos de ALD.

Para conocer la naturaleza magnética de las nanopartículas de MnFe_2O_4 con y sin ZnO se recurrió a la magnetometría de muestra vibrante. En todas las muestras se observó una tendencia hacia el superparamagnetismo; y es posible señalar un aumento en el valor de

coercitividad de la mano con una disminución en saturación de magnetización conforme se añade ZnO. Por lo tanto, existe una relación entre la cantidad de zinc que posee la muestra, con su respuesta magnética.

Los ensayos de degradación fotocatalítica utilizando las nanopartículas magnéticas fueron realizados bajo irradiación UV durante 240 minutos. Así, se encontró que la muestra expuesta a 250 ciclos de ALD fue la que mostró mejor actividad en la degradación del colorante Rojo Amaranto, alcanzando un porcentaje de degradación del 60.8 %

9. Trabajo a Futuro

Para indagar aún más en la presencia de ZnO sobre las muestras a las cuales se les sometió a ciclos de ALD, se sugiere la llevar a cabo análisis por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. Con esta, debería ser posible notar la huella espectral del Zn.

También, en los ensayos de degradación fotocatalítica, se sugiere realizar pruebas de reusabilidad del material fotoactivo. Esto podría brindar información importante para su consideración como material con potenciales aplicaciones a gran escala.

Se sugiere, además, realizar estudios de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier para identificar los subproductos orgánicos generados durante el proceso de fotocatalisis.

Se recomienda depositar ZnO mediante la técnica de ALD sobre otros tipos de ferritas, tales como CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , o ZnFe_2O_4 , para comparar sus eficiencias fotocatalíticas. También podría variarse el colorante utilizado para la degradación y el número de ciclos ALD.

10. Referencias

- Adeyeye, A. O., & Shimon, G. (2015). Growth and characterization of magnetic thin film and nanostructures. *Magnetism of Surfaces, Interfaces, and Nanoscale Materials*, 1–41. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-62634-9.00001-1>
- Azuma, D. (2018). Magnetic materials. *Wide Bandgap Power Semiconductor Packaging*, 97–107. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102094-4.00005-0>
- Bayda, S., Adeel, M., Tuccinardi, T., Cordani, M., & Rizzolio, F. (2019). The history of nanoscience and nanotechnology: From chemical–physical applications to nanomedicine. *Molecules*, 25(1), 112. <https://doi.org/10.3390/molecules25010112>
- CD Bioparticles Company. (2020). Properties and Applications of Magnetic Nanoparticles. Recuperado el 27 de Enero del 2022. Sitio web: https://www.cd-bioparticles.com/t/Properties-and-Applications-of-Magnetic-Nanoparticles_55.html
- Cullity, B., & Graham, C. (2011). *Introduction to magnetic materials* (2nd ed.). John Wiley & Sons.
- Garcia-Muñoz, P., Fresno, F., de la Peña O’Shea, V., & Keller, N. (2019). Ferrite Materials for Photoassisted Environmental and Solar Fuels Applications. *Topics In Current Chemistry*, 378(1). doi: 10.1007/s41061-019-0270-3
- Guerrero-Coronilla, I., Morales-Barrera, L., & Cristiani-Urbina, E. (2015). Kinetic, isotherm and thermodynamic studies of amaranth dye biosorption from aqueous solution onto water hyacinth leaves. *Journal of Environmental Management*, 152, 99–108. doi: 10.1016/j.jenvman.2015.01.026
- He, K. (2010). *Quantitative Phase Imaging of Magnetic Nanostructures Using Off-Axis Electron Holography* [Tesis Doctoral, University of Arizona].
- Huang, G., Lu, C., & Yang, H. (2019). Magnetic nanomaterials for magnetic bioanalysis. *Novel Nanomaterials for Biomedical, Environmental and Energy Applications*, 89–109. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814497-8.00003-5>
- Hussain, M., Xia, M., Xiao-NaRen, Akhtar, K., Nawaz, A., Sharma, S., & Javed, Y. (2020). Ferrite Nanoparticles for Biomedical Applications. *Magnetic Nanoheterostructures*, 243-265. doi: 10.1007/978-3-030-39923-8_7

- Iacovacci, V., Lucarini, G., Ricotti, L., & Menciacchi, A. (2016). Magnetic field-based technologies for lab-on-a-chip applications. *Lab-on-a-Chip Fabrication and Application*. <https://doi.org/10.5772/62865>
- Ibadon, A., & Fitzpatrick, P. (2013). Heterogeneous photocatalysis: Recent advances and applications. *Catalysts*, 3(1), 189–218. <https://doi.org/10.3390/catal3010189>
- Ismail, A. F., Khulbe, K. C., & Matsuura, T. (2019). Ro membrane characterization. *Reverse Osmosis*, 57–90. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-811468-1.00003-7>
- Kafshgari, L., Ghorbani, M., & Azizi, A. (2018). Synthesis and characterization of manganese ferrite nanostructure by co-precipitation, sol-gel, and hydrothermal methods. *Particulate Science and Technology*, 37(7), 904–910. <https://doi.org/10.1080/02726351.2018.1461154>
- Karpínska, J., & Kotowska, U. (2019). Removal of Organic Pollution in the Water Environment. *Water*, 11(10), 2017. doi: 10.3390/w11102017
- Kefeni, K. K., Mamba, B. B., & Msagati, T. A. M. (2017). Application of spinel ferrite nanoparticles in water and wastewater treatment: A Review. *Separation and Purification Technology*, 188, 399–422. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.07.015>
- Kurian, M., & Thankachan, S. (2021). Structural diversity and applications of spinel ferrite core - Shell nanostructures- A review. *Open Ceramics*, 8, 100179. doi: 10.1016/j.oceram.2021.100179
- Leskelä, M., Niinistö, J., & Ritala, M. (2014). Atomic layer deposition. *Comprehensive Materials Processing*, 101–123. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-096532-1.00401-5>
- Lungu, A., Malaescu, I., Marin, C. N., Vlazan, P., & Sfirloaga, P. (2015). The electrical properties of manganese ferrite powders prepared by two different methods. *Physica B: Condensed Matter*, 462, 80–85. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2015.01.025>
- Mathew, D. S., & Juang, R.-S. (2007). An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. *Chemical Engineering Journal*, 129(1–3), 51–65. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.11.001>

- Nageeb, M. (2013). Adsorption Technique for the Removal of Organic Pollutants from Water and Wastewater. *Organic Pollutants - Monitoring, Risk And Treatment*. doi: 10.5772/54048
- Nasrollahzadeh, M., Atarod, M., Sajjadi, M., Sajadi, S. M., & Issaabadi, Z. (2019). Plant-mediated green synthesis of nanostructures: Mechanisms, characterization, and applications. *Interface Science and Technology*, 199–322. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-813586-0.00006-7>
- National Center for Biotechnology Information (2023). PubChem Compound Summary for CID 13506, Amaranth. Recuperado el 20 de mayo del 2023. Sitio web: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Amaranth>
- Palagummi, S., & Yuan, F.-G. (2016). Magnetic levitation and its application for low frequency vibration energy harvesting. *Structural Health Monitoring (SHM) in Aerospace Structures*, 213–251. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100148-6.00008-1>
- Patil, S., & Burungale, V. (2020). Physical and chemical properties of nanomaterials. *Nanomedicines for Breast Cancer Theranostics*, 17–31. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-820016-2.00002-1>
- Pullar, R. C. (2012). Hexagonal Ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite Ceramics. *Progress in Materials Science*, 57(7), 1191–1334. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.04.001>
- Quintili, M. (2019). Nanociencia y Nanotecnología... un mundo pequeño. Cuadernos Del Centro De Estudios De Diseño Y Comunicación, (42). doi: 10.18682/cdc.v42i42.1430
- Rafique, M., Tahir, M. B., Rafique, M. S., & Hamza, M. (2020). History and fundamentals of nanoscience and nanotechnology. *Nanotechnology and Photocatalysis for Environmental Applications*, 1–25. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-821192-2.00001-2>
- Ramadoss, G., Suriyaraj, S., Sivaramakrishnan, R., Pugazhendhi, A., & Rajendran, S. (2021). Mesoporous ferromagnetic manganese ferrite nanoparticles for enhanced visible light mineralization of azoic dye into nontoxic by-products. *Science Of The Total Environment*, 765, 142707. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.142707

- Rasaili, P., Sharma, N. K., & Bhattarai, A. (2022). Comparison of ferromagnetic materials: Past work, recent trends, and applications. *Condensed Matter*, 7(1), 12. <https://doi.org/10.3390/condmat7010012>
- Raval, N., Maheshwari, R., Kalyane, D., Youngren-Ortiz, S. R., Chougule, M. B., & Tekade, R. K. (2019). Importance of physicochemical characterization of nanoparticles in pharmaceutical product development. *Basic Fundamentals of Drug Delivery*, 369–400. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-817909-3.00010-8>
- Ren, G., Han, H., Wang, Y., Liu, S., Zhao, J., Meng, X., & Li, Z. (2021). Recent Advances of Photocatalytic Application in Water Treatment: A Review. *Nanomaterials*, 11(7), 1804. doi: 10.3390/nano11071804
- Salem, A., Ahmed, M. & El-Shahat, M. (2016). Selective adsorption of amaranth dye on Fe₃O₄/MgO nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids*, 219, 780–788. doi 10.1016/j.molliq.2016.03.084
- Semeraro, P., Gabaldón, J., Fini, P., Núñez, E., Pellicer, J., Rizzi, V., & Cosma, P. (2018). Removal of an Azo Textile Dye from Wastewater by Cyclodextrin-Epichlorohydrin Polymers. *Cyclodextrin - A Versatile Ingredient*. doi: 10.5772/intechopen.72502
- Soler, M., & Paterno, L. (2017). Magnetic Nanomaterials. *Nanostructures*, 147-186. doi: 10.1016/b978-0-323-49782-4.00006-1
- Soufi, A., Hajjaoui, H., Elmoubarki, R., Abdennouri, M., Qourzal, S., & Barka, N. (2021). Spinel ferrites nanoparticles: Synthesis methods and application in heterogeneous Fenton oxidation of organic pollutants – a review. *Applied Surface Science Advances*, 6, 100145. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100145>
- Sung Lee, J., Myung Cha, J., Young Yoon, H., Lee, J.-K., & Keun Kim, Y. (2015). Magnetic multi-granule nanoclusters: A model system that exhibits universal size effect of magnetic coercivity. *Scientific Reports*, 5(1). <https://doi.org/10.1038/srep12135>
- Swathi, S., Yuvakkumar, R., Kumar, P. S., Ravi, G., & Velauthapillai, D. (2021). Annealing temperature effect on cobalt ferrite nanoparticles for photocatalytic degradation. *Chemosphere*, 281, 130903. doi:10.1016/j.chemosphere.2021.130903

- Wang, J., Yang, J., Li, X., Wang, D., Wei, B., & Song, H. et al. (2016). Preparation and photocatalytic properties of magnetically reusable Fe₃O₄@ZnO core/shell nanoparticles. *Physica E: Low-Dimensional Systems And Nanostructures*, 75, 66-71. doi: 10.1016/j.physe.2015.08.040
- Zhou, X., & Thompson, G. E. (2017). Electron and photon based spatially resolved techniques. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803581-8.10140-7>