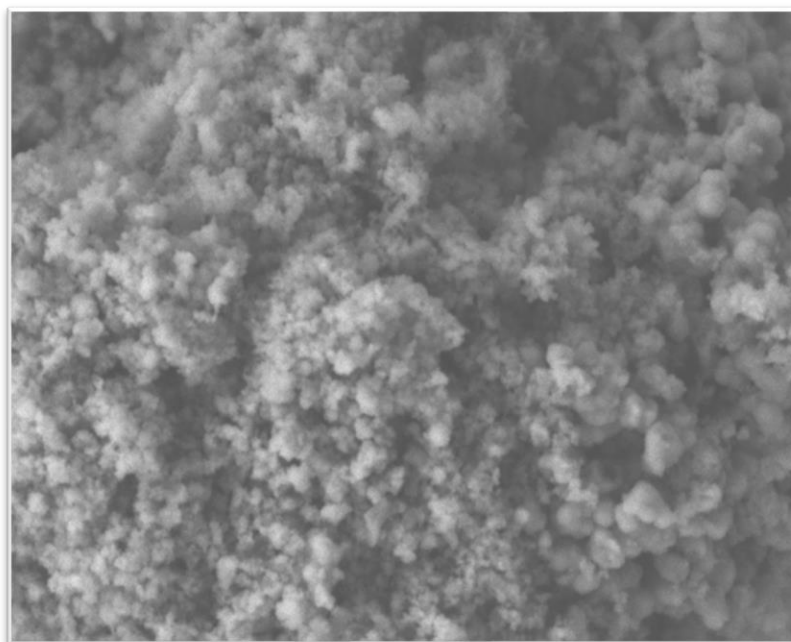


## **Síntesis de ferritas con diferentes proporciones Zn/Fe mediante coprecipitación química y efecto de tratamientos térmicos y molienda mecánica sobre el tamaño de cristalita**

Synthesis of ferrites with different Zn/Fe ratios by chemical coprecipitation and the effect of heat treatments and mechanical grinding on crystallite size



Fuente: elaboración propia en microscopio Hitachi, modelo SU8230

Eber Manuel García Rosales, Jorge Carlos Ríos Hurtado, Ma. Gloria Rosales Sosa, Manuel García Yregoi, Blanca Idalia Rosales Sosa  
Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Metalurgia, Carr. 57, km 5, C. P. 25710, Monclova, Coahuila, México.  
Correspondencia para autor: Ma. Gloria Rosales Sosa  
Universidad Autónoma de Coahuila  
Correo electrónico: mrosales@uadec.edu.mx

## Resumen

Compuestos de ferrita de zinc fueron sintetizados variando proporciones de zinc y hierro mediante la técnica de coprecipitación química. Las muestras obtenidas fueron identificadas y caracterizadas por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. El tamaño de partícula fue medido con la ecuación de Debye Scherrer. A la muestra de ferrita de menor tamaño se le aplicó molienda mecánica de una y tres horas y un tratamiento térmico a 200, 300 y 400 °C. La ferrita con fórmula  $Zn_{0.8}Fe_{1.2}O_4$  mostró un tamaño de cristalita de 9.817 nm que con el tratamiento térmico de 200°C se redujo a 8.716 nm, mientras que la molienda mecánica de una hora lo aumentó. En la síntesis de la ferrita las variaciones estequiométricas de Zn y Fe influyen en el tamaño del cristal.

**Palabras clave:** ferrita de zinc ( $ZnFe_2O_4$ ), coprecipitación química, tratamientos térmicos, molienda mecánica

## Abstract

Zinc ferrite compounds were synthesized varying proportions of zinc and iron by the chemical coprecipitation technique. The samples obtained were identified and characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The particle size was measured with the Debye Scherrer equation. The smaller ferrite sample was subjected to mechanical grinding for one and three hours and a heat treatment at 200, 300 and 400 ° C. The ferrite with formula  $Zn_{0.8}Fe_{1.2}O_4$  showed a crystallite size of 9.817 nm which with the thermal treatment of 200 ° C decreased to 8.716 nm, while the one-hour mechanical grinding increased it. In the synthesis of ferrite, the stoichiometric variations of Zn and Fe influence the size of the crystal.

**Keywords:** ferrite of zinc ( $ZnFe_2O_4$ ), chemical coprecipitation, heat treatments, mechanical grinding

## Introducción

La ferrita de zinc ( $ZnFe_2O_4$ ) es uno de los óxidos binarios con la estructura de espinela y es paramagnético a temperatura ambiente, también ha sido estudiado como ferrimagnético, otros lo han estudiado como anti ferromagnético por debajo de 10K. La fórmula estructural se escribe generalmente como  $(ZnFe)_x[ZnFe]_{2-x}O_4$ , donde los paréntesis y los corchetes denotan los lugares de coordinación del tetraedro A y octaedro B, respectivamente, y donde x representa el grado de

inversión definida como la fracción de los sitios A ocupados por  $\text{Fe}^{3+}$ . La temperatura y el tratamiento mecánico generalmente influyen en el desorden de los iones Zn y Fe sobre los sitios del tetraedro y octaedro, lo cual conduce a una variación significativa en la estructura (Knobel y col., 2008). La síntesis de ferritas resulta interesante debido a que no se limitan a una sola aplicación, ya que pueden ser utilizados en una gran cantidad de áreas de la ciencia y en la industrial, como por ejemplo el área biomédica, ambiental, eléctrica, informática por mencionar algunos. Uno de los usos más recientes y prometedores es en el tratamiento médico de la hipertermia magnética, como un procedimiento terapéutico basado en la elevación de la temperatura de una región del cuerpo afectada por un tumor maligno, con el fin de eliminar dicho tumor. La escalada de temperatura puede lograrse utilizando el superparamagnetismo de las nanopartículas magnéticas (Hernando, 2012).

Un factor definitivo en las propiedades de las ferritas es el método de síntesis utilizado para obtenerlas, pues este puede variar el tamaño de partícula y la morfología. Algunos de los métodos de obtención de ferritas son; hidrotérmico, solo-gel, método del citrato, microemulsión, atomización y coprecipitación química. La técnica de coprecipitación probablemente sea el método más simple y eficiente químicamente para obtener partículas de tamaños en escalas nanométricas. Este método utiliza generalmente una mezcla estequiométrica entre sales ferrosas en medio acuoso. El tamaño y la forma de las partículas se puede controlar con relativo éxito ajustando correctamente el pH, la fuerza iónica, la temperatura y la naturaleza de las sales. La principal ventaja de este método es la gran cantidad de partículas de tamaños nanométricos que se pueden sintetizar.

Vinoshya y col. (2017), investigaron el método de coprecipitación para la síntesis de nanoferritas de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Las muestras sintetizadas se caracterizaron por difracción de rayos X, que evidenció picos de difracción agudos, se midió el tamaño del cristalita que fue de 11.04 nm. Otros estudios como lo realizado por Thandapani y col. (2018), sintetizaron nanopartículas de ferrita de zinc con el método de coprecipitación química asistida por microondas. Las nanopartículas mostraron estructura cristalina de espinela cúbica y monofásica con un tamaño de partícula promedio de 5.07 nm.

En cuanto al efecto de los tratamientos térmicos en la síntesis de ferritas, se ha encontrado que influyen significativamente en el tamaño de partícula, dicho procesamiento al aplicarlo a nanopartículas de  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  condujo a un aumento del

tamaño de los cristalitas (Amer y col., 2016). Respecto a la molienda mecánica, se han documentado casos interesantes como lo realizado por Arana y col., (2016), que formaron nanopartículas de  $Mn_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$  por el método mecanoquímico. Las mediciones de difracción de rayos X mostraron que la nanoferrita MnZn, está presente después de quince minutos de molienda. Después de 120 minutos de molienda mecánica, se encontró que la nanoferrita es casi monofásica sin la necesidad de ningún tratamiento térmico. Las nanopartículas mostraron un tamaño de partícula de 8 nm. Estudios más recientes, han reportado el efecto de la síntesis de nanoferritas por coprecipitación y tratamientos térmicos, como lo hecho por Chandrika y col., (2019), quienes sintetizaron nanopartículas de ferrita de zinc  $ZnFe_2O_4$  y el nanocompuesto de  $ZnFe_2O_4-TiO_2$  mediante el método de coprecipitación, seguido de un tratamiento térmico a 500 °C por 5 horas. Los patrones de difracción de rayos X encontraron fases  $ZnFe_2O_4$  y/o  $TiO_2$  sin impurezas. La microscopía electrónica de transmisión demuestra que las nanopartículas de  $ZnFe_2O_4$  tienen forma esférica  $9\pm 2$  nm y el nanocompuesto de  $ZnFe_2O_4-TiO_2$  exhibe morfología esférica con  $11\pm 3$  nm.

## Metodología experimental

### *Coprecipitación química y variaciones estequiométricas*

Conforme a lo reportado por Zhang y col. (2009), se procedió a la síntesis de ferrita de zinc. En un matraz bola se colocaron con 50 ml de hidróxido de amonio a una temperatura de 50 °C, con agitación magnética constante. Por otro lado, se preparó una solución en agua desionizada en proporción de 50 ml con las sales de sulfato ferroso heptahidratado y sulfato de zinc heptahidratado, de la marca *Química Analítica*, en cantidades idóneas de acuerdo con los cálculos estequiométricos. La Tabla 1 muestra las relaciones estequiométricas utilizadas de los elementos Zinc y Hierro.

Tabla 1. Relaciones estequiométricas utilizadas en la síntesis de la ferrita Fe-Zn

| Muestra | Fe (mol) | Zn (mol) | Fórmula química       |
|---------|----------|----------|-----------------------|
| 1       | 2        | 1        | $ZnFe_2O_4$           |
| 2       | 1.8      | 0.2      | $Zn_{0.2}Fe_{1.8}O_4$ |
| 3       | 1.6      | 0.4      | $Zn_{0.4}Fe_{1.6}O_4$ |
| 4       | 1.4      | 0.6      | $Zn_{0.6}Fe_{1.4}O_4$ |
| 5       | 1.2      | 0.8      | $Zn_{0.8}Fe_{1.2}O_4$ |

La solución que contenía las sales de sulfatos se agregó gota a gota al matraz bola y se dejó en agitación magnética constante durante 30 minutos. El precipitado, se lavó con suficiente agua desionizada, Se separó la muestra por filtración para recuperar las nanoferritas y se dejó secar a temperatura ambiente, durante tres días. Se realizó un lavado con etanol y se dejó secar durante 24 horas a temperatura ambiente. La muestra que obtuvo el menor tamaño de cristalita se le practicó por separado tratamientos térmicos y molienda mecánica.

#### *Tratamientos térmicos*

En la Tabla 2 están las condiciones utilizadas para los tratamientos térmicos. Se aplicaron en un horno mufla convencional marca FELISA con capacidad de 1000 °C. El tratamiento térmico se llevó a cabo en tres ciclos y a tres distintas temperaturas. El ciclo precalentamiento fue de 100 °C durante 30 minutos. Durante el segundo ciclo se dio durante 3 horas a tres temperaturas distintas 200 °C, 300 °C y 400 °C, esta es la parte medular del tratamiento térmico. El tercer y último ciclo se dio enfriamiento a 40 °C durante 40 minutos.

Tabla 2. Tiempos y temperaturas de los tratamientos térmicos

| Tratamiento Térmico   | Ciclo 1 (30 min) | Ciclo 2 (180 min) | Ciclo 3 (40 min) |
|-----------------------|------------------|-------------------|------------------|
| Tratamiento Térmico 1 | 100 °C           | 200 °C            | 40 °C            |
| Tratamiento Térmico 2 | 100 °C           | 300 °C            | 40 °C            |
| Tratamiento Térmico 3 | 100 °C           | 400 °C            | 40 °C            |

#### *Molienda mecánica*

La molienda mecánica se efectuó en un molino marca RETSCH. El proceso se realizó con una relación (bolas-material) 2-1, la frecuencia fue de 20 ciclos por segundo (1200 rpm). Se utilizó un vial de acero inoxidable marca RETSCH. Se procedió a dar dos procesos de molienda, el primero duro 1 hora, mientras el segundo fue 3 horas.

## Caracterización química y morfológica

### *Difracción de rayos X (DRX)*

Esta técnica se empleó para identificar las fases de las ferritas, y obtener información acerca del tamaño de cristalita. Se utilizó, el equipo de difracción de rayos X Bruker D8 Advance, con un rango de barrido de 10 a 80° en escala 2θ, con una velocidad de barrido de 0.01°/s, radiación tipo Co-Kα, las condiciones de operación fueron de 40 mA y 40 kV. Para la interpretación de resultados se utilizó el software Match 5.1. Para conocer el tamaño de cristalita de las muestras, se procedió al análisis de las muestras por difracción de rayos X mediante la ecuación de Debye Scherrer.

### *Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)*

Se usó la técnica de microscopía electrónica de barrido para la determinación de la morfología, estructura y composición del material. Se dispuso de un microscopio con la técnica de cátodo frío marca Hitachi, modelo SU8230. La nanoferrita fue adherida al porta muestras utilizando cinta de cobre. Las condiciones fueron aplicar una energía 6Kv y 5μA, a una distancia de trabajo de 2.2 mm.

## Resultados y Discusión

### *Difracción de rayos X para variaciones estequiométricas*

En la Figura 1, se muestra el difractograma resultante de la relación molar estequiométrica, 1 zinc y 2 de hierro (línea negra) a partir de los precursores de sulfato de zinc y sulfato ferroso heptahidratados, reaccionando por técnica de coprecipitación en un medio básico. Se observa el pico característico de la nanoferrita de zinc, a cuya fase le corresponde una estructura de Franklinita con la entrada número 96-901-2442 y la fórmula química de  $\text{Fe}_2\text{O}_4\text{Zn}$  con parámetro de red de  $a=8.4160 \text{ \AA}$ , según software Match, 5.1. Este es un claro indicador que el producto buscado se sintetizó correctamente.

En la misma Figura 1, también muestra el difractograma de la relación estequiométrica 0.2 de Zn y 1.8 de hierro (línea roja). En esta relación corresponde a una estructura igualmente de Franklinita, pero con la entrada número 96-900-2488 y con una fórmula química ligeramente diferente  $\text{Fe}_{2.024}\text{O}_4\text{Zn}_{0.976}$ , con parámetro de red  $a=8.4418 \text{ \AA}$ . Esto indica que igualmente la nanoferrita se siguió sintetizando con ligeras variaciones estequiométricas. Ambas muestras tienen el grupo espacial



227 el cual corresponde a la denominación Fd3m que nos indica que el material tiene una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC) por sus siglas en inglés.

También podemos observar el difractograma correspondiente a las relaciones molares de 0.4 de Zn y de 1.6 de Fe (línea azul), aquí podemos ver la tendencia de las anteriores muestras y sigue presentando una estructura de Franklinita de acuerdo con la entrada 96-900-9895 pero presenta una composición química de  $\text{Fe}_{1.92}\text{O}_4\text{Zn}_{1.08}$ .

Se observa en línea verde la relación molar de 0.6 de zinc y 1.4 de hierro, sigue aún la estructura Franklinita, según la entrada 96-900-6896 y la composición química es marcada como  $\text{Fe}_2\text{O}_4\text{Zn}$ . La estructura buscada aún sigue presente y por ende la ferrita buscada de igual manera. Estas muestras de igual manera tienen el grupo espacial número 227 con la denominación Fd3m por esto el material mantiene aún una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC).  $\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$  tiene un parámetro de red de  $a=8.4430 \text{ \AA}$  mientras que  $\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_4$  (línea verde) tiene un parámetro de red  $a=8.3731 \text{ \AA}$ .

El difractograma correspondiente a la relación molar de 0.8 de zinc y 1.2 de hierro, se muestra en la línea rosa, se sigue presentando una estructura de franklinita, según los datos de la entrada 96-900-2489 con una fórmula química de  $\text{Fe}_{2.026}\text{O}_4\text{Zn}_{0.974}$ . La nanoferrita encontrada con esta relación molar, mantiene el mismo grupo espacial, número 227 y su respectiva denominación Fd3m, por esto el material tiene la estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC), con un parámetro de red  $a=8.4560 \text{ \AA}$ .

Después de analizar los difractogramas correspondientes a las distintas relaciones molares de zinc y hierro a partir de sus precursores en forma de sulfatos, reaccionando en un medio alcalino por la técnica de coprecipitación química, se observa, que en todas las variaciones fue posible obtener la estructura franklinita, correspondiente a la ferrita de zinc. Por lo anterior se deduce que la técnica de coprecipitación química es una vía excelente para la síntesis de este nanocompuesto. Además de ser una técnica rápida, sencilla y muy económica, se considera por consiguiente que es de los más eficaces para producción de ferritas de zinc.

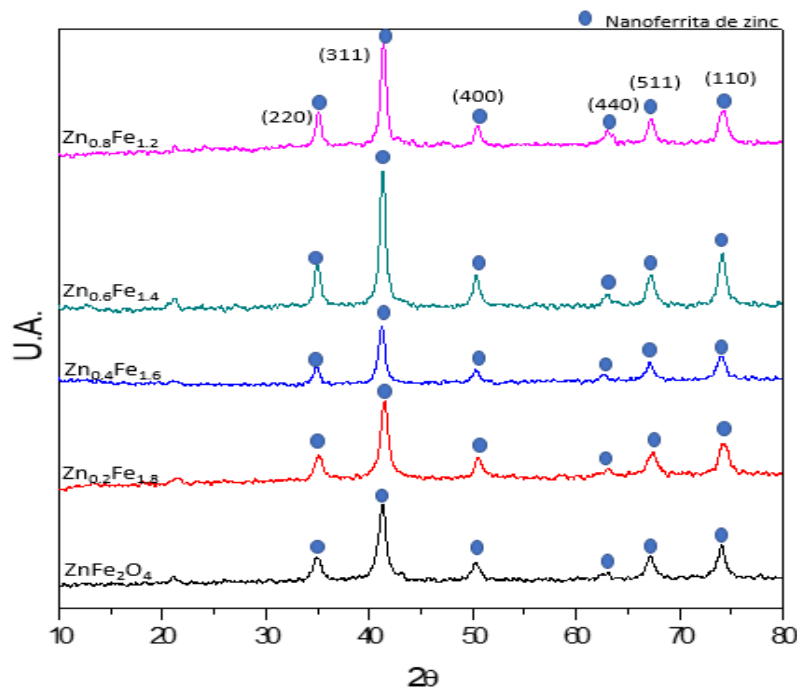


Figura 1. Difractograma de rayos x de las diversas variaciones estequiométricas

#### Tamaño de cristalita (variación estequiométrica)

Con los resultados de la difracción de rayos X, se procedió a encontrar el tamaño de cristalita, para esto se recurrió al software matemático-estadístico llamado Origin 9 Pro y mediante el método de Gauss y la ecuación de Debye Scherrer se obtuvieron los datos mostrados en la Tabla 3.

Tabla 3. Tamaño de partícula obtenido de diferentes relaciones molares entre zinc y hierro

| Muestra | Relación molar Fe/Zn | Fase encontrada  | Tamaño de cristalita (nm) |
|---------|----------------------|--|---------------------------|
| 1       | 2/1                  | Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Zn                      | 13.963 ± 0.1              |
| 2       | 1.8/0.2              | Fe <sub>2.024</sub> O <sub>4</sub> Zn <sub>0.976</sub> | 13.643 ± 0.1              |
| 3       | 1.6/0.4              | Fe <sub>1.92</sub> O <sub>4</sub> Zn <sub>1.08</sub>   | 13.049 ± 0.1              |
| 4       | 1.4/0.6              | Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Zn                      | 10.293 ± 0.1              |
| 5       | 1.2/0.8              | Fe <sub>2.026</sub> O <sub>4</sub> Zn <sub>0.974</sub> | 9.817 ± 0.1               |

Analizando los valores del tamaño de cristalita, se observa una tendencia, la cual



muestra que al aumentar la relación molar del zinc y disminuir la relación molar de hierro se obtienen menores tamaños de partícula, con esta tendencia se muestran datos de interés, debido a que demuestra que las variaciones estequiométricas, juegan un papel importante en el tamaño de partícula.

Se procedió a seleccionar la muestra con la fórmula  $\text{Fe}_{2.026}\text{O}_4\text{Zn}_{0.974}$  que fue la que obtuvo un tamaño de partícula menor con  $9.817 (\pm 0.1)$  nm. Esta muestra se caracterizó por microscopía electrónica de barrido y se le dio por separado tratamiento de molienda mecánica y tratamientos térmicos para evaluar su efectividad al momento de intentar reducir el tamaño de cristalita.

#### *Microscopía electrónica de barrido de $\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_4$*

En la Figura 2, se observa la microscopía de la nanoferrita sintetizada con la fórmula de  $\text{Fe}_{2.026}\text{O}_4\text{Zn}_{0.974}$ . Se observa una aglomeración de nanopartículas de diferentes tamaños. Este efecto de aglomeración puede ser explicado por varios probables factores. Uno de los factores por lo cual ocurre, es por efecto de magnetización presente en las nanoferritas, este atrae fuertemente unas partículas con otras, debido a que tienen una gran relación entre área superficial y volumen, tienden a aglomerarse para reducir su energía superficial mediante fuertes atracciones magnéticas. Otra razón de la presencia de aglomeración de partículas es debido al mismo método de coprecipitación química, ya que es una técnica en la cual es difícil controlar el tamaño de las nanopartículas.

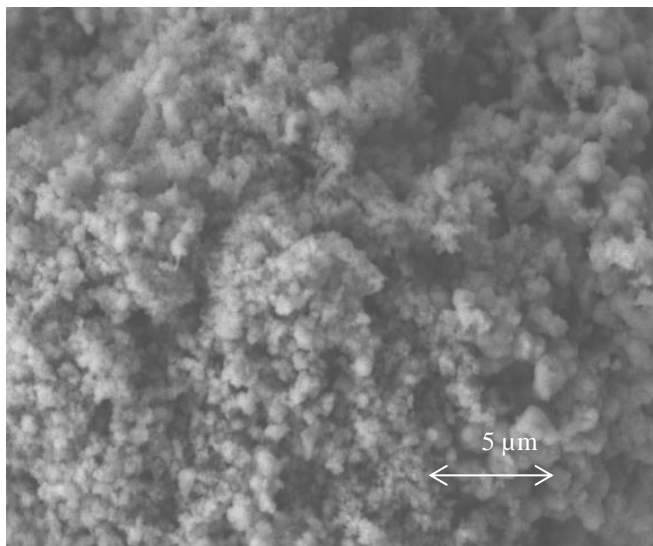


Figura 2. Microscopía de la nanoferrita con la fórmula de  $\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_4$

### Difracción de rayos X para tratamiento térmicos

Como se explicó, se aplicaron tratamientos térmicos a la muestra con relación molar 1.2 de Fe con 0.8 de Zn, debido a que obtuvo un menor tamaño de partícula (9.817 nm). Aplicando los tratamientos térmicos una de las observaciones que se obtuvo, fue un cambio de tonalidad. Al momento de sintetizar las muestras, tenían un color negro intenso, después de los tratamientos térmicos cambió a una tonalidad rojiza, este suceso se comprende debido que existió una oxidación durante el tratamiento térmico. En la Figura 3, están los difractogramas de la muestra con relación molar 0.8 de zinc con 1.2 de hierro, tratada a 200 °C (línea azul), 300 °C (línea roja) y 400°C (línea negra).

Las tres muestras tienen la fórmula de  $Fe_2O_4Zn$ , lo cual demuestra que la estructura y la fórmula química se estabilizó, ya que pasó de  $Fe_{2.026}O_4Zn_{0.974}$  a formar  $Fe_2O_4Zn$  (Levy y col., 2000), esto debido a que el tratamiento térmico favoreció el acomodo y difusión atómica, el enfriamiento lento permitió la cristalización. Todas las muestras tienen aún el grupo espacial número 227 y su denominación Fd3m, se confirma que la estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC) sigue intacta y tienen un parámetro de red de  $a=8.5318 \pm 0.01 \text{ \AA}$ . El tratamiento térmico aplicado estabilizó las fases.

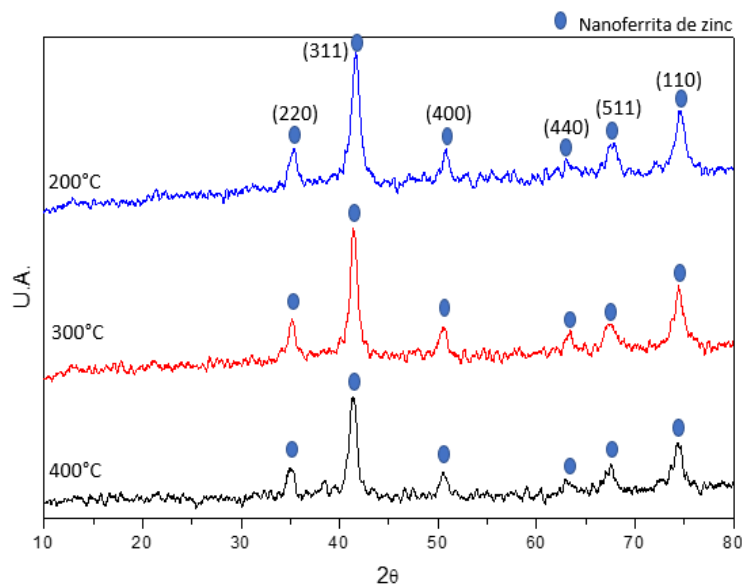


Figura 3. Difractograma de rayos x de la relación molar 0.8 Zn 1.2 Fe, con tratamiento térmico a 200°C, 300°C y 400 °C

*Tamaño de cristalita (tratamientos térmicos)*

Los resultados de la muestra tratada térmicamente, se compararon los resultados respecto al tamaño de partícula inicial y su variación respecto al tamaño de partícula. En la Tabla 4 se aprecian los resultados obtenidos.

Tabla 4. Tamaño de cristalita después de los tratamientos térmicos

| Condiciones de muestra | Tamaño de cristalita (nm) |
|------------------------|---------------------------|
| Inicial                | 9.817 ± 0.1               |
| 200 °C                 | 8.716 ± 0.1               |
| 300 °C                 | 10.131 ± 0.1              |
| 400 °C                 | 10.423 ± 0.1              |

*Difracción de rayos X para molienda mecánica*

A la relación molar 1.2 de Fe 0.8 de Zn, se le aplicaron dos tratamientos de molienda, de una 1 hora (línea roja) y de 3 horas (línea negra) mostrados en la Figura 4. Después de haber sometido la muestra a molienda mecánica no se observaron cambios visibles y/o de color. El análisis de difracción de rayos x, encontró que se obtuvo la ferrita de zinc con la fórmula de  $Fe_2O_4Zn$ , por la cual existió una estabilización al momento de practicar la molienda mecánica ya que la muestra con la relación molar esperada de 1.2 de Fe 0.8 de Zn, dio  $Fe_{2.026}O_4Zn_{0.974}$  y después de la molienda se transformó en  $Fe_2O_4Zn$ . Las muestras tienen el grupo espacial número 227, su denominación Fd3m y la estructura cúbica centrada en las caras (FCC) sigue presentándose. Las muestras tienen un valor de parámetro de red de  $a=8.4412 \pm 0.01 \text{ \AA}$  (Levy y col., 2000).

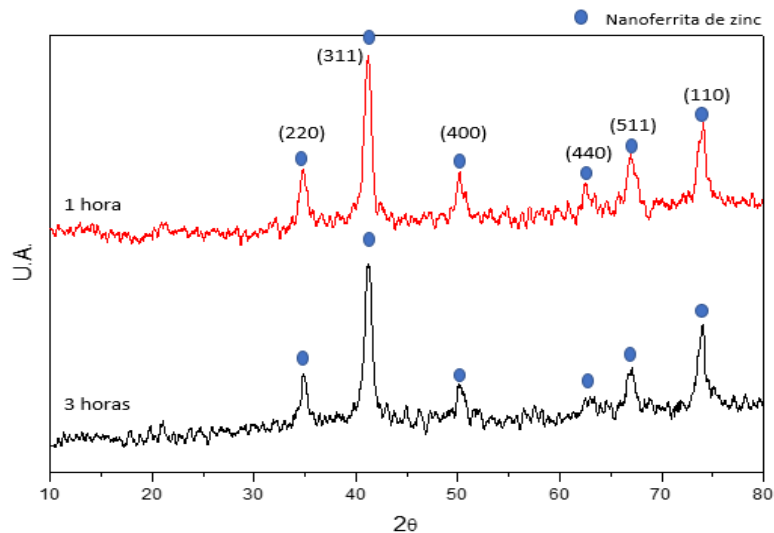


Figura 4. Difractogramas de nanoferrita de zinc con tratamiento de molienda mecánica a 1 y 3 horas

#### *Tamaño de cristalita (molienda mecánica)*

En la Tabla 5 se presentan los resultados de los tratamientos de molienda mecánica. Uno de los efectos encontrados es que el tamaño de partícula aumenta al aplicar la molienda por una hora, este fenómeno es debido a una aglomeración de partículas. En la muestra que se le dio molienda por tres horas se observa una disminución de partícula, pero aun así este es mayor que el tamaño de la muestra inicial. El comportamiento observado en el primer tratamiento de molienda no corresponde con lo esperado, debido a que ocurre un aumento del tamaño de cristalita, mientras que a la muestra que se le aplicó tres horas de molienda cumple con las tendencias esperadas en el estudio.

Tabla 5. Tamaño de cristalita después de la molienda mecánica

| Condiciones de muestra | Tamaño de cristalita (nm) |
|------------------------|---------------------------|
| Inicial                | $9.817 \pm 0.1$           |
| Molienda 1 hora        | $11.689 \pm 0.1$          |
| Molienda 3 horas       | $10.830 \pm 0.1$          |

## Conclusiones

1. La coprecipitación resultó ser un método eficaz, económico y sencillo para la síntesis de nanoferritas.
2. En las diversas variaciones estequiométricas se logró la correcta síntesis con ligeras variaciones en la fórmula química mostrando la estructura cristalina franklinita la cual tiene una fórmula química homóloga a la de nanoferrita de zinc. Las muestras en todos los tipos de tratamientos marcan la presencia de la estructura cristalina cúbica centrada en las caras con parámetros de red variados de  $a=8.37-8.53 \text{ \AA}$ .
3. Las variaciones estequiométricas tienen efecto significativo en el tamaño de partículas, estas variaron de 9.817 -13.963 nm. Mostrando una tendencia que marca que el aumentar la relación estequiométrica de Zn el tamaño de cristalita se vio reducido. El menor tamaño de cristalita se dio con la relación estequiométrica de  $Zn_{0.8}Fe_{1.2}$ , dando el compuesto  $Fe_{2.026}O_4Zn_{0.974}$  con un tamaño de cristalita de 9.817 nm.
4. La microscopía electrónica de barrido de  $Fe_{2.026}O_4Zn_{0.974}$  marca aglomeraciones debido a posibles efectos de magnetización y la coprecipitación química.
5. Los tratamientos térmicos lograron un aumento en el tamaño de cristalita a excepción del tratamiento a 200 °C donde se redujo el tamaño de cristalita a 8.716 nm por un posible empaquetamiento atómico, este fue el menor tamaño de cristalita del estudio.
6. En el caso de la molienda mecánica en el tiempo de una 1 hora existió un aumento del tamaño de cristalita a 11.689 nm mientras que al tiempo de 3 horas mostró una reducción a 10.830 nm.

## Referencias

- Amer M., Meaz T., Attalah S., Fakhry F. (2016). Influence of heat treatment on magnetic, structural and elastic properties of as-prepared Mg-nanoferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 401(1), 150-158. [doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.10.032](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.10.032).
- Arana M., Bercoff P., Jacobo E., Zélis P. (2016). Mechanochemical synthesis of MnZn ferrite nanoparticles suitable for biocompatible ferrofluids. *Ceramics International*. 42, 1545-1551. [doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.103](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.103)
- Camargo Z., (2011). *Estudio comparativo de algunas ferritas obtenidas por el método citrato*. Tesis doctoral, Universidad Nacional de Colombia
- Chandrika M., Ravindra V., Rajesh C., Ramarao S., Ju S. (2019). Studies on structural and optical properties of nano ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> composite synthesized by Co-precipitation route. *Materials Chemistry and Physics*. [doi:10.1016/j.matchemphys.2019.03.059](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.03.059)
- Hassen H., Fairouz S., Arij M., Adel M., Fabien B., Fabienne E., Arbi M. (2016). Structural and magnetic properties of nano sized NiCuZn ferrites synthesized by co-precipitation method with ultrasound irradiation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*., 459, 50-56. [doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.05.084](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.05.084)
- Hernando G., (2012). Programa de Promoción de la Cultura Científica y Tecnológica Nanotecnología y nanopartículas magnéticas: la física actual en lucha contra la enfermedad. *Rev.R.Acad.Cienc.Exact.Fís.Nat.* 101(2), 321-327. Recuperado de <http://www.rac.es/ficheros/doc/00547.pdf>
- Knobel M., Nunes C., Socolovsky E., De Biasi E., Vargas J., Denardin J., (2008). Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: A review on ideal and real systems, *Nanosci. Nanotechnol.* 8(6), 2836 -57. DOI: [10.1166/jnn.2008.15348](https://doi.org/10.1166/jnn.2008.15348)
- Levy D., Pavese A., Hanfland M., (2000). Phase transition of synthetic zinc ferrite spinel (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) at high pressure, from synchrotron X-ray powder diffraction Sample. *Physics and Chemistry of Minerals.* 27, 638-644.



[doi.org/10.1007/s002690000117](https://doi.org/10.1007/s002690000117)

- Moran E., Blesa M., Medina M., Tornero J., Menendez N., Amado U., (2002). Nonstoichiometric spinel ferrites obtained from alpha-NaFeO<sub>2</sub> via molten media reactions Locality: Synthetic sample, *Inorganic Chemistry*. 41, 5961-5967. [doi.org/10.1021/ic011302k](https://doi.org/10.1021/ic011302k)
- Pavese A., Levy D., Hoser A., (2000). Cation distribution in synthetic zinc ferrite (Zn<sub>0.97</sub>Fe<sub>2.02</sub>O<sub>4</sub>) from in situ high temperature neutron powder diffraction. *American Mineralogist*, 85, 1497-1502. DOI: [10.2138/am-2000-1020](https://doi.org/10.2138/am-2000-1020)
- Sánchez F., Sovolev K. (2010). Nanotechnology in concrete – A review. *Construction and Building Materials*. 24(11), 2060-2071. [doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.03.014](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.03.014)
- Thandapani, P., Viswanathan, M., Denardin, J. (2018). Magnetocaloric Effect and Universal Curve Behavior in Superparamagnetic Zinc Ferrite Nanoparticles Synthesized via Microwave Assisted Co-Precipitation Method. *Physical Status Solidi*. 215, 11. [doi:10.1002/pssa.201700842](https://doi.org/10.1002/pssa.201700842)
- Verwey E. , Haaymann L., Romeijn F. (1947). Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures Locality. *Journal of Chemical Physics*. 15, 174-180. [doi.org/10.1063/1.1746466](https://doi.org/10.1063/1.1746466)
- Vinosha P., Mely L., Jeronsia E., Krishnan S., Jerome S. (2017). Synthesis and properties of spinel ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles by facile co-precipitation route, *Optik*. 134, 99-108. [doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.01.018](https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.01.018)
- Zhang C., Zhong X., Yu H. (2009). Effects of cobalt doping on the microstructure and magnetic properties of Mn – Zn ferrites prepared by the co-precipitation method. *Phys. B*. 404, 2327–2331. [doi.org/10.1016/j.physb.2008.12.044](https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.12.044)