

Universidad de Panamá
Vicerrectoría de Investigación y Postgrado
Programa de Licenciatura en Física

**Síntesis de Nanoferritas de Cobre por el Método Cerámico Asistido por Molienda
Mecánica**

Por
Miguel E. Coronado A.

Trabajo de tesis para optar por el título de Licenciado en Física

Dr. Juan A. Jaén
Asesor

Panamá, República de Panamá

2022

Dedicatoria

Dedico este trabajo a mi Abba Padre, cuyo cuidado y fuerzas me sostienen; a mi padre, Esteban Coronado, y a mi madre, Carmen Arias, por todo su apoyo. También, dedico este trabajo a una mujer muy especial, mi amada esposa Abril Paola, quien ha estado conmigo desde el principio y cuya ayuda incondicional, motivación continua y amor sincero nunca me han faltado.

Agradecimientos

Doy mi más sincero agradecimiento a todas las personas que contribuyeron a la realización de este trabajo. Al Dr. Juan A. Jaén, asesor, por toda la orientación brindada; a los profesores: MSc. Eduardo Chung, Lic. Josefina Iglesias y MSc. Miguel Jiménez.

Agradezco la Vicerrectoría de Investigación y Postgrado por el apoyo financiero para el desarrollo de la investigación, a SENACYT por el financiamiento extendido por medio del plan de becas de Excelencia para el Estudio de Ciencias Básicas y Matemáticas, a INDICASAT-AIP por el apoyo con las medidas SEM y en particular al Dr. Mosar. También Extiendo mi gratitud al Grupo Catalizadores y Absorbentes - Universidad de Antioquia por la diligencia en la entrega de los difractogramas.

Índice de figuras

Figura 1	Representación de la estructura espinela. Tomado de (Masunga et al., 2019)	8
Figura 2	El gráfico muestra el incremento del número de publicaciones por año que involucran a la ferrita de cobre. Adaptado de (Masunga <i>et al.</i> , 2019)	9
Figura 3	Modalidad de reflectancia total atenuada. Adaptado de (ThermoFisher Scientific, s. f.)	13
Figura 4	Espectro FTIR-ATR del bagazo de caña (BC) y celulosa control (CC). Tomado de (Zara <i>et al.</i> , 2017)	14
Figura 5	Espectro EDS de hidroxiapatita dopada con zinc. Adaptado de (Predoi <i>et al.</i> , 2019)	15
Figura 6	Diagrama de DRX correspondiente a la fase de composición $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ indexada en base a una celda unidad típica de perovskita ortorrómbica Pnma y parámetros de red a=0.541 nm b=0.763 nm y c=0.540 nm Tomado de (González C., 2016).	16
Figura 7	Superficies de fractura. Micrografía electrónica de una superficie de fractura dúctil de un acero de bajo carbono donde se observan las cavidades típicas de un proceso de rotura lenta con alta deformación plástica. Tomado de (Ipohorski & B. Bozzano, 2013)	17
Figura 8	Molino Planetary Mill PULVERISETTE 5/2. Imagen tomada de (Fritsch GmbH, s. f.)	19
Figura 9	Horno XD-1600MT Imagen tomada de (Zhengzhou Brother Furnace Co., s. f.)	19
Figura 10	Muestras sintetizadas.	20
Figura 11	Código de muestras.	20
Figura 12	ALPHA II espectrómetro FT-IR. Imagen tomada de (Bruker, s. f.)	21
Figura 13	Microscopio electrónico de barrido Quattro S Thermo Scientific. Imagen tomada de (ThermoFisher Scientific, s. f.)	22
Figura 14	XPert PANalytical Empyrean Serie II - Alpha1. Imagen tomada de (Empyrean Alpha 1, s. f.)	23

Figura 15	Mastersizer 3000. Imagen tomada de (Malvern Panalytical, s. f.).	24
Figura 16	Muestras sin molienda, calcinadas a: a) 400°C y b) 900°C	25
Figura 17	Coloración de las muestras calcinadas a 400°C	26
Figura 18	Coloración de las muestras calcinadas a 900°C	26
Figura 19	Espectros FTIR-ATR de la hematita y óxido de cobre utilizado para la síntesis.	27
Figura 20	Espectro FTIR-ATR de muestras sin molienda, calcinadas a: a) 400°C y b) 900°C.	28
Figura 21	Espectro FTIR-ATR de muestras de 2 h molienda, calcinadas a: a) 400°C y b) 900°C.	28
Figura 22	Espectro FTIR-ATR de muestras de 4 h molienda, calcinadas a: a) 400°C y b) 900°C.	29
Figura 23	Muestras sin molienda, calcinadas a 900°C por: 2 horas (a, b), 4 horas (c, d), 8 horas (e, f), 12 horas (g, h) y 20 horas (i, j).	30
Figura 24	Muestras con molienda de 2 horas, calcinadas a 900°C por: 2 horas (a, b), 4 horas (c, d), 8 horas (e, f), 12 horas (g, h) y 20 horas (i, j).	31
Figura 25	Muestras con molienda de 4 horas, calcinadas a 900°C ordenadas de forma ascendente al tiempo de calcinación.	32
Figura 26	Espectro EDS de la muestra MC098h. El inserto muestra imagen SEM del área seleccionada para el análisis.	33
Figura 27	Mapeo EDS de los elementos O, Fe y Cu en la muestra MC098h	34
Figura 28	Comparación de picos de MC298h con patrón de la fase a) tetragonal y b) cúbica de la ferrita de cobre.	36
Figura 29	Difractograma DRX de la muestra MC098h	37
Figura 30	Difractograma DRX de la muestra MC298h	38
Figura 31	Difractograma DRX de la muestra MC498h	38

Figura 32	Distribución del tamaño de partículas en función de la densidad de número, para muestras molidas por 4 horas y calcinadas a 900°C, con distintos tiempos de calcinación.	39
Figura 33	Distribución del tamaño de partículas entre muestras calcinadas a 900°C por 20 horas con 2 y 4 horas de molienda.	40
Figura 34	Espectro FTIR-ATR de hematita, oxido de cobre, muestras molidas por 4 horas, calcinadas por 8 horas a 400°C y 900°C.	41
Figura 35	Espectro FTIR-ATR de hematita y muestras molidas por 0, 2 y 4 horas, calcinadas por 8 horas a 900°C.	42

Índice de Tablas

Tabla 1	Porciones de reactivos para cada muestra.	18
Tabla 2	Resultados EDS de muestras calcinadas a 900 °C	35
Tabla 3	Fases encontradas en las muestras con el X'Pert HighScore.	36
Tabla 4	Fases encontradas de la base de datos del X'Pert HighScore.	37
Tabla 5	Resultados Rietveld para los difractogramas de las muestras MC098h, MC298h y MC498h.	39

Índice general

Resumen

Capítulo 1: Introducción

1.1. Antecedentes	1
1.2. Planteamiento del problema	4
1.3. Propuesta	5
1.4. Objetivos	6

Capítulo 2: Marco Teórico

2.1. Las ferritas	7
2.1.1. Estructura de las ferritas de cobre	7
2.1.2. Propiedades y Aplicaciones	8
2.2. Métodos de síntesis de nano particuladas	10
2.2.1. Físicos	10
2.2.1.1. Método cerámico	10
2.2.1.2. Condensación en gas inerte	11
2.2.2. Físicos-químicos	
2.2.2.1. Coprecipitación	11
2.2.2.2. Hidrotérmico	12
2.2.2.3. Sol-gel	12
2.2.2.4. Pechini	12
2.2.3. Química verde	12
2.3. Técnicas de caracterización	
2.3.1. Caracterización estructural	13
2.3.1.1. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier en modo de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)	13
2.3.1.1. Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)	14
2.3.1.2. Difracción de Rayos X (DRX)	15
2.3.2. Caracterización Morfológica	16
2.3.2.1. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	16
2.3.2.2. Distribución de tamaño de partículas.	17

Capítulo 3: Parte Experimental

3.1. Materiales para la síntesis	18
3.2. Etapas para la síntesis de las ferritas de cobre	18
3.2.1. Molienda mecánica	18
3.2.2. Tratamiento térmico	19
3.3. Instrumentación para caracterización de las muestras.	21
3.3.1. Espectrometría de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	21
3.3.2. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Rayos X de Dispersión de Energía (EDS).	22
3.3.3. Difracción de Rayos X (DRX)	23
3.3.4. Distribución de tamaño de partículas.	23
Capítulo 4: Resultados	
4.1. Evaluación cualitativa según coloración	25
4.2. Análisis de los espectros FTIR-ATR	27
4.3. Microscopia Electrónica de Barrido SEM	29
4.4. Espectroscopía de Rayos X de Dispersión de Energía (EDS).	33
4.5. Difracción de Rayos X (DRX)	35
4.6. Distribución de tamaño de partículas.	39
Capítulo 5: Discusión	41
Conclusiones	44
Referencias Bibliográficas	45

Resumen

Se sintetizaron muestras de ferrita de cobre por el método cerámico con molienda de baja energía y calcinación a partir de mezclas equimolares de óxido de Cobre (II) y Óxido de Hierro (III). Se usaron, como variables experimentales, dos tiempos de molienda, dos temperaturas de calcinación y cinco tiempos de calcinación.

Las muestras se caracterizaron con espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, microscopía Electrónica de Barrido, Espectroscopía de Rayos X de Dispersión de Energía, Difracción de Rayos X y distribución de tamaños.

Los análisis FTIR mostraron que únicamente las muestras calcinadas a 900 °C presentaron el pico característico de la ferrita de cobre, con estos resultados se eligieron las muestras con las propiedades esperadas para realizar los análisis más detallados. Por otra parte, las imágenes SEM mostraron que la formación de conglomerados tiene relación directa con el tiempo de calcinación, los espectros EDS y DRX confirman la formación de ferrita de cobre tetragonal. Esta fase se obtiene pura en muestras molidas por 2 y 4 horas, calcinadas a 900°C por 8 horas. Con un análisis Rietveld de los polvos obtenidos a 900 °C se obtuvo que el tamaño de cristalito es de unos 70 nm.

1.1. Antecedentes

Los métodos de síntesis son determinantes en las características de los nanomateriales, ya sea en tamaño, forma, propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas. Dependiendo de la aplicación, se debe elegir el método apropiado que favorezca dichas características de un nanomaterial. Para el caso de las ferritas de cobre, se han realizado estudios (Masunga *et al.*, 2019) que relacionan los diversos métodos de síntesis con las características morfológicas, cristalinas y de conductividad que están poseen, así como de las ventajas y desventajas de dichos métodos de síntesis. Dicho estudio da ideas a los investigadores sobre que método es mejor para sintetizar el nano material en función a la aplicación que desean crear.

Las ferritas de cobre han sido estudiadas en diferentes campos de aplicación, por ejemplo, para la biorremediación de las aguas, aplicaciones biomédicas y en componentes electrónicos, entre otras. En la biorremediación de las aguas se han utilizado diversos métodos de síntesis, desde la coprecipitación hasta la química verde, dando buenos resultados para el saneamiento de las aguas. Mediante la coprecipitación (Singh & Rachna, 2020), se ha logrado sintetizar ferrita de cobre con tamaños de cristalitas aproximados a los 23 nm dispuestos en conglomerados del orden de un micrómetro, se mezcló en solución con la polianilina, luego se hizo un calentamiento y formación de precipitado con el cual se redujo aún más el tamaño de partícula. En su aplicación para medir la eficiencia de eliminación del ion Cr (VI) por CuFe_2O_4 -PANI se obtuvo un 92 % de eficiencia al usarse por primera vez y un 60 % tras usarlo por cuarta vez en una concentración de 0.5 g/40 mL.

Utilizando el intercambio químico en solución acuosa con precipitación se ha logrado (Tu *et al.*, 2017) que los tamaños de las partículas sean de la escala de decenas de nanómetros con una forma casi esférica. Al utilizarse las ferritas de cobre en el proceso de absorción de plomo en el agua se logró una eficiencia del 92 % en una concentración de 20 mg/mL.

A través del método hidrotérmico (Nadeem *et al.*, 2021), el tamaño de grano estimado mediante un cálculo con los datos de XRD fue de 24.49 nm y su forma en las imágenes SEM

muestran estructuras cristalinas cúbicas, en cuanto a su aplicación se demostró que se da la degradación foto catalítica de las sustancias tóxicas y reciclaje de estas nanopartículas.

En un estudio utilizando química verde para la síntesis (Sreekala *et al.*, 2021), los resultados revelaron una morfología similar a una esfera para la nanoferrita de cobre cúbica sintetizada con un tamaño medio de cristalito de 9 nm; con las cuales se obtuvo una eficiencia de 84% de remoción del contaminante en una relación de 10 a 40 mg/mL.

Los materiales utilizados en aplicaciones biomédicas no debe ser tóxicos y debe poder manejarse con seguridad, por lo que las ferritas para este tipo de aplicación deben cumplir estas características. Kurian *et al.* (2021) reportan la síntesis de ferritas de cobre con tamaños promedios alrededor de los 25.6 nm por el método hidrotermal y 91.2 nm con solvotermal, en estudios anteriores de estos autores (Kurian & Mathew, 2018) se indica que la fase obtenida es cúbica. Debido a la naturaleza de su investigación (inducción de hipertemia controlada en organismos) requieren una alta cristalinidad para potenciar las propiedades magnéticas y reducir la actividad reactiva química (Talaie *et al.*, 2021).

Para aplicaciones electrónicas, como en pseudo condensadores electroquímicos (Rocha *et al.*, 2019), se ha sintetizado ferritas de cobre a partir de baterías de ion litio usadas con tamaños de cristalitos aproximados a los 20 μm con formas geométricas irregulares. Al estudiar las propiedades pseudocapacitivas de las ferritas sintetizadas; se ha obtenido que la CuFe_2O_4 – LiB tiene una eficiencia de carga del 84,1%, características electroquímicas prometedoras para su aplicación en pseudocondensadores.

Los estudios fotocatalíticos de CuFe_2O_4 tetragonal y cúbica (Koppala *et al.*, 2021) mostraron una degradación del 89% y 93 % del colorante rodamina-B (RhB), respectivamente, bajo irradiación UV-A (366 nm) en 90 min. Las muestras utilizadas en este estudio presentan formas cristalinas de 1 μm , aproximadamente.

Una investigación sobre la ferrita de cobre con trióxido de tungsteno (Tudorache, 2018) sugiere utilizar esta mezcla como material activo para sensores de humedad. Una muestra de

ferrita pura manifiesta pequeños valores de permitividad relativa y la muestra con 20% de adición de tungsteno muestra grandes valores de permitividad relativa. El caso se ve invertido para la permeabilidad magnética lo que indica que la adición de cantidades cada vez mayores de trióxido de tungsteno hace menos magnética a la ferrita de cobre. En una composición de $\text{CuFe}_2\text{O}_4 - 20\% \text{WO}_3$ se obtuvo tamaños de cristal cercanos a los $4.45 \mu\text{m}$ con alta sensibilidad de humedad.

Se estudiaron las ferritas de cobre con compuesto quitosano (Chen *et al.*, 2020), para el recubrimiento de un sensor electroquímico, obteniendo como resultado una banda estrecha muy selectiva al tomar medidas eléctricas en muestras líquidas.

La cristalinidad y tamaño de cristal de las ferritas sintetizadas por el método cerámico es mayor al de todas las técnicas químicas y menor al método de combustión. La distribución del tamaño de grano es muy heterogénea que consiste en nanoestructuras tubulares similares al bambú, con un tamaño promedio de grano de 125 nm (Deraz, 2010).

Los materiales con estructuras cristalinas puras, aún sin ser granos menores a 100 nm , tienen propiedades con potencial para aplicaciones como se ha visto en los estudios anteriores en aplicaciones de nanoferritas de cobre en la electrónica y fotocatalisis, se prioriza potenciar las propiedades magnéticas y semiconductoras de banda estrecha de la ferrita de cobre, por encima de obtener tamaños nanométricos.

1.2. Planteamiento del problema

Cuando se visualizan aplicaciones donde no es necesario formar granos con tamaños de cristalitas tan pequeños, resulta con mayor utilidad métodos cerámicos de síntesis o reacciones en estado sólido, ya que se tiene un gran manejo del control de variables y se produce una alta cristalinidad en una ancha distribución de tamaños (Masunga *et al.*, 2019).

Al referirnos al método cerámico, muchas publicaciones lo relacionan solo con el de molienda de alta entalpia y tratamiento térmico. Sin embargo, estos solo son una de las formas en cómo se usa el método cerámico. Las moliendas de bajas revoluciones y posterior tratamiento

térmico es una modalidad poco explorada del método cerámico de síntesis que podría ofrecer propiedades útiles en ciertas aplicaciones. Con moliendas de bajas revoluciones los polvos precursores deben mezclarse e iniciar una reacción en estado sólido, lo cual debe favorecer el posterior tratamiento térmico, reduciendo el elevado consumo de energía al exponer la muestra a altas temperaturas por prolongados periodos a fin de obtener la fusión de los compuestos y síntesis del material con las características deseadas.

Encontrar una configuración adecuada para la síntesis, haciendo uso de una molienda de bajas revoluciones es la situación por desarrollar en este estudio.

1.3. Propuesta

Se propone en esta investigación, la síntesis de ferrita de cobre a escalas nanométricas, mediante el método cerámico. Aplicando moliendas de bajas revoluciones y dos temperaturas de calcinación en diferentes tiempos, se espera formar ferrita de cobre con tamaños nanométrico (o aproximados a estos) y con alta cristalinidad, las cuales son propiedades útiles, comprobadas, para aplicaciones electrónicas.

Este proyecto es de gran importancia por el aporte que brinda a otras investigaciones que se están realizando en Panamá y que utilizan nanomateriales. Investigaciones realizadas por el Laboratorio de Espectroscopía Mössbauer y en los Departamentos de Física y de Química Física de la Universidad de Panamá. Las investigaciones del laboratorio tienen como objetivo aplicar estos materiales en temas de interés nacional, como las mejoras en las formas de almacenamiento de energía proveniente de fuentes renovables (parques solares, eólicos o mareomotrices), entre otras.

1.4. Objetivos

General: Sintetizar y Caracterizar Estructural y Morfológica ferritas de cobre nanoparticuladas.

Específicos:

- Sintetizar nano ferritas de cobre con el método cerámico con activación mecánica, i.e. molienda mecánica de baja energía y tratamiento térmico.
- Caracterizar las muestras con espectroscopía ATR-FTIR.
- Caracterizar estructuralmente las muestras con Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS),
- Determinar la composición de fases mediante Difracción de Rayos X (DRX)
- Determinar la morfología y tamaño de las partículas mediante las técnicas de microscopia electrónica de barrido (SEM) y perfiles de distribución de tamaño de partículas (Light Scattering)
- Determinar la configuración de síntesis óptima, dentro del rango estudiado, para la formación de ferrita de cobre monofásica.

2.1. Las ferritas

Las ferritas son cerámicas ferrimagnéticas formados por la reacción de óxidos férricos con otros óxidos. Su principal característica es presentar muy alta resistividad eléctrica y una alta permeabilidad magnética (American Heritage®, 2020). Las propiedades de las ferritas por sí mismas tienen aplicaciones prácticas en la fabricación de núcleos de transformadores, inductores, imanes permanentes y otros elementos de la electrónica.

En las últimas dos décadas, los investigadores en ciencia de los materiales e ingeniería, química, física y tecnología han adquirido especial interés en las ferritas nanoparticuladas, esto debido a que la reducción de las partículas a tamaño nanométricos altera las propiedades magnéticas y de conductibilidad (Grande, 2007). Estas propiedades son la base de la tecnología moderna, lo que conlleva una importante evolución.

La reducción en el tamaño de las partículas a escala nanométrica permite que se amplifiquen propiedades relacionadas con la superficie de las partículas, ya que la superficie relativa de las sustancias aumenta al disminuir el tamaño de las partículas; de forma similar las propiedades cuánticas que determinan las interacciones de Van der Waals se manifiestan fuertemente cambiando propiedades macroscópicas.

2.1.1. Estructura de las ferritas de cobre

Existen diferentes tipos de ferritas con características y estructuras muy distintivas; entre las más importantes destacan las ortoferritas $MFeO_3$ (Ita *et al.*, 2003) con estructura cristalina ortorrómbica, ferritas tipo garnet $M_3Fe_5O_{12}$ (Yur'ev & Yushchuk, 2013), hexaferritas $MFe_{12}O_{19}$ (Timofeev *et al.*, 2019), y las ferritas tipo espinela MFe_2O_4 (Farid *et al.*, 2018.)

En esta investigación es de especial interés las nanopartículas de ferrita de cobre ($CuFe_2O_4$) con estructura de espinela. La estructura de espinela normal cúbica se representa clásicamente por la fórmula química AB_2O_4 . Tanto A^{+2} como B^{+3} son cationes metálicos en posiciones

tetraédricas y octaédricas de la red FCC, respectivamente, formada por arreglos de iones O^{2-} (Masungaet *et al.*, 2019) (Fig.1). Esta ferrita generalmente está representada por la fórmula $(Cu^{2+})_{1-x}(Fe^{3+})_x[(Cu^{2+})_x(Fe^{3+})_{2-x}]O_4^{2-}$ donde los iones dentro de los corchetes ocupan los sitios B y los iones fuera del corchete ocupan los sitios A. La ferrita de cobre ideal adopta una estructura de espinela inversa ($x = 1$) con 8 iones Cu^{2+} en sitios B y 16 iones Fe^{3+} distribuidos equitativamente entre los sitios A y B por celda unitaria. Este tipo de estructura presentan alta resistencia eléctrica lo que las hace muy útiles para la construcción de núcleos de transformadores y filtros de señales, en especial las de microondas (Murugesan *et al.*, 2017) y (Tahir Farid *et al.*, 2018).

La estructura molecular de la nanoferrita de cobre se clasifica dentro de los materiales con estructuras polimórficas de tipo tetragonal al igual que las dos formas de óxidos de titanios (TiO_2): rutilo y anatasa, cuyas propiedades fotocatalizadoras, pigmentación, absorción de luz ultravioleta y alto índice de refracción les hacen muy útiles en diversas aplicaciones industriales (Nora M., 2015).

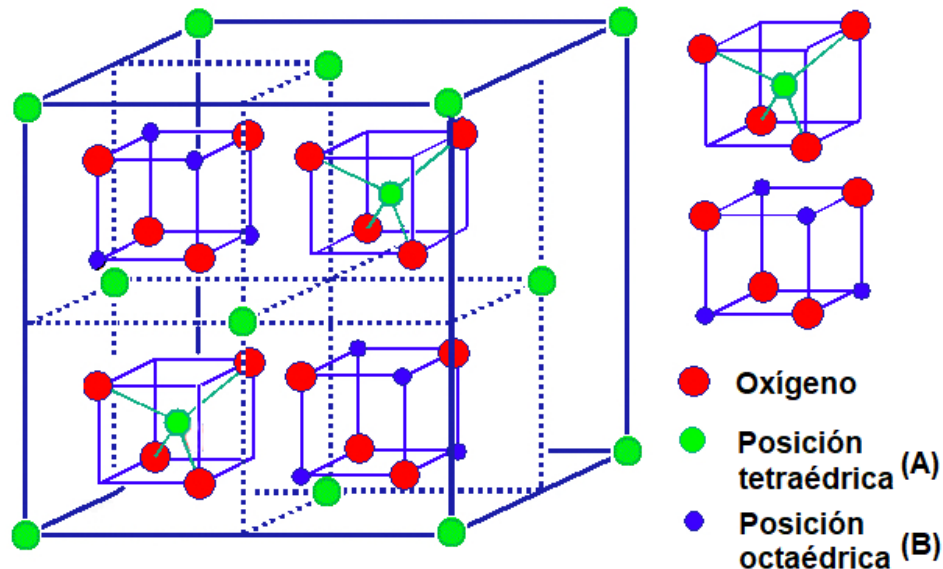


Fig. 1. Representación de la estructura espinela.
Tomado de (Masungaet al., 2019)

2.1.2. Propiedades y Aplicaciones

Con la disminución del tamaño de partículas se generan nuevas propiedades que pueden mejorar características útiles para aplicaciones. Por ejemplo: la ferrita de cobre con

estructura de espinela inversa tiene gran eficiencia en la actividad foto catalítica en solución oxidante (Anandan *et al.*, 2017) y las ferritas de cobre con estructura de espinela normal son buenos fotocatalizadores debido a su estabilidad fotoquímica, bajo costo y toxicidad (Zhao *et al.*, 2017). Estos estudios prevén que las nanoferritas de cobre tienen utilidad potencial como: antibacteriano (Muthukumar *et al.*, 2018), fotodegradadores de colorantes, catalizador en la producción de gas hidrógeno de bajo costo, en la oxidación de tolueno y descomposición del metanol presente en muchos desechos industriales (Masunga *et al.*, 2019). En las últimas tres décadas se han incrementado el número de investigaciones sobre las ferritas de cobre (Fig. 2.). Esto es un gran indicativo del valor científico, ecológico y comercial que actualmente tiene esta ferrita.

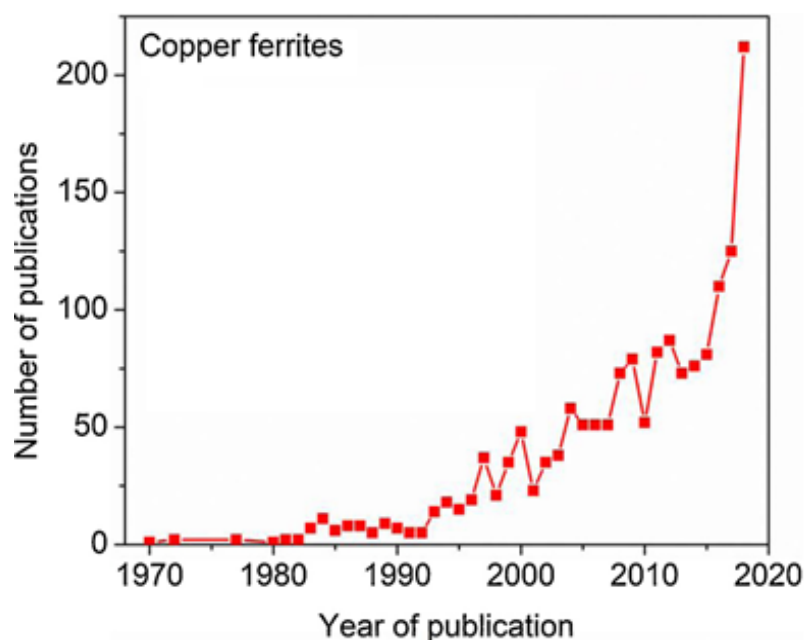


Fig.2 El gráfico muestra el incremento del número de publicaciones por año que involucran a la ferrita de cobre. Adaptado de (Masunga *et al.*, 2019)

En la búsqueda por mejorar propiedades fisicoquímicas de materiales que son útiles para aplicaciones, se ha dopado con otros materiales y realizados estudios de caracterización. Entre los estudios realizados en torno a esta modalidad, podemos mencionar: ferrita de cobre dopada con Níquel $Ni_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ (se determinó que el aumento en la concentración del níquel aumenta la saturación magnética, disminuye la coercitividad y los parámetros dieléctricos) (Saleem *et al.*, 2020), ferrita de cobre dopada con Rutenio $Ru_xCuFe_2O_4$ (dopando la ferrita con rutenio se aumentó la saturación magnética, a su vez esta mostró una

relación directa con la temperatura de calcinación; el material presentó una baja pérdida dieléctrica con el aumento de la frecuencia) (Manikandan *et al.*, 2019), polianilina dopada con ferrita de cobre PANI/CuFe₂O₄ (las partículas de ferrita de cobre se incrustan en la matriz de las polianilina formando la estructura núcleo-caparazón, lo cual mejora las propiedades de adsorción de compuestos tóxicos industriales en aguas residuales) (Sultana *et al.*, 2012) y ferrita de cobre dopado con Zinc Zn_xCu_{1-x}Fe₂O₄(este compuesto mostro una más alta resistencia eléctrica que la ferrita ordinaria) (Tony Dhiwahar *et al.*, 2020).

Además de las aplicaciones ya mencionadas, se han documentado otras utilidades para las ferritas de cobre. Por ejemplo: en fabricación conjunta de fibras de poliéster para la fabricación de textiles anti-bacteriales (Bashiri Rezaie *et al.*, 2019) y aplicaciones en nano tecnología (nano inductores, condensadores y nano fibras) y (Goldman, n.d.).

2.2. Métodos de síntesis de nanoparticulas

2.2.1. Físicos

Son métodos que utilizan principios mecánicos y térmicos para la síntesis de los nanomateriales. Estos métodos tienen pocas variables que controlar, lo que hace fácil la modificación de condiciones de síntesis para la obtención de materiales con características deseadas.

2.2.1.1. Método cerámico

Es un proceso de la pulvimetalurgia o metalurgia de polvos que consiste en mezclar polvos haciendo uso de la energía mecánica durante una molienda. Esto se hace con tres posibles fines: propiciar una reacción química en estado sólido, reducción del tamaño de las partículas o formar una aleación. El proceso consiste en colocar la mezcla de polvos en un recipiente con bolas (canicas); el recipiente será agitado por el molino de manera que el polvo y las canicas choquen entre sí, triturando los materiales. Se produce una modificación del tamaño de dominio cristalino y microdeformaciones y en algún caso se puede provocar modificaciones en la distribución catiónica de la estructura. Las propiedades finales de los polvos preparados o modificados por esta técnica son dependientes del tipo de molino

empleado, relación masa polvo/bolas, diámetro de bolas, etc. Luego, se le da un tratamiento térmico a alta temperatura obteniendo así materiales con propiedades deseadas o mejoradas. (Marinca, Chicinaş & Isnard, 2013) y (Dufour *et al.*, 1995). Para este método de síntesis se necesitan controlar variables como tamaño y peso de las bolas, tiempo de molienda, revoluciones por minuto, temperatura de calentamiento, tiempo de calentamiento, rapidez de calentamiento y/o enfriamiento.

2.2.1.2. Condensación en gas inerte

Se emplea en la preparación de nano partículas magnéticas de Fe, Co y Ni. Consiste en evaporar el metal a temperaturas sobre 1500°C e introducirlos en una atmósfera de un gas inerte de alta pureza como el helio o nitrógeno. Cuando los átomos metálicos pierden su energía cinética, se condensan y forman un polvo ultrafino (Djekoun *et al.*, 2009). Lo prometedor de este método es la obtención de nanopartículas con tamaños por debajo de 100 nm y con gran uniformidad. Este método demanda de alto consumo de energía eléctrica y los gases refrigerantes.

2.2.2. Físicos-químicos

Se aplican técnicas físicas como las mencionadas anteriormente e incorporan reactivos químicos sintéticos, entre los métodos de esta clasificación se tiene coprecipitación, hidrotérmico, Pechini, Sol-gel. La ventaja de estos métodos consiste en que se pueden sintetizar las partículas en soluciones a bajas temperaturas y con relativa mayor rapidez que con los métodos físicos. Sin embargo, la mayoría de los equipos que se necesitan usar son de elevado costo y la cantidad de sustancia que se puede producir por vez, suele ser menor a la de métodos físicos.

2.2.2.1. Coprecipitación

Se busca separar los compuestos útiles mediante la precipitación, ya sea de las impurezas o del material deseado. Usando soluciones y aditivos en una reacción controlada se obtienen las nano partículas deseadas (Pooladi *et al.*, 2019) y (Dufour *et al.*, 1995), Este método requiere que la solución pase por lo menos 24 horas en un agitador para asegurar la

reacción de todos los compuestos, luego se debe centrifugar para precipitar, deshidratar y calcinar; este proceso puede tomar hasta 4 días dando al final poca cantidad.

2.2.2.2. Hidrotérmico

Consiste en colocar la disolución (la mezcla disuelta en agua u otro solvente) en un recipiente cerrado calentado por encima de su punto de ebullición, elevando la presión de manera que reaccionen o se disuelvan especies poco solubles en condiciones de presión normal (Muthukumar *et al.*, 2018) y (Dufou *et al.*, 1995). Este método se centra en el crecimiento cristalino y es útil para aplicaciones de semiconductores donde la dirección del cristal afecta la conductibilidad eléctrica.

2.2.2.3. Sol-gel

Consiste en reacciones químicas a baja temperatura de materiales amorfos y cristalinos. Empieza con la condensación del precursor en una solución (sol) de partículas nanométricas que conforman un colide. La posterior condensación y polimerización inorgánica forman una red de óxido de metal denominada gel húmedo. Con la formación del gel se procede al secado de este, ya sea a temperatura ambiente o con un tratamiento térmico adicional, para obtener el estado cristalino final. (Ferreira *et al.*, 2019)

2.2.2.4. Pechini

No es un método como tal, ya que asiste tanto al método de sol-gel como al hidrotérmico. En este se emplea ácido cítrico, nítricos y glicerinas como acelerantes en las reacciones (Loghman-Estarki *et al.*, 2017).

2.2.3. Química verde

Este método incorpora reactivos de origen orgánico para catalizar reacciones y así reducir la temperatura a la cual se manejan las reacciones de síntesis normalmente. Esta técnica está en desarrollo por lo que no se tiene gran documentación sobre el tema (Méndez *et al.*, 2020). Pero está dando buenos resultados.

2.3. Técnicas de caracterización

La caracterización es el estudio de las propiedades estructurales, morfológicas, físicas y químicas de una sustancia; que realizamos empleando diversas técnicas espectroscópicas, microscópicas, químicas y físicas de reacción.

2.3.1. Caracterización estructural

2.3.1.1. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier en modo de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)

Utiliza ondas electromagnéticas en la región del infrarrojo, se puede medir la absorbancia o la transmitancia de la onda al pasar por la muestra, haciendo un barrido desde el infrarrojo cercano hasta el infrarrojo lejano. La modalidad de Reflectancia Total Atenuada (ATR) funciona midiendo los cambios que ocurren en un haz IR reflejado internamente cuando el haz entra en contacto con una muestra. Un haz IR se dirige a un cristal ópticamente denso con un alto índice de refracción en un cierto ángulo. Esta reflectancia interna crea una onda evanescente que se extiende más allá de la superficie del cristal en la muestra mantenida en contacto con el cristal.

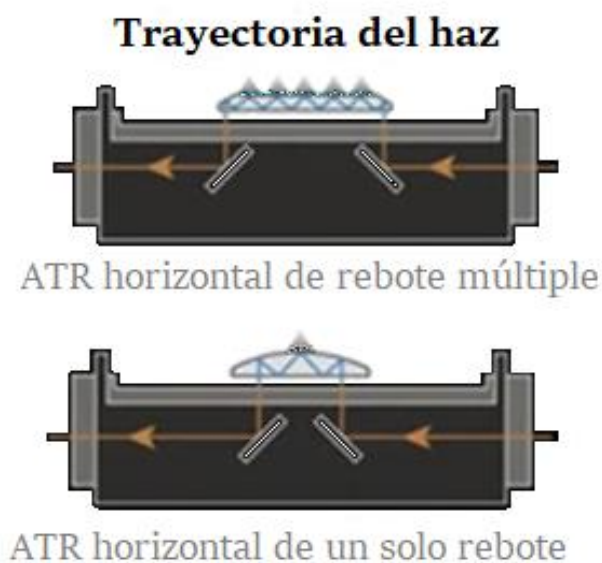


Fig.3 Modalidad de reflectancia total atenuada. Adaptado de (ThermoFisher Scientific, s. f.)

En regiones del espectro IR donde la muestra absorbe energía, la onda evanescente se atenuará. El haz atenuado regresa al cristal, luego sale del extremo opuesto del cristal y se dirige al detector en el espectrómetro IR (Fig.3). El detector registra el haz IR atenuado como una señal de interferograma, que luego se puede utilizar para generar un espectro IR. (ThermoFisher Scientific, s. f.)

Se analiza la atenuación de la onda transmitida y determina la cantidad de energía absorbida de manera que se pueden observar moléculas específicas, como es el caso de la Fig.4. Este método de caracterización se utiliza para control de calidad o para determinar compuestos. Esta técnica puede distinguir enlaces químicos de redes cristalinas inorgánicas por las estrechas bandas de absorción que estos manifiestan (Mondragón C., 2017).

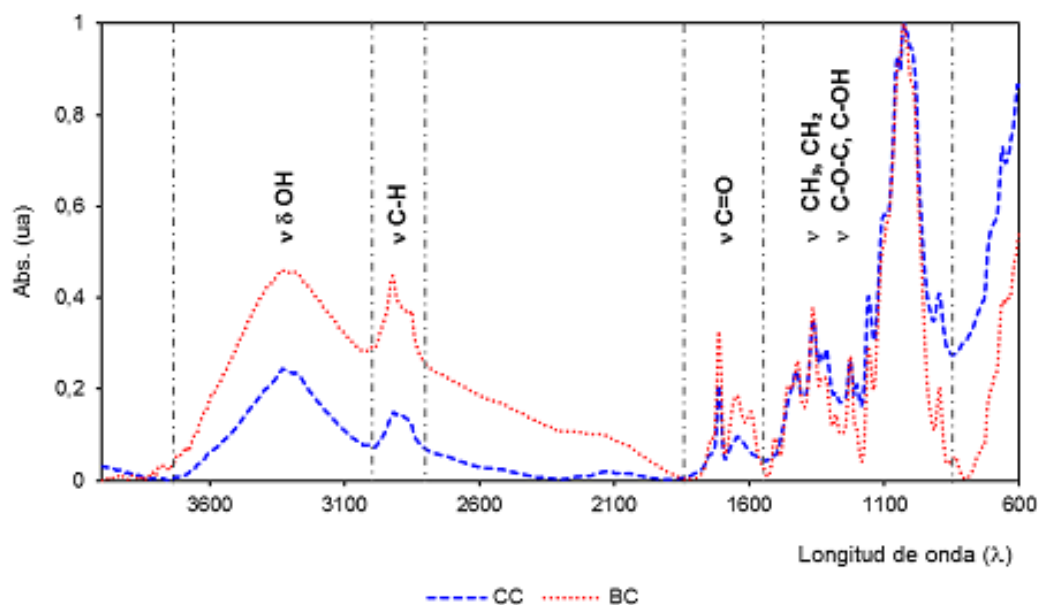


Fig.4 Espectro FTIR-ATR del bagazo de caña (BC) y celulosa control (CC). Tomado de (Zara *et al.*, 2017)

2.3.1.2. Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)

La espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS, también abreviada EDX o XEDS) es una técnica analítica que permite la caracterización química / análisis elemental de materiales (Fig.5). Una muestra excitada por una fuente de energía (como el haz de electrones de un microscopio electrónico) disipa parte de la energía absorbida expulsando un electrón de capa central. Un electrón de capa externa de mayor energía procede a llenar su

lugar, liberando la diferencia de energía como un rayo X, lo que genera un espectro característico basado en su átomo de origen. Esto permite el análisis de la composición de un volumen de muestra, dado que ha sido excitado por la fuente de energía. La posición de los picos en el espectro identifica el elemento, mientras que la intensidad de la señal corresponde a la concentración del elemento (Thermo Fisher Scientific, s. f.).

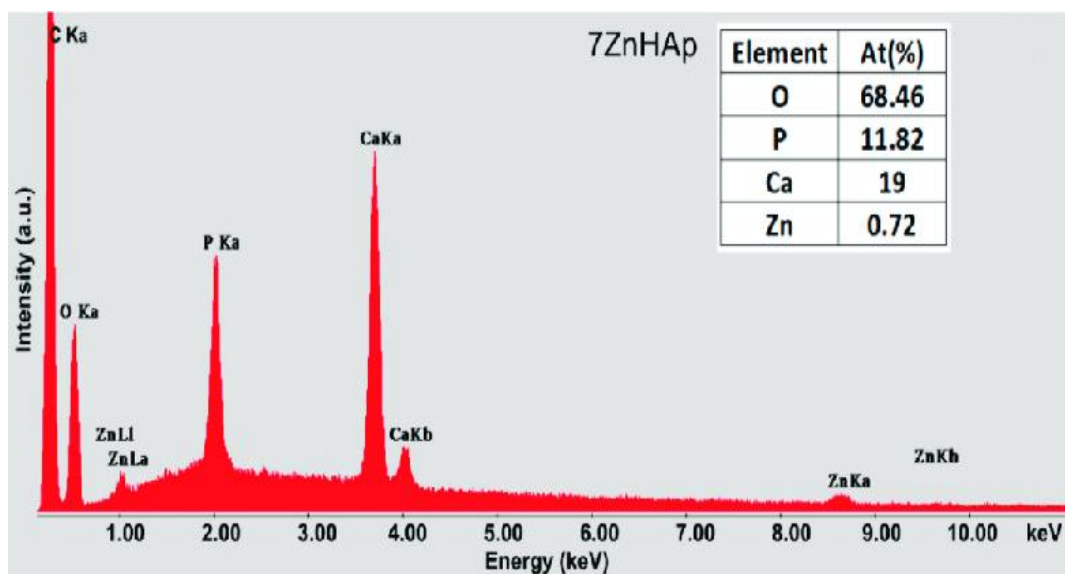


Fig.5 Espectro EDS de hidroxiapatita dopada con zinc.
Adaptado de (Predoi *et al.*, 2019)

2.3.1.3. Difracción de Rayos X (DRX)

Emplea ondas electromagnéticas conocidas como rayos x, estas ondas tienen longitudes de onda del orden de magnitud del radio atómico. Las estructuras cristalinas de las muestras difractan los rayos X formando patrones de interferencia que con un correcto análisis recrean imágenes de la red tridimensional de átomos, estructura, tensiones y fases (Ozols, 2009).

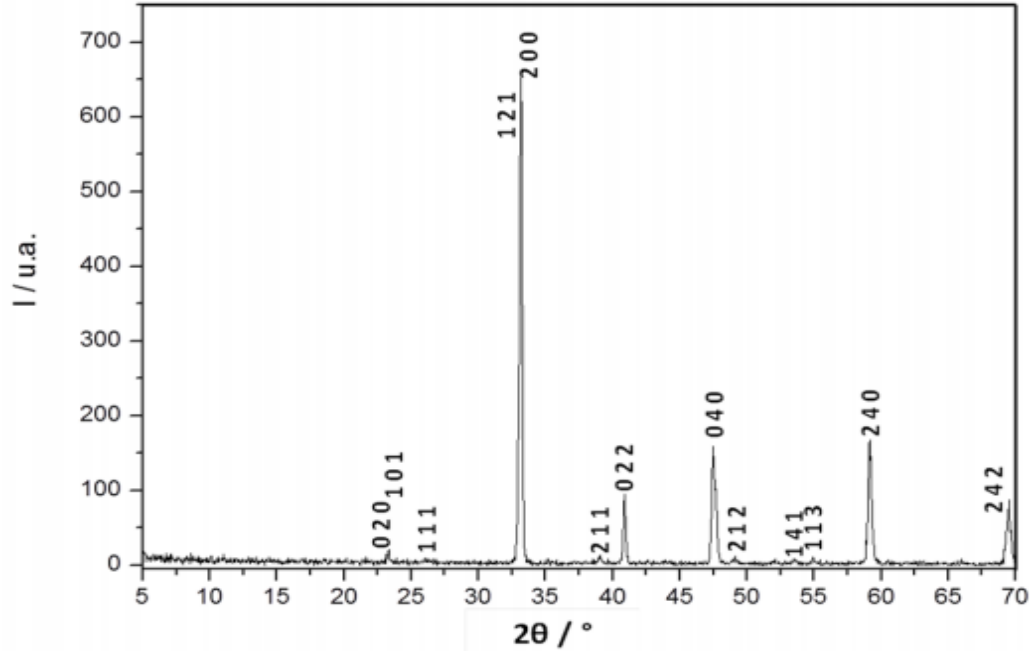


Fig. 6 Diagrama de DRX correspondiente a la fase de composición $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ indexada en base a una celda unidad típica de perovskita ortorrómbica Pnma y parámetros de red $a=0.541$ nm $b=0.763$ nm y $c=0.540$ nm Tomado de (González C., 2016).

La difracción de rayos x mostrada (Fig.6) revela el tipo de celda unitaria de la estructura cristalina y los correspondientes parámetros de red. La información de la estructura del cristal revela propiedades de conductibilidad, estabilidad reactiva, dureza, impurezas y morfismos.

2.3.2. Caracterización Morfológica

2.3.2.1. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Se emplea un haz de electrones que, al entrar en contacto con la muestra, interacciona con la materia y nos brinda información de la superficie, como porosidad o morfología (Ipohorski & Bozzano, 2013). Además, la intensidad del color permite diferenciar las zonas más conductoras (Fig.7).

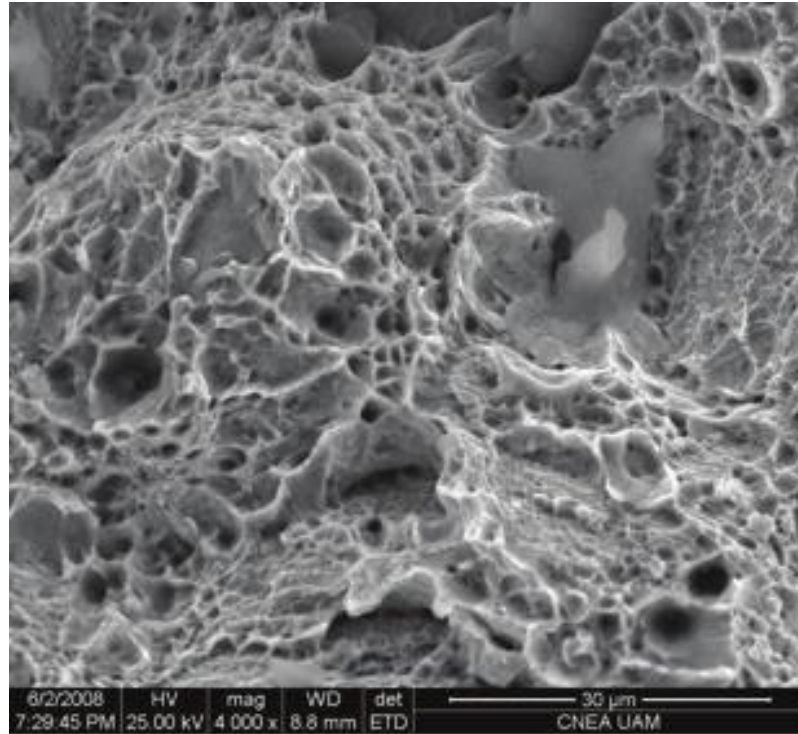


Fig. 7. Superficies de fractura. Micrografía electrónica de una superficie de fractura dúctil de un acero de bajo carbono donde se observan las cavidades típicas de un proceso de rotura lenta con alta deformación plástica. Tomado de (Ipohorski & B. Bozzano, 2013)

2.3.2.2. Distribución de tamaños de partículas

Este análisis se puede realizar aplicando la técnica de dispersión de la luz por partículas (Light scattering by particles en Inglés). Se lleva a cabo midiendo la intensidad de la luz que se dispersa cuando el haz del láser pasa a través de una muestra de partículas dispersadas. Luego, estos datos se analizan para calcular el tamaño hidrodinámico de las partículas que crearon el patrón de dispersión (Malvern Panalytical, s. f.). Normalmente la técnica empleada para observar las distribuciones de partículas es la microscopía electrónica de transmisión (TEM).

3.1. Materiales para la síntesis

Para la síntesis de Ferrita de Cobre se utilizaron Óxido de hierro (III) Fe_2O_3 al 97% Sigma-Aldrich 310050-500G y Óxido de cobre (II) CuO al 98% Scharlau CO00990500.

Los polvos se mezclaron utilizando una relación molar 1:1 para preparar 8 gramos (Tabla 1).

Tabla 1. Porciones de reactivos para cada muestra.

Compuesto	Fe_2O_3	CuO
Masa molar (g/mol)	159.69	79.545
Masa (g)	5.34	2.66

3.2. Etapas para la síntesis de las ferritas de cobre

La síntesis de las partículas de ferrita de cobre se dividió en 2 etapas. La primera de ellas es la molienda mecánica de baja energía que permite reducir el tamaño de partículas y propiciar reacciones en estado sólido (activación) y la segunda es la calcinación en un horno tubular horizontal.

3.2.1. Molienda mecánica

Se prepararon muestras sin y/con 2 tiempos de moliendas de 2 y 4 horas, velocidad de rotación de 200 rpm, proporción masa/bola 1:12 (1 g de mezcla por 12 g de bolas). Se usaron bolas de acero templado de 3.0 mm de diámetro. Los polvos precursores se molieron con un molino planetario Planetary Mill PULVERISETTE 5/2, que se muestra en la Figura 8, en un vial de acero templado.

Los impactos de las bolas sobre el polvo disminuyen el tamaño de granos, mezclan los polvos de $\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$ y $\text{CuO}(s)$ y proveen una activación a la reacción.



Fig.8 Molino Planetary Mill PULVERISETTE 5/2. Imagen tomada de (Fritsch GmbH, s. f.)

3.2.2. Tratamiento térmico

Se realizaron calcinaciones a 400°C y 900°C en tiempos de 2, 4, 8, 12 y 20 horas, para cada uno de los tiempos de molienda. Para esta calcinación se utilizó un horno XD-1600MT mostrado en la Fig.9.



Fig.9 Horno XD-1600MT Imagen tomada de (Zhengzhou Brother Furnace Co., s. f.)

Se realizaron un total de 30 muestras (Fig.10) con las siguientes configuraciones.



Fig.10 Muestras sintetizadas.

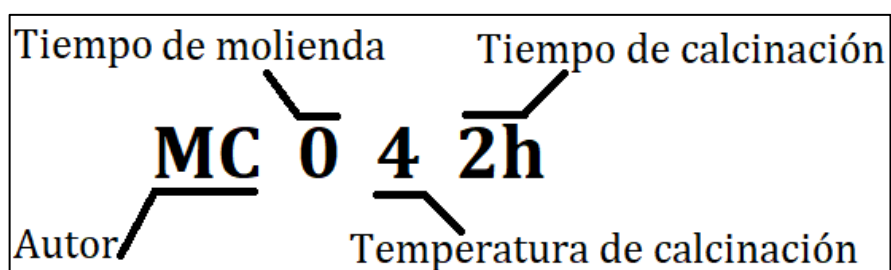


Fig.11 Código de muestras.

- Tiempo de molienda: 0 = Sin molienda, 2 = 2 horas y 4 = 4 horas.
- Temperatura de calcinación: 4 = 400°C y 9 = 900°C.
- Tiempo de calcinación: 2 h, 4 h, 8 h, 12 h y 20 h.

3.3. Instrumentación para caracterización de las muestras

3.3.1. Espectrometría de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

El espectrómetro utilizado es el ALPHA de Bruker (Fig.12), el cual recoge simultáneamente datos espectrales de alta resolución en un amplio intervalo espectral; lo que es en gran medida adecuado para una gran variedad de aplicaciones. El análisis espectroscópico FTIR se utiliza para verificar la identidad y las especificaciones de las materias primas y productos en el control de calidad (INDICASAT-AIP, s. f.).



Fig. 12 ALPHA II espectrómetro FT-IR. Imagen tomada de (Bruker, s. f.)

Los análisis con este equipo permiten identificar los picos característicos de la ferrita de cobre CuFe_2O_4 , hematita $\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$ y óxido de cobre $\text{CuO}(s)$ de modo que nos permite ser selectivos con las muestras, al momento de aplicar otras técnicas de caracterización.

La ferrita de cobre CuFe_2O_4 con estructura de espinela inversa, presenta picos de absorción característicos entre $(590 - 525) \text{ cm}^{-1}$ y $(417 - 400) \text{ cm}^{-1}$ (Naghikhani *et al.*, 2017), (Peymanfar *et al.*, 2018), (Naseri *et al.*, 2013) y (Gayathri Manju & Raji, 2019). La hematita presenta picos en $(513; 427; 383 \text{ y } 335) \text{ cm}^{-1}$ (Institute of Chemistry University of Tartu, s. f.). Y el óxido de cobre CuO tiene sus picos característicos alrededor de los $(420 - 451; 472 \text{ y } 631 - 609) \text{ cm}^{-1}$ (Zayyoun *et al.*, 2016) y (Peymanfar *et al.*, 2018).

3.3.2. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Rayos X de Dispersión de Energía (EDS).

Se utilizó el microscopio electrónico de barrido Quattro S Thermo Scientific (Fig.13) que permite estudiar las muestras en su estado natural; es decir, no se necesita recubrir las muestras con una película de oro o carbono cuando estas no sean conductoras. Además de las micrografías de rayos X las capacidades analíticas incluyen espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS) (ThermoFisher Scientific, s. f.)



Fig.13 Microscopio electrónico de barrido Quattro S Thermo Scientific. Imagen tomada de (ThermoFisher Scientific, s. f.)

Para el análisis EDS se recibe por un canal secundario los rayos X procedentes de cada uno de los puntos de la superficie sobre los que pasa el haz de electrones. Como la energía de cada rayo X es característica de cada elemento, podemos obtener información analítica cualitativa y cuantitativa de áreas del tamaño que deseemos de la superficie (Universitat Politècnica de València, 2022).

Con los análisis EDS se observa el porcentaje atómico en la superficie de la muestra, con los cuales se puede calcular la relación Fe/Cu. Valores cercanos al valor ideal de 2 sugieren la formación de una fase de ferrita de cobre.

3.3.3. Difracción de Rayos X (DRX).

Se utilizó un difractómetro de rayos X X'Pert PANalytical Empyrean Serie II - Alpha1, Modelo 2012 que se muestra en la Fig.14. El cual está configurado con un monocromador de Ge con simetría única (tipo Johansson) lo que implica obtener datos perfectos de geometría de reflexión Bragg-Brentano de Cu o Co $K\alpha_1$ correspondiente a la determinación de estructuras con resolución inigualable, un excelente ajuste de pico y fondos ultra tenues. (Empyrean Alpha 1, s. f.)



Fig.14 X'Pert PANalytical Empyrean Serie II - Alpha1. Imagen tomada de (Empyrean Alpha 1, s. f.)

3.3.4. Distribución de tamaño de partículas

Se utilizó el analizador de tamaño de partículas Mastersizer 3000 (Fig.15) que usa la técnica de difracción láser para medir el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula de los materiales.



Fig.15 Mastersizer 3000. Imagen tomada de (Malvern Panalytical, s. f.).

4.1. Evaluación Cualitativa según coloración

En muestras sin molienda la coloración obtenida tras la calcinación a 400°C es rojiza (Fig.16.a), como la de la hematita, lo que indica la posibilidad de no haber logrado una reacción de síntesis. Por otra parte, las calcinadas a 900°C han tomado una coloración oscura (Fig.16.b) lo que indica que se dio una reacción.



Fig.16 Muestras sin molienda, calcinadas a: a) 400°C y b) 900°C

En la Figura 17 se presenta las coloraciones de las muestras calcinadas a 400°C, en las que podemos observar el aumento en la tonalidad oscura conforme se incrementa el tiempo de molienda y el tiempo de calcinación.

Las muestras calcinadas a 900°C (Fig.18) exhiben parcialmente la misma tendencia que las calcinadas a 400°C (Fig.17). Sin embargo, se hace notar que las muestras molidas por 2 horas tienen una coloración más clara que sus similares de 0 y 4 horas de molienda.

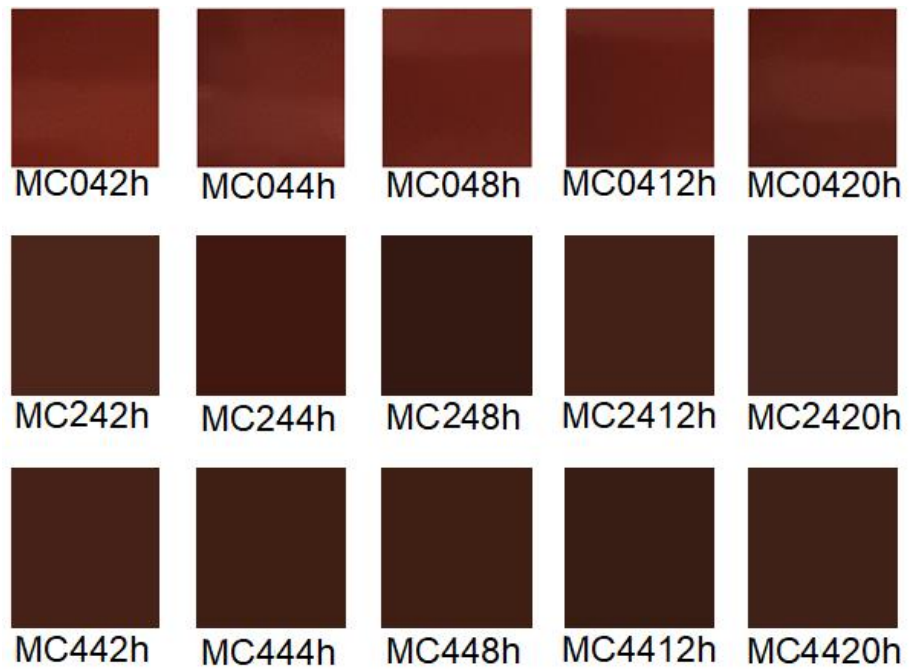


Fig.17 Coloración de las muestras calcinadas a 400°C

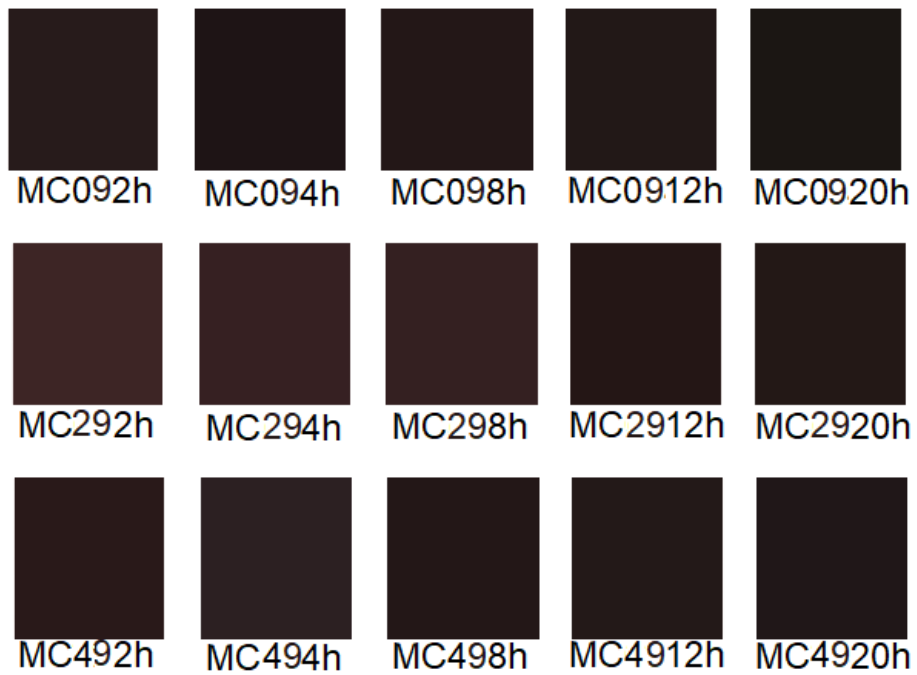


Fig.18 Coloración de las muestras calcinadas a 900°C

4.2. Análisis de los espectros FTIR-ATR

El pico principal de absorción en la hematita se presentó en los 513.99 cm^{-1} el secundario en 431.23 cm^{-1} y varias otras bandas de absorción entre 300 y 390 cm^{-1} . Como las bandas de absorción del pico principal y secundarios de la hematita son estrechas, se puede establecer claras diferencias con la ferrita. Por otra parte, la absorción del óxido de cobre genera intensidades relativamente bajas, en la región de interés, en comparación con la hematita y ferrita de cobre.

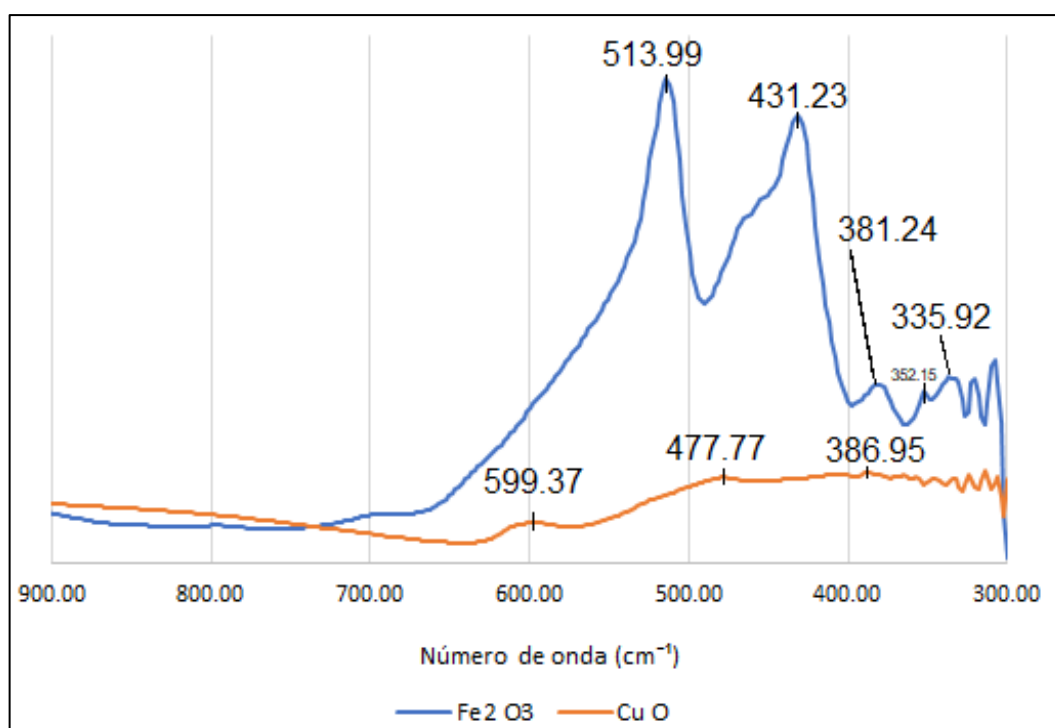


Fig. 19 Espectros FTIR-ATR de la hematita y óxido de cobre utilizado para la síntesis.

Los espectros FTIR-ATR de las muestras calcinadas a temperaturas de 400°C (Fig. 20.a; 21.a y 22.a) presentan picos prácticamente en las mismas posiciones que la hematita. La predominante absorción en el infrarrojo por la hematita en estas longitudes de onda y la ausencia de otros detalles de los perfiles espectrales sugiere que no se dio el proceso de formación de la ferrita de cobre a esta temperatura, para ningún tiempo de molienda empleado.

Los espectros de las muestras sintetizadas a una temperatura de 900°C (Fig. 20.b; 21.b y 22.b), independientemente de si se usó molienda o no, presentan un pico único de media intensidad entre 542 cm^{-1} y 522 cm^{-1} , característicos de la ferrita de cobre.

En la Figura 20b que son muestras sin molienda, es visible el pico secundario de la hematita entre 432 y 428 cm^{-1} .

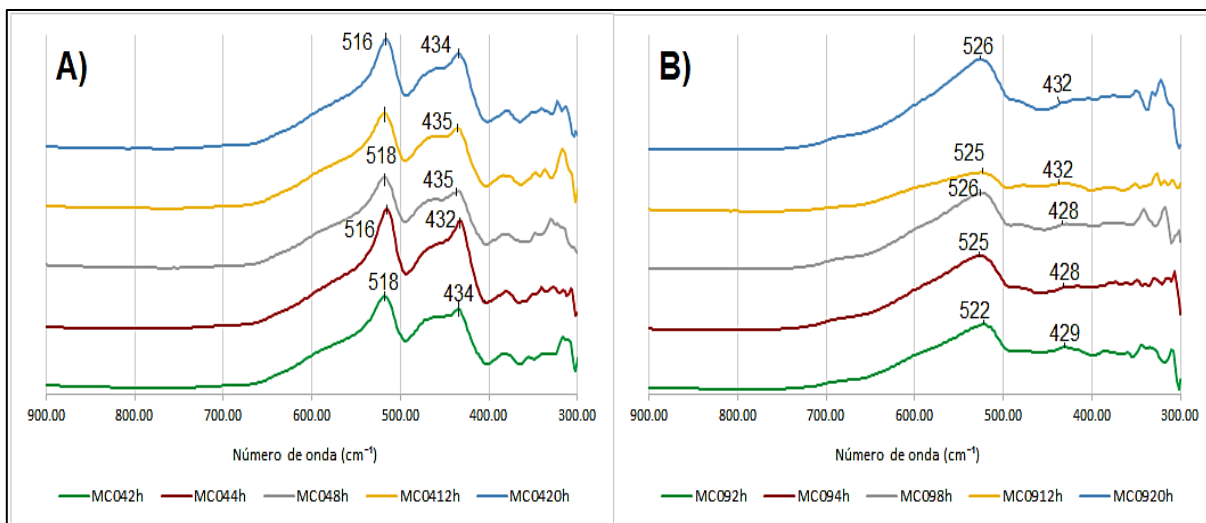


Fig.20 Espectro FTIR-ATR de muestras sin molienda, calcinadas a: a) 400°C y b) 900°C .

Las muestras con molienda de 2 y 4 horas calcinadas a 900°C (Fig. 21.b y 22.b) no exhiben los picos de hematita.

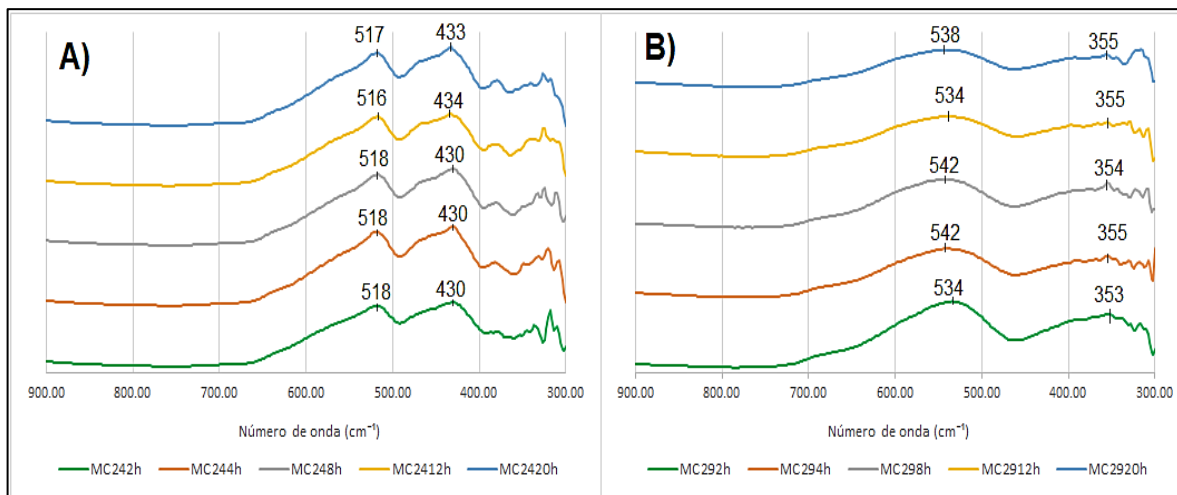


Fig.21 Espectro FTIR-ATR de muestras de 2 h molienda, calcinadas a: a) 400°C y b) 900°C .

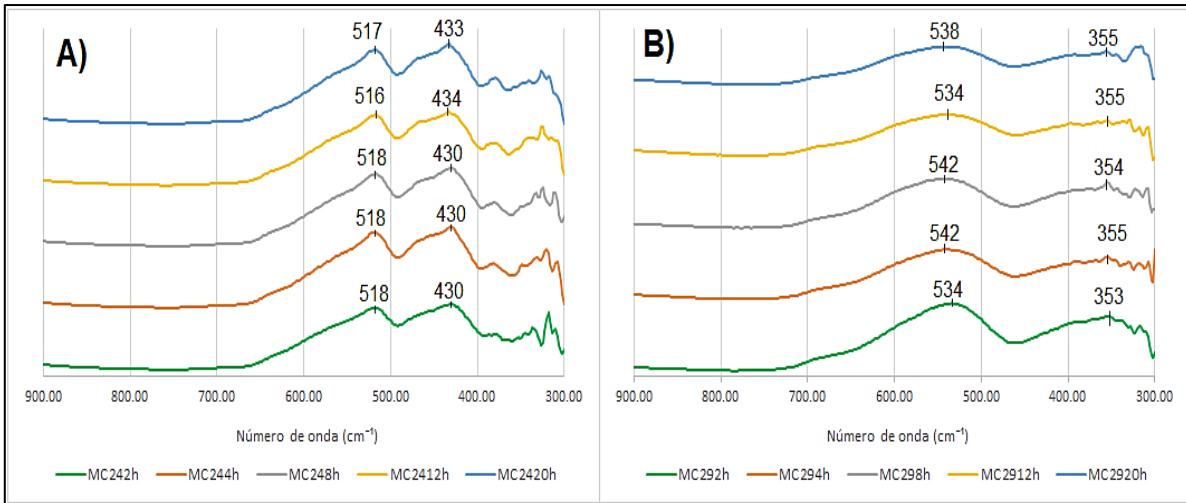


Fig.22 Espectro FTIR-ATR de muestras de 4 h molienda, calcinadas a: a) 400°C y b) 900°C.

Estos datos sugieren que se dio la formación de ferrita de cobre en las muestras sintetizadas a 900°C, con la presencia segura de otras fases (i.e. hematita) en aquellas muestras sin molienda. En las muestras con molienda de 2 y 4 horas, calcinadas a 900°C, no se distinguen absorciones relacionadas a la hematita.

4.3. Microscopia Electrónica de Barrido SEM

En las imágenes SEM (Fig. 23, 24 y 25) se observa que las muestras con menores tiempos de calcinación presentan tamaños más pequeños de partículas con mayor uniformidad conforme se aumentó el tiempo de calcinación, se da la formación de conglomerados de partículas de tamaños cada vez mayores.

Las muestras sintetizadas sin molienda y calcinadas a 900°C (Fig.23) presentaron formas muy variadas con tamaños de granos menores a 1µm. Se logra discernir la presencia de varias fases en los conglomerados.

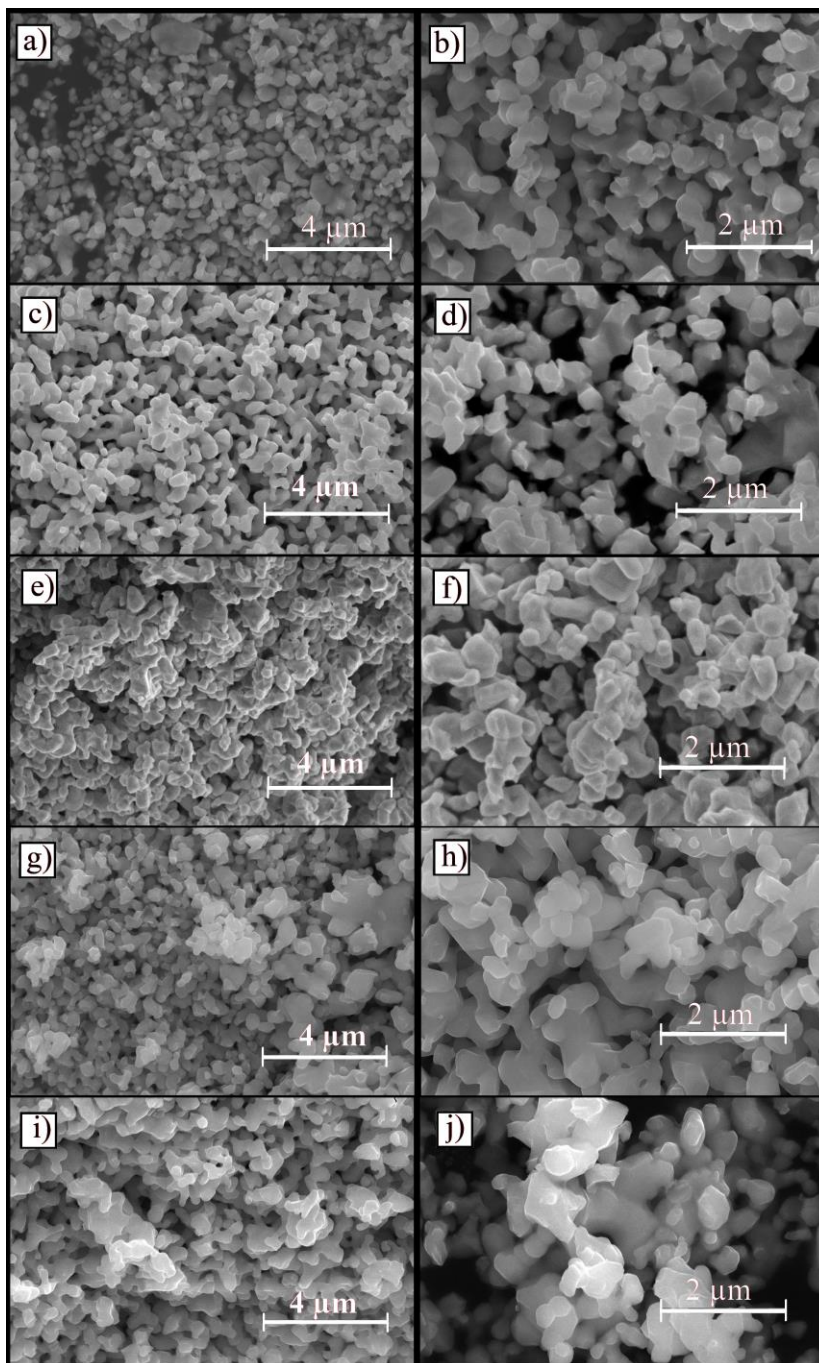


Fig. 23 Muestras sin molienda, calcinadas a 900°C por: 2 horas (a, b), 4 horas (c, d), 8 horas (e, f), 12 horas (g, h) y 20 horas (i, j).

En la Figura 24 se observa que conforme se aumenta el tiempo de calcinación, de 2 hasta 20 horas (Fig.24.a, c, e, g, i), se da un significativo aumento en el tamaño de partícula. Dicho aumento es más leve entre las muestras sintetizadas por 8, 12 y 20 horas de calcinación (Fig.24.f, h, j). Se observan partículas de menor tamaño y de mayor brillo, dispersas en el material, lo que sugiere la presencia de varias fases.

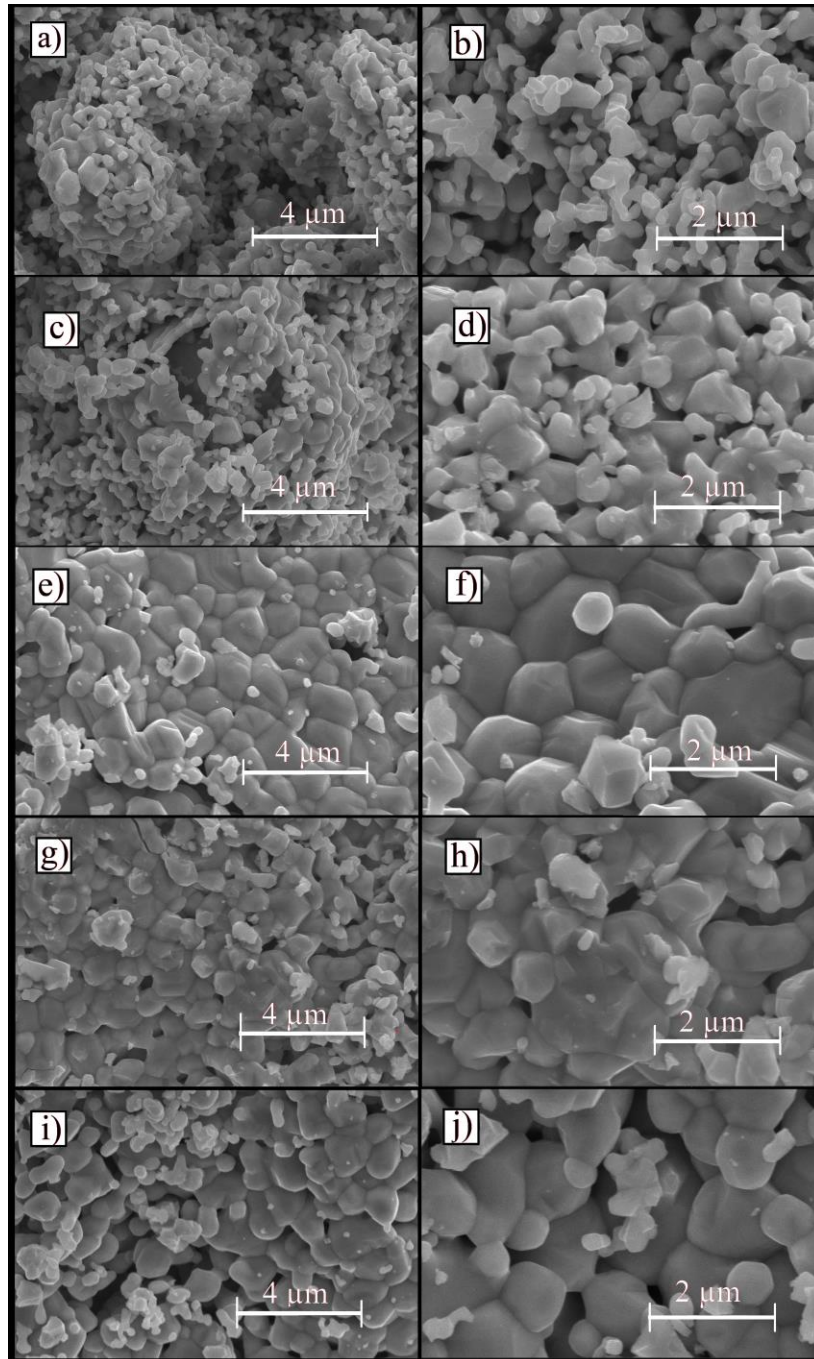


Fig. 24 Muestras con molienda de 2 horas, calcinadas a 900°C por: 2 horas (a, b), 4 horas (c, d), 8 horas (e, f), 12 horas (g, h) y 20 horas (i, j).

En los conglomerados de la Figura 24 se ve mayor cohesión que en las partículas de las Figuras 23 y 25 en las cuales se observa límites claros entre partículas y espacios. Las muestras molidas por 4 horas y calcinadas a 900°C, que se muestran en la Figura 25, manifiestan la misma tendencia a formar conglomerados en función del tiempo de calcinación. En esta serie las partículas presentan formas más redondeadas que las molidas

por 2 horas y sin molienda. Las múltiples fases se hacen evidentes al observar la diferencia en brillo en las partículas de la Figura 25, salvo por la muestra calcinada por 8 horas (Fig.25.e, f) que presenta una gran homogeneidad en el matiz de sus partículas. También se observa claramente una distribución amplia en el tamaño de partículas, entre 300 nm y 1400 nm.

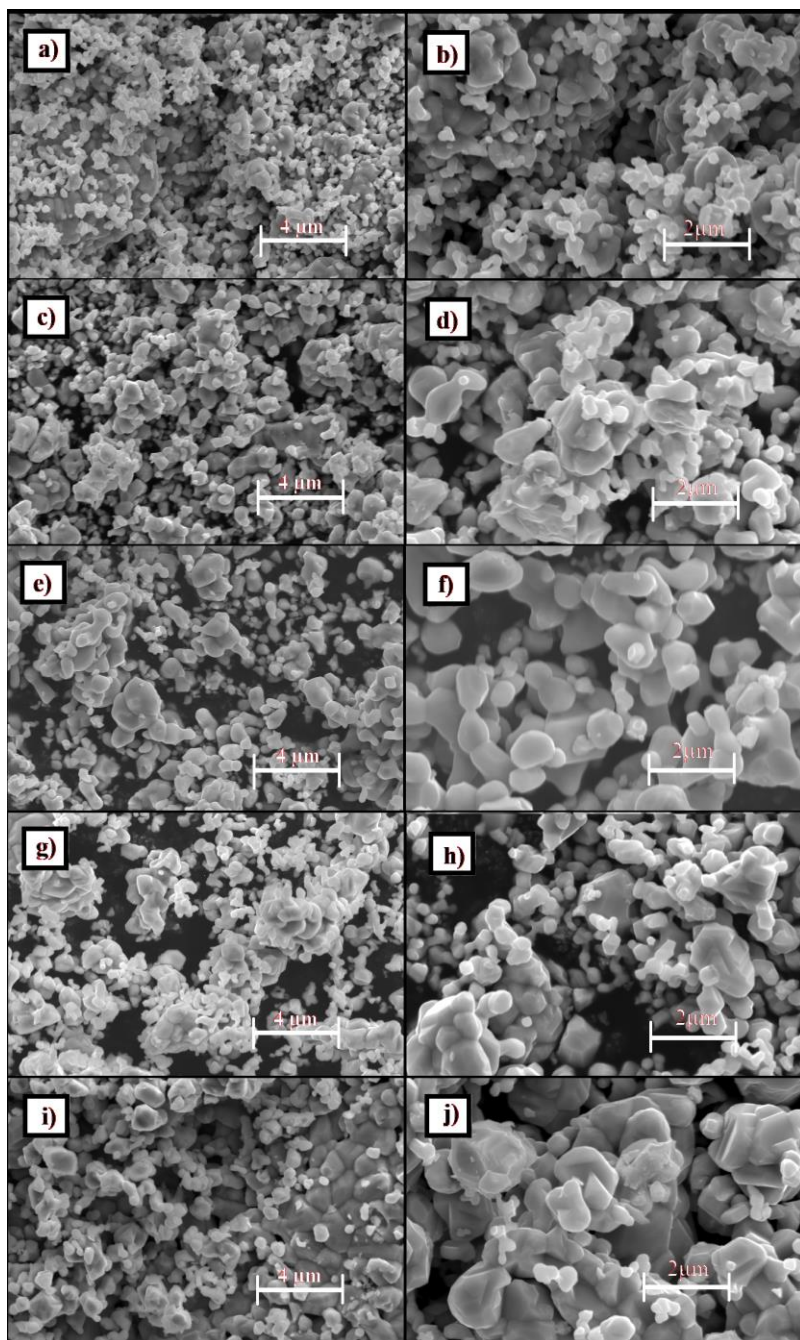


Fig. 25 Muestras con molienda de 4 horas, calcinadas a 900°C por: 2 horas (a, b), 4 horas (c, d), 8 horas (e, f), 12 horas (g, h) y 20 horas (i, j).

4.4. Espectroscopia de rayos X de dispersión de Energía (EDS)

En la Figura 26 se muestra el espectro EDS y la Tabla para el porcentaje atómico y en peso de los varios elementos mapeados O, Fe y Cu de la muestra MC498h, consistentes con la estequiometría de la ferrita de cobre CuFe_2O_4 . Se realizó el mapeo de los elementos O, Fe y Cu de la muestra MC498h (Fig. 27). Se ve que los elementos O, Fe y Cu se dispersan en forma consistente con el SEM, lo que indica que en esta muestra hay una sola fase, en lugar de mezcla de fases.

En la Tabla 2 se presenta el resultado del análisis EDS en las muestras calcinadas a 400°C . En las muestras sin molienda previa, se observan importantes desviaciones de la relación atómica esperada Fe:Cu de 2:1, lo que se sugiere resulta del carácter multifásico de estas muestras. En las muestras molidas previamente a la calcinación, las relaciones Fe:Cu se aproximan bastante al valor esperado, resultado de que la fase predominante en estos casos es la ferrita de cobre CuFe_2O_4 .

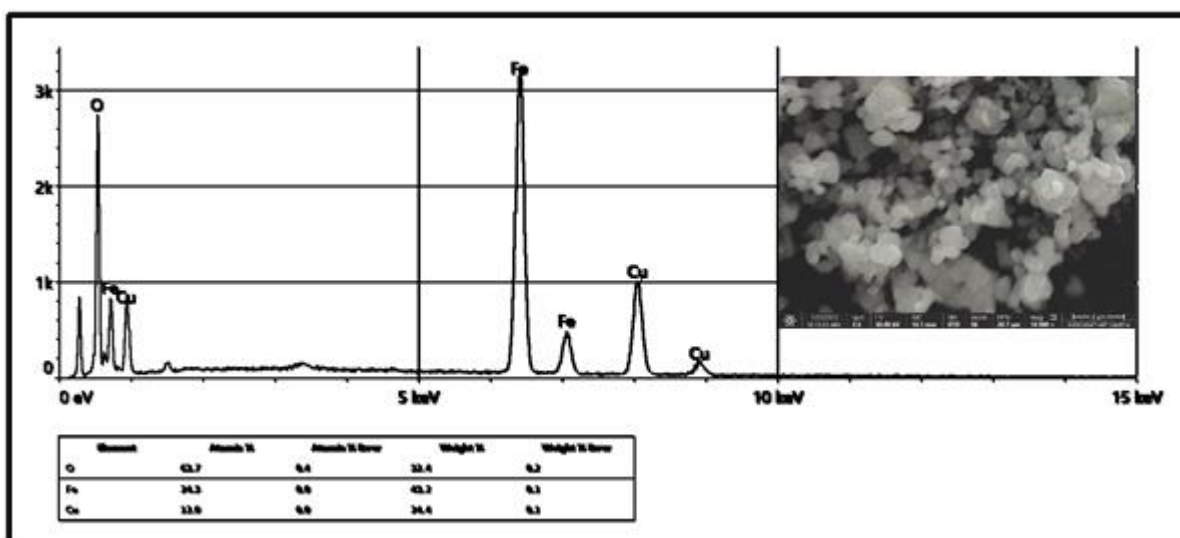


Fig.26 Espectro EDS de la muestra MC098h. El inserto muestra imagen SEM del área seleccionada para el análisis.

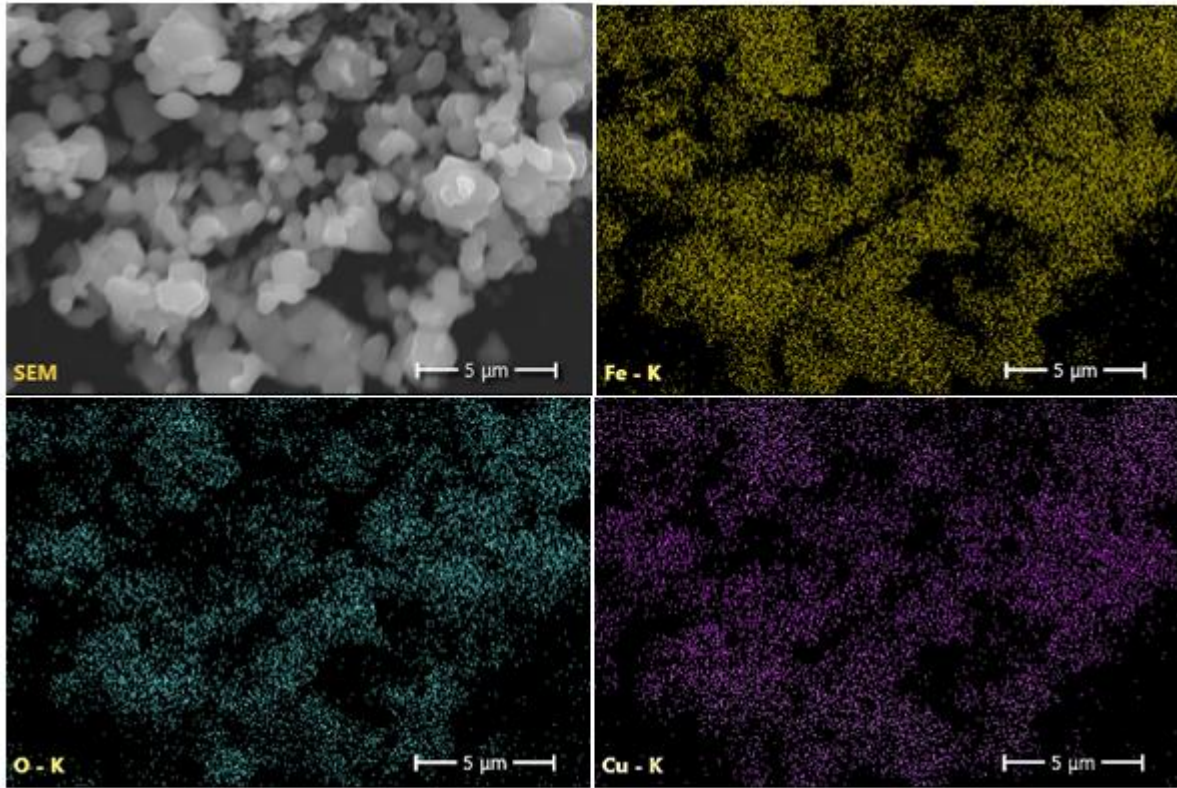


Fig.27 Mapeo EDS de los elementos O, Fe y Cu en la muestra MC098h.

Tabla 2. Resultados EDS de muestras calcinadas a 900 °C

	Tiempo de molienda (h)	0		2		4	
Tiempo de calentamiento (h)	Elemento	% Atómico	Relación molar Fe/Cu	% Atómico	Relación molar Fe/Cu	% Atómico	Relación molar Fe/Cu
2	O	68.7(17)	2.68	67.0(4)	2.08	55.1(3)	2.24
	Fe	22.8(2)		22.3(1)		31.1(1)	
	Cu	8.5(2)		10.7(1)		13.9(1)	
4	O	68.4(15)	2.55	64.3(3)	2.19	65.0(4)	2.04
	Fe	22.7(2)		24.5(1)		23.5(1)	
	Cu	8.9(2)		11.2(1)		11.5(1)	
8	O	69.9(13)	2.91	63.7(1)	2.12	61.6(4)	2.10
	Fe	22.4(2)		24.6(3)		26.0(1)	
	Cu	7.7(1)		11.6(1)		12.4(1)	
12	O	55.2(7)	2.45	62.2(5)	2.18	70.1(5)	1.90
	Fe	31.8(1)		25.9(1)		19.6(1)	
	Cu	13.0(1)		11.9(1)		10.3(1)	
20	O	65.0(11)	2.43	66.5(3)	1.95	62.5(3)	2.04
	Fe	24.8(1)		22.2(1)		25.1(1)	
	Cu	10.2(1)		11.4(1)		12.3(1)	

4.5. Difracción de Rayos X (DRX)

Se determinó que la fase tetragonal de la ferrita de cobre es la que mejor explica los difractogramas en todas las muestras. Como ejemplo: al compararse la muestra MC298h con el patrón de la fase tetragonal (Fig.28.a) y la fase cúbica (Fig.28.b) se observa que hay una razón de 15/15 picos (patrón/muestra) en la fase tetragonal y 5/15 en la fase cúbica.

Mediante un examen de los espectros DRX de las muestras, con la base de datos del X'Pert HighScore se determinó las fases presentes en cada muestra (Tabla 3 y 4).

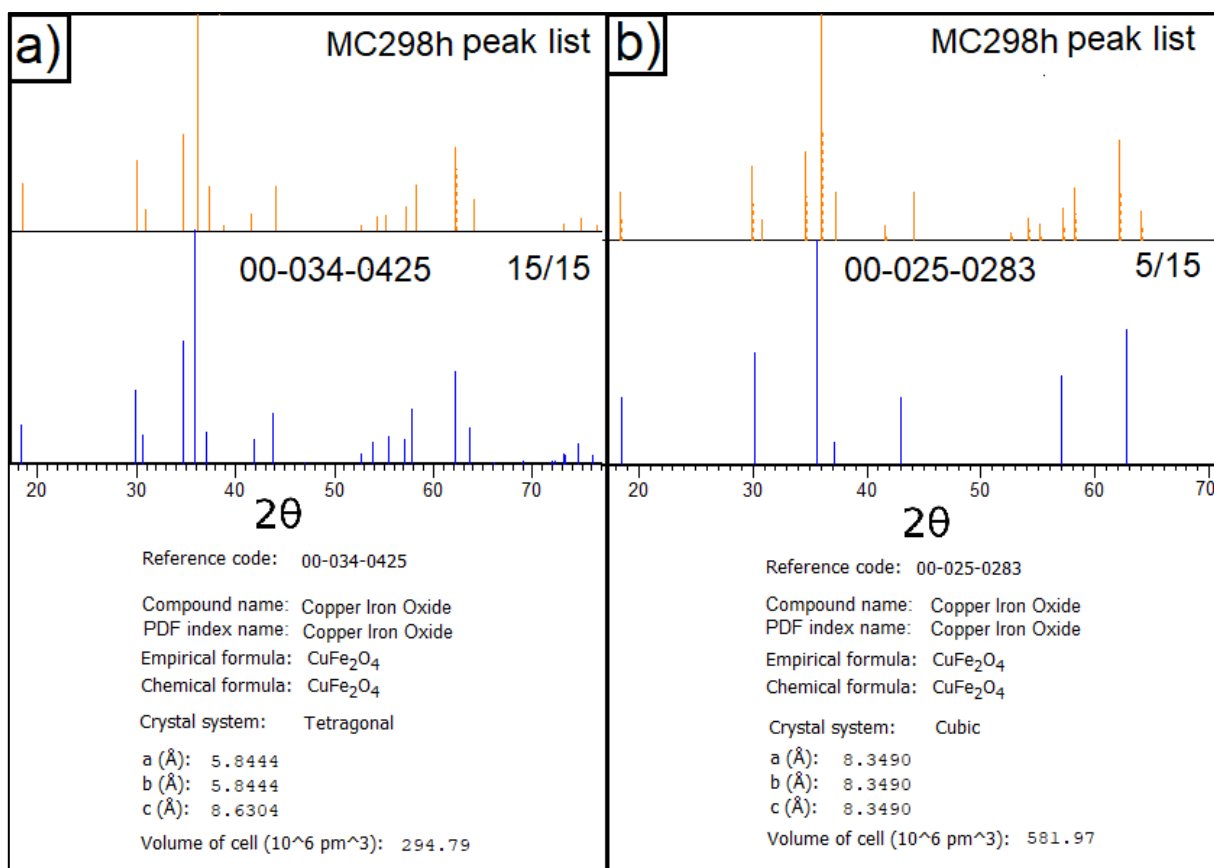


Fig.28 Comparación de picos de MC298h con patrón de la fase a) tetragonal y b) cúbica de la ferrita de cobre.

Tabla 3. Fases encontradas en las muestras con el X'Pert HighScore.

Muestra	Fases presentes	Muestra	Fases presentes
MC092h	Hematita	MC292h	Ferrita de cobre tetragonal
MC094h		MC294h	
MC098h	Ferrita de cobre tetragonal	MC2912h	Ferrita de cobre tetragonal
MC0912h		MC2920h	
MC0920h	Óxido de cobre	MC492h	Óxido de cobre
MC298h	Ferrita de cobre tetragonal	MC494h	
MC498h		Ferrita de cobre tetragonal	
	MC4920h		

Tabla 4. Fases encontradas de la base de datos del X'Pert HighScore.

Fase	Formula empírica	Nombre del índice de PDF	ICDD PDF-2
Ferrita de cobre tetragonal	CuFe ₂ O ₄	Copper Iron Oxide	00-034-0425
Hematita	Fe ₂ O ₃	Iron Oxide	01-073-0603
Oxido de cobre monoclinico	CuO	Copper Oxide	00-005-0661

En las muestras sin moler se encontró tanto los materiales precursores; en tanto en las que se realizó molienda, se halló mayormente ferrita de cobre y óxidos de cobre, pero no hematita. Las muestras molidas por 2 y 4 horas, calcinadas a 900°C por 8 horas coincidieron completamente con la ferrita de cobre tetragonal. Para una evaluación más preciso, se seleccionaron estas dos muestras y la similar sin molienda, para realizar un análisis Rietveld.

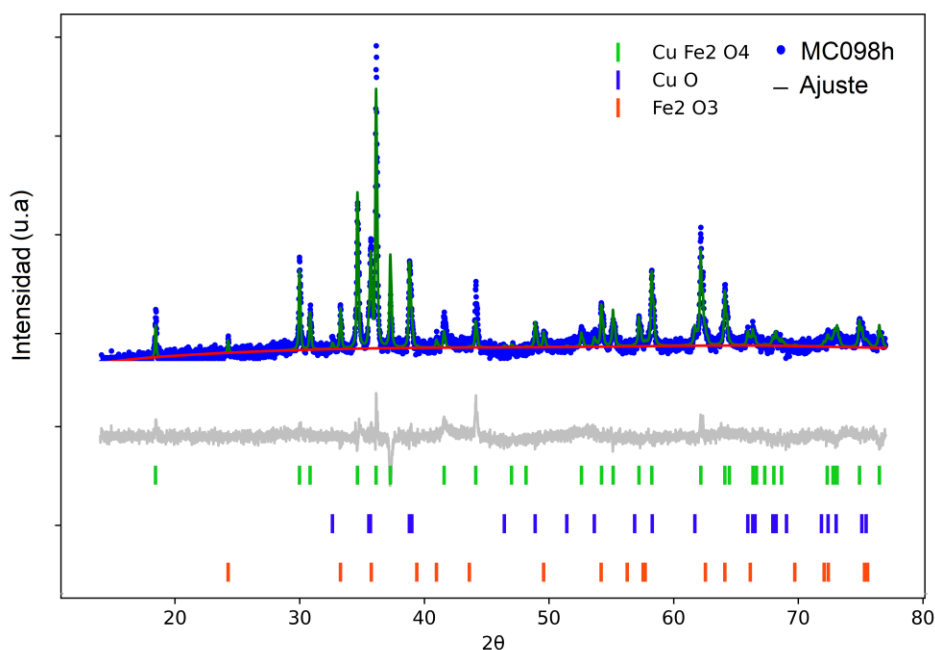


Fig.29 Difractograma DRX de la muestra MC098h

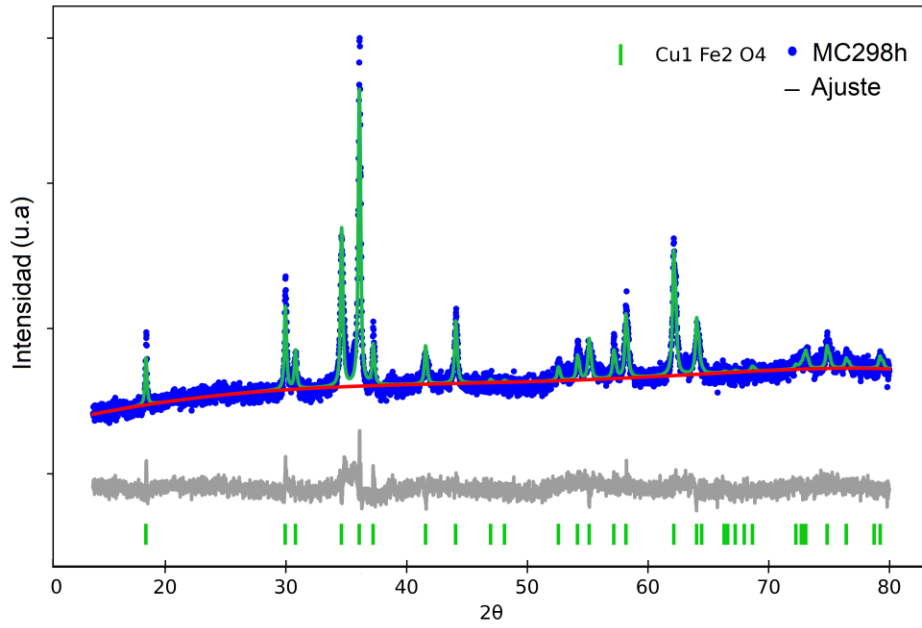


Fig.30 Difractograma DRX de la muestra MC298h

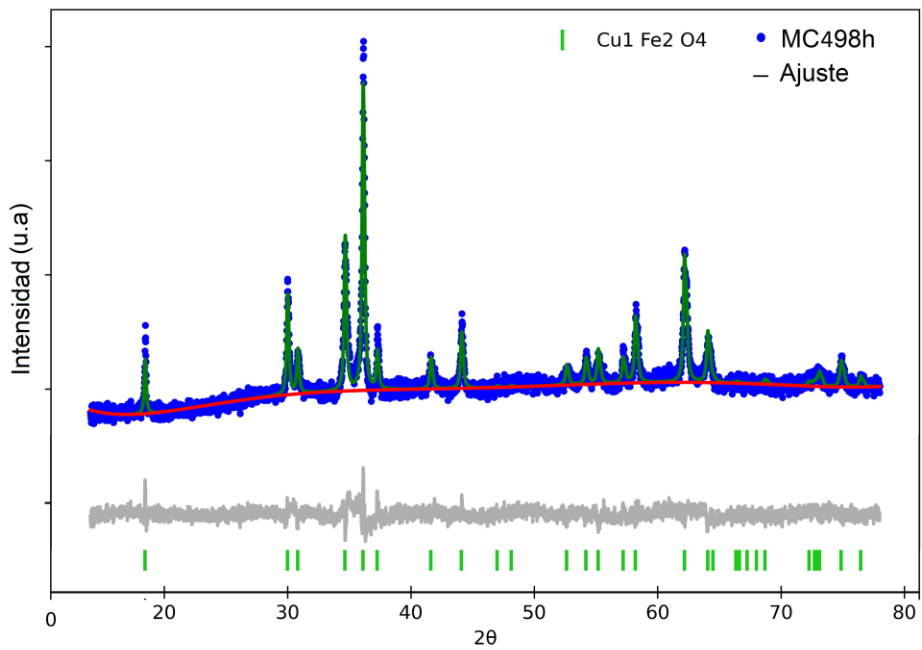


Fig.31 Difractograma DRX de la muestra MC498h

Tabla 5. Resultados Rietveld para los difractogramas de las muestras MC098h, MC298h y MC498h.

Datos de ajuste	MC098h	MC298h	MC498h
Rw	2.610	2.426	2.156
Chi ²	2.618	1.967	1.908
Fases	Ferrita de cobre Tetragonal 48.8 % Óxido de cobre 33.7 % Hematita 17.5 %	Ferrita de cobre tetragonal	Ferrita de cobre tetragonal
Parámetro de red a/ Å	5.8121*	5.8162	5.8166
Parámetro de red c/ Å	8.6995*	8.6970	8.6936
Tamaño de cristal/ nm	-	77.0	73.9

*Ferrita de Cobre Tetragonal.

4.6. Distribución de tamaño de partículas.

El tamaño hidrodinámico promedio de las partículas sintetizadas con molienda de 4 horas y calcinadas a 900°C, está entre los 2.62 µm y 4.46 µm (ver Fig. 32). Estos tamaños ponen en evidencia la gran aglomeración en estas muestras. Este tamaño es siempre superior al tamaño de cristalito que se determina con DRX. Cuando estos tamaños (cristalitos y partículas) sean similares se manifestarán las propiedades potenciadas por las interacciones de Van der Waals.

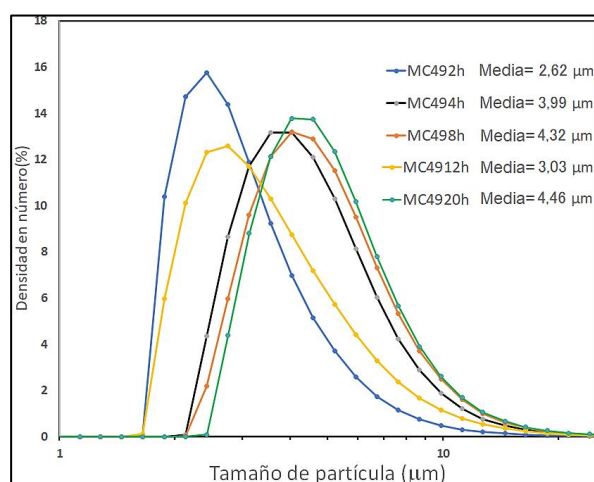


Fig. 32 Distribución del tamaño de partículas en función de la densidad de número, para muestras molidas por 4 horas y calcinadas a 900°C, con distintos tiempos de calcinación.

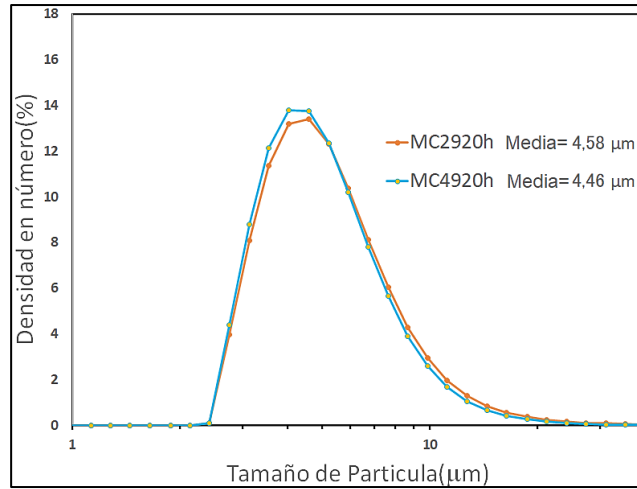


Fig. 33 Distribución del tamaño de partículas entre muestras calcinadas a 900°C por 20 horas con 2 y 4 horas de molienda.

En la figura 33 se observa que tras unas horas de molienda el tamaño de partícula no varía de modo que se pueden obtener tamaños de partículas similares con moliendas de 2 horas y de 4 horas. Sin embargo, el tiempo de molienda también es determinante en otras propiedades como el tamaño de cristalitas que si se ven afectados según indica los análisis Rietveld en la tabla 5.

Al superponer el espectro IR los materiales precursores con una muestra calcinada a 900°C y su equivalente de 400°C se observa que la muestra calcinada a 400°C manifiesta sus picos principales en los mismos lugares que la hematita, pero con una intensidad menor (Fig.34). En el caso de las muestras sintetizadas a 900°C se observa que el pico principal es de menor intensidad y está desplazado hacia números de ondas mayores al pico principal de la hematita, la ausencia del pico secundario de la hematita en todas las muestras de 900°C con molienda es evidencia de la síntesis de la ferrita de cobre.

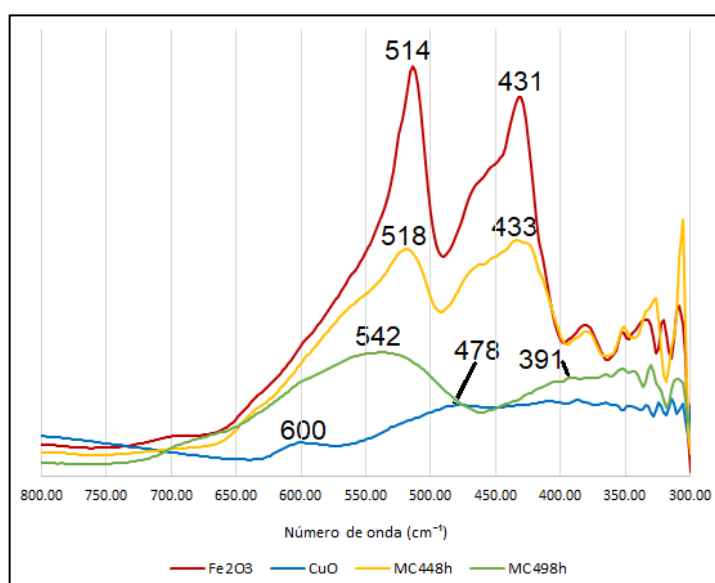


Fig.34 Espectro FTIR-ATR de hematita, óxido de cobre, muestras molidas por 4 horas, calcinadas por 8 horas a 400°C y 900°C.

La diferencia (Fig.35) entre las muestras MC448h y MC498h es replicable a todas las muestras calcinadas a 400°C y 900°C.

De entre todas las muestras, las que tienen el espectro con mayor similitud a la ferrita de cobre se encuentran aquellas calcinadas a 900°C por 8 horas, con molienda de 2 y 4 horas. Al comparar estas muestras y su similar sin moliendas con la hematita (Fig.35) se observa una marcada diferencia en la intensidad de absorción en el pico principal. Además, la posición de los picos principales de las muestras con 2 y 4 horas de molienda se encuentra fuera del rango del pico principal de la hematita; por otra parte, la muestra sin molienda tiene su pico

principal muy cerca al de la hematita y un pico secundario en el rango del pico secundario de la hematita.

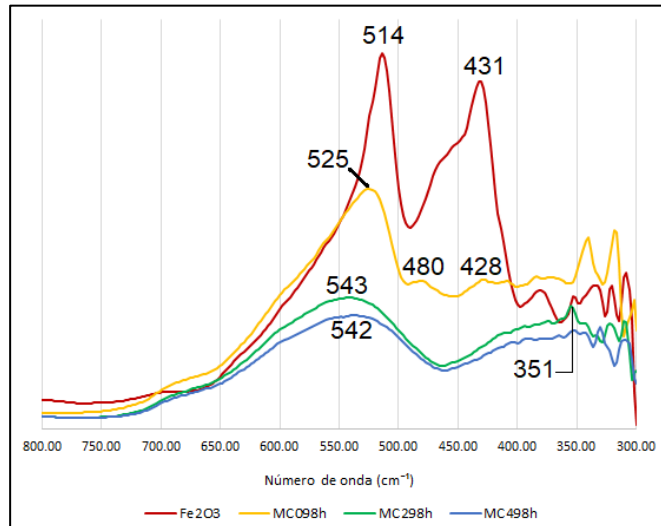


Fig.35 Espectro FTIR-ATR de hematita y muestras molidas por 0, 2 y 4 horas, calcinadas por 8 horas a 900°C.

Este análisis no es contundente para determinar si el tipo de ferrita de cobre sintetizada es cubica o tetragonal, mas es útil en determinar la presencia de restos de los materiales precursores, o sea, da indicios de la pureza de las muestras.

Las imágenes SEM y distribución de tamaños de partículas dejan en evidencia la formación de conglomerados con tamaños micrométricos, lo que es un problema que se debe tratar en próximas investigaciones. Reducir el tamaño de partículas y hacerlas más mono dispersas se puede lograr en alguna medida aplicando moliendas post calcinación y sonicación.

Con los datos de DRX se confirma la formación de ferrita de cobre tetragonal y que la molienda de baja energía aplicada influyó en la disminución del tamaño de cristales. La molienda es crítica para activar los precursores.

Los resultados de nuestra investigación son congruentes con los obtenidos por N.M. Deraz (2008) y de Jeseentharani *et al.* (2013), en los cuales se concluye que se da una mejor interacción entre los materiales precursores para formar ferrita de cobre cuando se aplican temperaturas sobre 800°C en tiempos no menores a 5 horas en el método cerámico. Ambos

estudios produjeron la fase cúbica, sin embargo, nosotros obtuvimos la fase tetragonal, teniendo condiciones de síntesis muy similares a la de los estudios mencionados, lo que nos hace preguntarnos: ¿Qué condiciones específicas son necesaria para formar la fase cúbica de la ferrita de cobre? La respuesta más acertada es la rapidez de enfriamiento.

La rapidez de enfriamiento es responsable de frenar la difusión de los átomos que buscan el ordenamiento menos energético, por lo que se infiere que, cuando el enfriamiento es lento (temperatura ambiente 22°C) se les da tiempo a los cristales cúbicos para cambiar a tetragonales. Si se realiza un enfriamiento constante y rápido, se frena la difusión y se estabiliza la fase cúbica.

Conclusiones

Se sintetizó exitosamente la ferrita de cobre mediante el método cerámico aplicando molienda de baja energía para activar la mezcla de precursores y aplicando un posterior tratamiento térmico a 900°C. La presencia de nanoferrita de CuFe_2O_4 pura de tamaño de cristalito de 74-77 nm se confirmó mediante análisis DRX, ATR-FTIR y SEM-EDS en las muestras de 2 y 4 horas de molienda. La activación por molienda mecánica es crítica en la síntesis. Con tratamientos térmicos a bajas temperaturas, 400°C, en tiempos de calcinación similares no se logra la formación de ferrita. Por microscopia electrónica de barrido y con un analizador de tamaño de partículas se observa la formación de conglomerados de partículas, del orden de los micrómetros, que crece en función del tiempo de calcinación. Se propone aplicar moliendas post calcinación y sonicación para obtener tamaño de partícula nanométrico y mono dispersas.

American Heritage®. (28 de febrero de 2020). Obtenido de Dictionary of the English Language: <https://www.thefreedictionary.com/ferrite>

Anandan, S., Selvamani, T., Prasad, G., M. Asiri, A., & J. Wu, J. (2017). Magnetic and catalytic properties of inverse spinel CuFe₂O₄ nanoparticles. *Journal Of Magnetism and Magnetic Materials*, 432, 437-443. doi: 10.1016/j.jmmm.2017.02.026

Bashiri Rezaie, A., Montazer, M., & Mahmoudi Rad, M. (2019). Facile fabrication of cytocompatible polyester fiber composite incorporated via photocatalytic nano copper ferrite/myristic-lauric fatty acids coating with antibacterial and hydrophobic performances. *Materials Science and Engineering: C*, 104, 109888.

Bruker. (s. f.). *Espectrómetro FT-IR compacto ALPHA II*. Recuperado 20 de marzo de 2022, de <https://www.bruker.com/es/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/alpha-ii-compact-ft-ir-spectrometer.html>

Chen, T. W., Chinnapaiyan, S., Chen, S. M., Ajmal Ali, M., Elshikh, M. S., & Hossam Mahmoud, A. (2020). Facile synthesis of copper ferrite nanoparticles with chitosan composite for high-performance electrochemical sensor. *Ultrasonics Sonochemistry*, 63, 104902. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104902>

Deraz, N. (2008). Production and characterization of pure and doped copper ferrite nanoparticles. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82(2), 212–222. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.03.009>

Deraz, N. (2010). Size and crystallinity-dependent magnetic properties of copper ferrite nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 501(2), 317–325. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.04.096>

Djekoun, A., Boudinar, N., Chebli, A., Otmani, A., Benabdeslem, M., Bouzabata, B., & Greneche, J. (2009). Characterization of Fe and Fe₅₀Ni₅₀ ultrafine nanoparticles synthesized by inert gas-condensation method. *Physica B: Condensed Matter*, 404(20), 3824-3829.

Dufour, J., Negro, C., Latorre, R., López-Mateos, F., & Formoso, A. (1995). Procesos de obtención de ferritas hexagonales tipo M. *Revista De Metalurgia*, 31(2), 111-119.

Empyrean Alpha 1. (s. f.). Malvern Panalytical. Recuperado 5 de marzo de 2022, de <https://www.malvernpanalytical.com/es/products/product-range/empyrean-range/empyrean-alpha-1>

Farid, H., Ahmad, I., Ali, I., Ramay, S., & Mahmood, A. (2018). Study of spinel ferrites with addition of small amount of metallic elements. *Journal Of Electroceramics*, 42(1-2), 57-66

Ferreira, L., Silva, T., Silva, V., Simões, T., Araújo, A., Morales, M., & Macedo, D. (2019). Proteic sol-gel synthesis, structure and battery-type behavior of Fe-based spinels (MFe₂O₄, M = Cu, Co, Ni). *Advanced Powder Technology*.

Fontcuberta, J. (2020). La Espectroscopia Móssbauer: Principios y Aplicaciones. *REVISTA COLOMBIANA DE QUÍMICA*, 14, 99-106.

Fritsch GmbH. (s. f.). *Planetary Mill PULVERISETTE 5/2 classic line / Description*. Fritsch.De. Recuperado 20 de marzo de 2022, de <https://www.fritsch-international.com/sample-preparation/milling/planetary-mills/details/product/pulverisette-52-classic-line/>

Gayathri Manju, B., & Raji, P. (2019). Green Synthesis of Nickel–Copper Mixed Ferrite Nanoparticles: Structural, Optical, Magnetic, Electrochemical and Antibacterial Studies. *Journal of Electronic Materials*, 48(12), 7710–7720. <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07603-x>

Gholinejad, M., Karimi, B. and Mansouri, F., 2014. Synthesis and characterization of magnetic copper ferrite nanoparticles and their catalytic performance in one-pot odorless carbon-sulfur bond formation reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 386, pp.20-27.

González C., D. G. (2016). *Imagen directa de la subred aniónica y catiónica de perovskitas funcionales de Mn por microscopía electrónica con aberración corregida* (Máster). Universidad Complutense de Madrid.

Goya, G., Rechenberg, H. and Jiang, J., 1998. Structural and magnetic properties of ball milled copper ferrite. *Journal of Applied Physics*, 84(2), pp.1101-1108.

Grande, A. (2007). Nanotecnología y Nanopartículas Magnéticas: La Física Actual En Lucha Contra La Enfermedad. *Real Academia De Ciencias Exactas, Físicas Y Naturales.*, 101(2), 321-327. Retrieved from <http://www.rac.es/ficheros/doc/00547.pdf>

Gutiérrez-Fallas, D., Montero-Zeledón, E., Murillo-Quirós, N., & Rojas-Rojas, L. (2016). Uso de la espectroscopia Raman en el análisis de fragmentos de pintura automotriz como evidencia forense. *Revista Tecnología En Marcha*, 29(8), 57. doi: 10.18845/tm.v29i8.2985

INDICASAT-AIP. (s. f.). *Equipos – INDICASAT*. Recuperado 5 de marzo de 2022, de <https://indicat.org.pa/equipos/>

Institute of Chemistry University of Tartu. (s. f.). *Iron (III) oxide – Database of ATR-FT-IR spectra of various materials*. Database of ATR-FT-IR Spectra of Various Materials. Recuperado 10 de marzo de 2022, de <https://spectra.chem.ut.ee/paint/fillers/ironiii-oxide/>

Ipohorski, M., & Bozzano, P. (2013). Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales. *CIENCIA E INVESTIGACIÓN*, 63(3), 43-53. Retrieved from <http://aargentnapciencias.org/wp-content/uploads/2018/01/RevistasCeI/tomo63-3/5-MICROSCOPIA-ELECTRONICA-DE-BARRIDO-EN-LA-CARACTERIZACION-DE-MATERIALES-cei63-3-2013-5.pdf>

Ita, B., Murugavel, P., Ponnambalam, V., & Raju, A. (2003). Magnetic properties of lanthanum orthoferrite fine powders prepared by different chemical routes. *Journal Of Chemical Sciences*, 115(5-6), 519-524.

Jeseentharani, V., George, M., Jeyaraj, B., Dayalan, A., & Nagaraja, K. S. (2013). Synthesis of metal ferrite (MFe₂O₄, M = Co, Cu, Mg, Ni, Zn) nanoparticles as humidity sensor

materials. *Journal of Experimental Nanoscience*, 8(3), 358–370.

<https://doi.org/10.1080/17458080.2012.690893>

K. Muthukumar, D.S. Lakshmi, S.D. Acharya, S. Natarjan, A. Mukerjee, H.C. Bajaj, (2018). Solvothermal synthesis of magnetic copper ferrite nano sheet and its antimicrobial studies, *Materials Chemistry and Physics*

Koppala, S., Balan, R., Litter, M. I., Xu, L., Li, K., Liu, H., Lekshmi, I., & Mohamed, R. B. (2021). One pot molten salt synthesis and photocatalytic studies of magnetically separable copper ferrite microcrystals. *Materials Today Communications*, 29, 102769. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102769>

Kurian, J., & Mathew, M. J. (2018). Structural, optical and magnetic studies of CuFe₂O₄, MgFe₂O₄ and ZnFe₂O₄ nanoparticles prepared by hydrothermal/solvothermal method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 451, 121–130. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.10.124>

Kurian, J., Lahiri, B., Mathew, M. J., & Philip, J. (2021). High magnetic fluid hyperthermia efficiency in copper ferrite nanoparticles prepared by solvothermal and hydrothermal methods. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 538, 168233. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168233>

Loghman-Estarki, M., Tolkien, S., Rastabi, R., & Ghasemi, A. (2017). Effect of annealing temperature and copper mole ratio on the morphology, structure and magnetic properties of Mg_{0.5-x}Cu_xZn_{0.5}Fe₂O₄ nanoparticles prepared by the modified Pechini method. *Journal Of Magnetism and Magnetic Materials*, 442, 163-175.

Malvern Panalytical. (s. f.). *Mastersizer 3000 | Analizador de tamaño de partículas líder en el mundo*. Recuperado 20 de marzo de 2022, de https://www.malvernpanalytical.com/es/products/product-range/mastersizer-range/mastersizer-3000?campaignid=881648145&adgroupid=44606194296&creative=352178958234&keyword=mastersizer%203000&matchtype=e&network=g&device=c&gclid=CjwKCAjw_tWRBhA

[wEiwALxFPoTlPbbYT1hhSDroblI7slVaUrhFAqGXpyjc68uE7SrnJRpMeWk7IIhoC81AQA](#)
[vD_BwE](#)

Manikandan, V., Kuncser, V., Vasile, B., Kavita, S., Vigneselvan, S., & Mane, R. (2019). Enhancement in magnetic and dielectric properties of the ruthenium-doped copper ferrite (Ru-CuFe₂O₄) nanoparticles. *Journal Of Magnetism and Magnetic Materials*, 476, 18-23. doi: 10.1016/j.jmmm.2018.12.050

Marinca, T., Chicinaş, I., & Isnard, O. (2013). Structural and magnetic properties of the copper ferrite obtained by reactive milling and heat treatment. *Ceramics International*, 39(4), 4179-4186.

Masunga, N., Mmelesi, O. K., Kefeni, K. K., & Mamba, B. B. (2019). Recent advances in copper ferrite nanoparticles and nanocomposites synthesis, magnetic properties and application in water treatment: Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(3), 103179. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103179>

Masunga, N., Mmelesi, O., Kefeni, K., & Mamba, B. (2019). Recent advances in copper ferrite nanoparticles and nanocomposites synthesis, magnetic properties and application in water treatment: Review. *Journal Of Environmental Chemical Engineering*, 7(3), 103179.

Méndez, M., Boderó, K., Alvarado, S., Huayamave, Á., & Apolo, D. (2020). Biosíntesis de nanopartículas de hierro (Fe₃O₄) en la remediación de aguas. *UNIVERSIDAD, CIENCIA Y TECNOLOGÍA*, 24(96), 35-45. ISSN 2542-3401/ 1316-4821

Modern Ferrite Technology. (2006).

Mondragón C., P. (2017). Espectroscopia de infrarrojo para todos. Retrieved 14 March 2020, from https://ciatej.mx/files/divulgacion/divulgacion_5a43b7c09fdc1.pdf

Murugesan, C., Okrasa, L., & Chandrasekaran, G. (2017). Structural, AC conductivity, impedance and dielectric study of nanocrystalline MFe₂O₄ (M = Mg, Co or Cu) spinel ferrites. *Journal Of Materials Science: Materials In Electronics*, 28(17), 13168-13175.

Nadeem, N., Abbas, Q., Yaseen, M., Jilani, A., Zahid, M., Iqbal, J., Murtaza, A., Janczarek, M., & Jesionowski, T. (2021). Coal fly ash-based copper ferrite nanocomposites as potential heterogeneous photocatalysts for wastewater remediation. *Applied Surface Science*, 565, 150542. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150542>

Naghikhani, R., Nabiyouni, G., & Ghanbari, D. (2017). Simple and green synthesis of CuFe₂O₄-CuO nanocomposite using some natural extracts: photo-degradation and magnetic study of nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(6), 4689–4703. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-8421-1>

Naseri, M. G., Saion, E. B., Ahangar, H. A., & Shaari, A. H. (2013). Fabrication, characterization, and magnetic properties of copper ferrite nanoparticles prepared by a simple, thermal-treatment method. *Materials Research Bulletin*, 48(4), 1439–1446. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.12.039>

Nora M., C. (2015). “Estudio de las propiedades del TiO₂ modificado como soporte de reacciones catalíticas. Retrieved 21 August 2020, from http://repositoriodigital.uns.edu.ar/bitstream/123456789/2546/1/tesis_Morgade.pdf

Özgür, Ü., Alivov, Y., & Morkoç, H. (2009). *Microwave ferrites, part 1: fundamental properties*. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 20(9), 789–834.

Ozols, A. (2009). Retrieved 10 March 2020, from <http://materias.fi.uba.ar/6210/Difracci%C3%B3n%20de%20Rayos%20X-I.pdf>

Pérez, G. (2020). Espectrometría Raman. Retrieved 10 March 2020, from https://www.espectrometria.com/espectrometra_raman

Peymanfar, R., Azadi, F., & Yassi, Y. (2018). Preparation and Characterization of CuFe₂O₄ Nanoparticles by the Sol-Gel Method and Investigation of Its Microwave Absorption Properties at Ku-Band Frequency Using Silicone Rubber. *Proceedings*, 2(17), 1155. <https://doi.org/10.3390/ecms2018-05218>

Pooladi, M., Shokrollahi, H., Lavasani, S., & Yang, H. (2019). Investigation of the structural, magnetic and dielectric properties of Mn-doped Bi₂Fe₄O₉ produced by reverse chemical coprecipitation. *Materials Chemistry and Physics*, 229, 39-48.

Predoi, D., Iconaru, S., Predoi, M., Motelica-Heino, M., Guegan, R., & Buton, N. (2019). Evaluation of Antibacterial Activity of Zinc-Doped Hydroxyapatite Colloids and Dispersion Stability Using Ultrasounds. *Nanomaterials*, 9(4), 515. <https://doi.org/10.3390/nano9040515>

Rashad, M., Mohamed, R., Ibrahim, M., Ismail, L. and Abdel-Aal, E., 2012. Magnetic and catalytic properties of cubic copper ferrite nanopowders synthesized from secondary resources. *Advanced Powder Technology*, 23(3), pp.315-323.

Rocha, A., Magnago, L., Santos, J., Leal, V., Marins, A., Pegoretti, V., Ferreira, S., Lelis, M., & Freitas, M. (2019). Copper ferrite synthesis from spent Li-ion batteries for multifunctional application as catalyst in photo Fenton process and as electrochemical pseudocapacitor. *Materials Research Bulletin*, 113, 231–240. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.02.007>

Salavati-Niasari, M., Mahmoudi, T., Sabet, M., Hosseinpour-Mashkani, S., Soofivand, F. and Tavakoli, F., 2012. Synthesis and Characterization of Copper Ferrite Nanocrystals via Coprecipitation. *Journal of Cluster Science*, 23(4), pp.1003-1010.

Saleem, A., Zhang, Y., Gong, H., Majeed, M., Jing, J., & Lin, X. et al. (2020). Structural, magnetic and dielectric properties of nano-crystalline spinel Ni_xCu_{1-x}Fe₂O₄. *Journal Of Alloys and Compounds*, 825, 154017. doi: 10.1016/j.jallcom.2020.154017

Singh, N., & Rachna, K. (2020). Copper ferrite-Polyaniline nanocomposite and its application for Cr (VI) ion removal from aqueous solution. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 14, 100301. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100301>

Sreekala, G., Beevi, A. F., Resmi, R., & Beena, B. (2021). Removal of lead (II) ions from water using copper ferrite nanoparticles synthesized by green method. *Materials Today: Proceedings*, 45, 3986–3990. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.087>

Sultana, S., Rafiuddin, Zain Khan, M., & Umar, K. (2012). Synthesis and characterization of copper ferrite nanoparticles doped polyaniline. *Journal Of Alloys and Compounds*, 535, 44-49. doi: 10.1016/j.jallcom.2012.04.081

Tahir Farid, H., Ahmad, I., Ali, I., Mahmood, A., & Ramay, S. (2018). Structural and dielectric properties of copper-based spinel ferrites. *The European Physical Journal Plus*, 133(2).

Talaei, M., Hassanzadeh-Tabrizi, S., & Saffar-Teluri, A. (2021). Synthesis of mesoporous CuFe₂O₄@SiO₂ core-shell nanocomposite for simultaneous drug release and hyperthermia applications. *Ceramics International*, 47(21), 30287–30297. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.07.209>

Thermo Fisher Scientific. (s. f.). *EDS Analysis | Energy Dispersive Spectroscopy | Thermo Fisher Scientific - NL*. Recuperado 5 de marzo de 2022, de <https://www.thermofisher.com/nl/en/home/materials-science/eds-technology.html#:~:text=La%20espectroscopia%20de%20rayos%20X,qu%C3%ADmica%20de%20materiales>.

ThermoFisher Scientific. (s. f.). *Quattro ESEM*. Www.Thermofisher.Com. Recuperado 5 de marzo de 2022, de <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/QUATTROESEM>

ThermoFisher Scientific. (s. f.). *Técnicas de muestra FTIR: Reflexión total atenuada (ATR)*. Recuperado 20 de marzo de 2022, de <https://www.thermofisher.com/nl/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/ftir-information/ftir-sample-handling-techniques/ftir-sample-handling-techniques-attenuated-total-reflection-atr.html>

Timofeev, A., Kostishin, V., Makeev, D., & Chitanov, D. (2019). Magnetic Properties of Barium Hexaferrite Compacted Nanopowders. *Technical Physics*, 64(10), 1484-1487.

Tony Dhiwaha, A., Sundararajan, M., Sakthivel, P., Dash, C., & Yuvaraj, S. (2020). Microwave-assisted combustion synthesis of pure and zinc-doped copper ferrite

nanoparticles: Structural, morphological, optical, vibrational, and magnetic behavior. *Journal Of Physics and Chemistry Of Solids*, 138, 109257. doi: 10.1016/j.jpcs.2019.109257

Tu, Y. J., Chang, C. K., You, C. F., & Lou, J. C. (2010). Recycling of Cu powder from industrial sludge by combined acid leaching, chemical exchange and ferrite process. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1–3), 981–985. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.111>

Tu, Y. J., You, C. F., Chen, M. H., & Duan, Y. P. (2017). Efficient removal/recovery of Pb onto environmentally friendly fabricated copper ferrite nanoparticles. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 71, 197–205. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.12.006>

Tudorache, F. (2018). Investigations on microstructure, electrical and magnetic properties of copper spinel ferrite with WO₃ addition for applications in the humidity sensors. *Superlattices and Microstructures*, 116, 131–140. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.02.026>

Universitat Politècnica de València. (2022, 19 marzo). *Microscopía electrónica de barrido*. Servicio de Microscopía Electrónica. <https://www.upv.es/entidades/SME/info/753120normalc.html>

Wang, Y., Zhao, H., Li, M., Fan, J. and Zhao, G., 2014. Magnetic ordered mesoporous copper ferrite as a heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of imidacloprid. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, pp.534-545.

Yur'ev, S., & Yushchuk, S. (2013). Manufacturing garnet ferrite film resonators using the chemical etching technique. *Instruments And Experimental Techniques*, 56(6), 741-744.

Zaharieva, K., Rives, V., Tsvetkov, M., Cherkezova-Zheleva, Z., Kunev, B., Trujillano, R., Mitov, I. and Milanova, M., 2015. Preparation, characterization and application of nanosized copper ferrite photocatalysts for dye degradation under UV irradiation. *Materials Chemistry and Physics*, 160, pp.271-278.

Zakiyah, L., Saion, E., Al-Hada, N., Gharibshahi, E., Salem, A., Soltani, N. and Gene, S., 2015. Up-scalable synthesis of size-controlled copper ferrite nanocrystals by thermal treatment method. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 40, pp.564-569.

Zara, J., Yegres, F., Vargas, N., Morales, S., Cubillan, L., Navas, P., Márquez, M., & Márquez, R. (2017). Empleo de la Espectroscopia Infrarroja (FT-IR-ATR) como herramienta para la Caracterización del bagazo de caña proveniente de la Sierra Falconiana. *Química Viva*, 3, 17–24. <http://www.quimicaviva.qb.fcen.uba.ar/v16n3/E0077.htm>

Zayyoun, N., Bahmad, L., Laânab, L., & Jaber, B. (2016). The effect of pH on the synthesis of stable Cu₂O/CuO nanoparticles by sol–gel method in a glycolic medium. *Applied Physics A*, 122(5). <https://doi.org/10.1007/s00339-016-0024-9>

Zhao, Y., Lin, C., Bi, H., Liu, Y., & Yan, Q. (2017). Magnetically separable CuFe₂O₄/AgBr composite photocatalysts: Preparation, characterization, photocatalytic activity and photocatalytic mechanism under visible light. *Applied Surface Science*, 392, 701-707. doi: 10.1016/j.apsusc.2016.09.099

Zhengzhou Brother Furnace Co. (s. f.). *Vacuum tube furnace*. Ecplaza.Net. Recuperado 30 de marzo de 2022, de https://brofurnace.en.ecplaza.net/products/vacuum-furnace-vacuum-tube-furnace-tube_882587