Universidad Autónoma de Ciudad Juárez

Instituto de Ingeniería y Tecnología

Departamento de Física y Matemáticas

Evaluación del comportamiento mecánico, magnético y electromagnético de compositos TPU/ferritas Mn-Zn comercial y sintetizada: una alternativa sostenible

Disertación que presenta

Luis Yoelvys Naranjo Sabina

Como requisito parcial para obtener el grado de

Doctor(a) en Ciencias de los Materiales

Ciudad Juárez, Chihuahua, Octubre/2026

Página en blanco

Universidad Autónoma de Ciudad Juárez

Instituto de Ingeniería y Tecnología

Departamento de Física y Matemáticas

Evaluación del comportamiento mecánico, magnético y electromagnético de compositos TPU/ferritas Mn-Zn comercial y sintetizada: una alternativa sostenible

Luis Yoelvys Naranjo Sabina

Nombre del Asesor(a)

Dr. Pierre Giovanni Mani González

Ciudad Juárez, Chihuahua, Octubre/2026

Agregar aquí el formato original de autorización de impresión que se entrega en la coordinación del programa con las firmas de los sinodales

Ciudad Juárez, Chihuahua, 11 de agosto de 2026

DR. HÉCTOR CAMACHO MONTES
COORDINADOR DEL DOCTORADO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES
PRESENTE.

Los que suscribimos, integrantes del Comité Sinodal nombrado para dar seguimiento y examinar el manuscrito de la tesis titulada:

"Evaluación del comportamiento mecánico, magnético y electromagnético de compositos TPU/Mn-Zn ferritas comerciales y sintetizadas: Una Alternativa Sostenible"

que presenta el candidato al grado de Doctor en Ciencias de los Materiales,

El C. Luis Yoelvys Naranjo Sabina

reunidos para tal efecto, después de intercambiar opiniones manifestamos nuestra aceptación de dicho trabajo en virtud de que satisface los requerimientos necesarios para su presentación, ya que se han realizado las correcciones que cada uno en particular consideró pertinentes. El comité expresa su acuerdo para programar el examen de grado el día **21 de octubre de 2026** a las **11:00 horas** en las instalaciones del Instituto de Ingeniería y Tecnología.

A t e n t a m e n t e

"EL COMITÉ SINODAL DE TESIS"

Dr. Héctor Camacho Montes
Presidente

Dra. Claudia Alejandra Rodríguez González
Secretario

Dr. Juan Hernández Paz
Vocal

Dra. Hortensia Reyes Blas
Vocal

Dr. José Israel Betancourt Reyes
Vocal

c.c. Jefe del Departamento de Física y Matemáticas
c.c. Coordinador del programa de Doctorado en Ciencias de los Materiales

Dedicatorias opcionales

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma de Ciudad Juárez (UACJ) y al Dr. Héctor Camacho Montes, coordinador del posgrado, por darme la oportunidad y abrirme las puertas a esta gran experiencia; así como a la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI), por el apoyo económico brindado, sin el cual este proyecto no hubiera sido posible.

Al Dr. Pierre Giovanni Mani González, por acompañarme a lo largo de todo este camino y brindarme su apoyo, sus conocimientos y su tiempo.

A los investigadores y colaboradores del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM y del Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), por sus contribuciones, conocimientos y apoyo técnico y de equipamiento para la realización de las mediciones.

A los sinodales, por sus consejos, valoraciones y comentarios, siempre valiosos para mejorar mi trabajo, tanto en el presente como en el futuro. Asimismo, agradezco a todo el personal técnico y docente que, desde los ámbitos teórico y práctico, puso su empeño durante estos tres años para hacer posible este resultado.

Muy especialmente, a mi familia, a mis padres, a mi esposa e hija, quienes durante todo este tiempo fueron el motor que me impulsó a sacar adelante este proyecto, aun en los momentos más complejos.

A todos mis compañeros y colegas, con quienes compartí cada clase, cada práctica de laboratorio y cada encuentro, experiencias de las que siempre surgió un nuevo aprendizaje.

Finalmente, a todas aquellas personas que, durante este período, de una forma u otra aportaron su granito de arena para hacer posible este logro: mil gracias.

RESUMEN

En este trabajo se realizó un estudio comparativo de ferritas Mn–Zn comerciales y ferritas $Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ sintetizadas mediante coprecipitación, a partir de materiales recuperados de baterías desechadas, con el objetivo de evaluar sus propiedades estructurales, morfológicas, magnéticas, térmicas, mecánicas y electromagnéticas, así como su potencial como material de refuerzo en compositos de poliuretano termoplástico (TPU) para aplicaciones de blindaje frente a interferencias electromagnéticas (IEM). La caracterización se llevó a cabo mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (EITF), espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), magnetometría de muestra vibrante (MMV), análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (TGA/DSC), ensayos mecánicos de tracción y mediciones electromagnéticas en la banda Ka (26.5 GHz a 40 GHz).

El análisis estructural confirmó la formación de la fase espinela en la ferrita sintetizada, con tamaños promedio de partícula y cristalito de 0.85 µm y 17 nm, respectivamente, inferiores a los de la ferrita comercial (1.47 µm y 23 nm). Ambas ferritas exhibieron un comportamiento ferrimagnético, con valores de magnetización de saturación (Ms) de 23 emu/g para la sintetizada y 92 emu/g para la comercial. Esta diferencia también se observó en los compositos, con valores de Ms de 1.2 y 5.6 emu/g, respectivamente. En los ensayos mecánicos, el composito con 5 % en peso de ferrita comercial presentó el mejor desempeño con respecto al resto de las muestras estudiadas, lo que sugiere una influencia importante de la interacción matriz–relleno y la dispersión de partículas. El composito con 7 % en peso de ferrita $Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ sintetizada destacó por su capacidad de absorción electromagnética en la banda Ka, alcanzando un máximo de 98.65 % y un promedio cercano al 92 %. Estos resultados demuestran el potencial de las ferritas obtenidas de baterías alcalinas desechadas para desarrollar compositos poliméricos funcionales destinados al blindaje electromagnético a altas frecuencias, favoreciendo la valorización de residuos mediante una estrategia alineada con los principios de sostenibilidad y economía circular.

(**Palabras claves**: Ferritas Mn-Zn, propiedades magnéticas, propiedades estructurales, matriz polimérica, IEM)

ABSTRACT

In this work, a comparative study was conducted on commercial Mn–Zn ferrites and $Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ ferrites synthesized by coprecipitation using materials recovered from spent batteries, with the aim of evaluating their structural, morphological, magnetic, thermal, mechanical, and electromagnetic properties, as well as their potential as reinforcing fillers in thermoplastic polyurethane (TPU) composites for electromagnetic interference (EMI) shielding applications. The materials were characterized using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), vibrating sample magnetometry (VSM), thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry (TGA/DSC), tensile testing, and electromagnetic measurements in the Ka-band (26.5 GHz a 40 GHz).

Structural analysis confirmed the formation of the spinel phase in the synthesized ferrite, with average particle and crystallite sizes of 0.85 μm and 17 nm, respectively, both smaller than those of the commercial ferrite (1.47 μm and 23 nm). Both ferrites exhibited ferrimagnetic behavior, with saturation magnetization (Ms) values of 23 emu/g for the synthesized ferrite and 92 emu/g for the commercial ferrite. This difference was also observed in the composites, which exhibited Ms values of 1.2 and 5.6 emu/g, respectively. In mechanical testing, the composite containing 5 wt.% commercial ferrite exhibited the best performance among all the samples investigated, suggesting a significant influence of matrix–filler interactions and particle dispersion. The composite incorporating 7 wt.% synthesized $Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ ferrite exhibited the most favorable electromagnetic absorption performance in the Ka-band, reaching a maximum absorption of 98.65% and an average of approximately 92%. These results demonstrate the potential of ferrites derived from spent alkaline batteries for developing functional polymer composites intended for high-frequency electromagnetic interference shielding applications, while promoting waste valorization through an approach consistent with the principles of sustainability and the circular economy.

(**Keywords**: Mn-Zn ferrites, magnetic properties, structural properties, polymeric matrix, EMI)

Índice General

Índice de tablas. xi
Índice de figuras. xii
Lista de abreviaturas. xiv

1. Introducción 1
2. Antecedentes 5
2.1 Planteamiento del problema 7
2.2 Contribución Científica 7
2.3 Justificación 8
2.4 Hipótesis 8
2.5 Objetivo general 8
2.6 Objetivos específicos 9
3. Marco Teórico 10
3.1 Teoría del blindaje de interferencia electromagnética 10
3.2 Estructura cristalina de la ferrita Mn-Zn 15
3.3 Matriz polimérica 17
3.4 Técnicas de medición o de caracterización 18
3.4.1 Difracción de rayos X 18
3.4.2 Microscopía electrónica de barrido 20
3.4.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier 21
3.4.4 Propiedades magnéticas 23
3.4.5 Propiedades dieléctricas 27
3.4.6 Propiedades mecánicas 29
4. Desarrollo experimental 30
4.1 Esquema del procedimiento experimental 30
4.2 Desarrollo metodológico 32
4.3 Diseño de experimentos 36

5. Resultados y Discusión 38
5.1 Análisis estructural de la ferrita comercial y sintetizada 38
5.2 Espectroscopia por XPS de la ferrita comercial y sintetizada 41
5.3 Espectroscopia infrarroja del TPU y del composito 43
5.4 Análisis termogravimétrico del TPU y del composito 45
5.5 Análisis morfológico y elemental 48
5.5.1 Morfología de la ferrita comercial y sintetizada Mn-Zn 48
5.5.2 Análisis del composito TPU/7 % Mn–Zn comercial 50
5.5.3 Análisis del composito TPU/7 % Mn–Zn sintetizada 52
5.6 Mediciones magnéticas de las ferritas comerciales y sintetizadas 54
5.7 Mediciones magnéticas de los compositos 57
5.8 Mediciones mecánicas de los compositos 60
5.9 Evaluación del comportamiento electromagnético 62
6. Conclusiones y Recomendaciones 69
7. Trabajo futuro (opcional) 71
8. Bibliografía 72
9. Anexos 87

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Página
1. Diseño de experimento	37
2. Tamaño de cristalito de cada plano cristalino y tamaño promedio	40
3. Composición elemental y relaciones atómicas de las ferritas Mn–Zn comercial y sintetizada, determinadas mediante EDS	50
4. Resumen de la respuesta electromagnética del TPU y los compositos TPU/Mn-Zn en la banda Ka	65
5. Comparación de la respuesta de reflexión electromagnética de compositos poliméricos reforzados con ferritas reportados en la literatura	68

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
1. Esquema de una batería convencional de zinc-carbono	3
2. Mecanismo de apantallamiento electromagnético	11
3. Estructura cristalina de la celda unitaria tipo espinela	16
4. Representación gráfica asociada a la Ley de Bragg	19
5. Principio de operación de un microscopio electrónico de barrido	21
6. Esquema del mecanismo de EITF para detección	23
7. Esquema del típico lazo o ciclo de histéresis	25
8. Esquema experimental de la síntesis de ferrita	30
9. Esquema experimental de la preparación del composito	31
10. Equipo utilizado para realizar DRX	34
11. Equipo que se empleó para realizar MEB	34
12. Equipo que se utilizó para realizar EITF	35
13. Equipo que se empleó para realizar mediciones magnéticas	35
14. Difractograma de la ferrita Mn-Zn comercial y sintetizada	39
15. Espectros XPS de la ferrita Mn-Zn comercial y sintetizada	42
16. Espectro EITF del TPU y TPU/7% Mn-Zn	44
17. Regiones espectrales del EITF	45
18. Termograma del TPU y del composito	47
19. Comportamiento térmico por DSC del TPU y de los compositos	47
20. Micrografías MEB y distribución del tamaño de partículas	49
21. Morfología del TPU y TPU/7% ferrita comercial Mn-Zn	51
22. Espectro EDS del TPU/7% ferrita comercial Mn-Zn	52
23. Morfología del TPU/7% ferrita sintetizada Mn-Zn	53
24. Espectro EDS del TPU/7% ferrita sintetizada Mn-Zn	53
25. Lazo de histéresis de ferrita Mn-Zn comercial y sintetizada	56

26. Lazo de histéresis del composito TPU/ Mn-Zn comercial 59
27. Lazo de histéresis del composito TPU/ Mn-Zn sintetizada 59
28. Curvas de esfuerzo–deformación del TPU y los compositos 62
29. Curvas del parámetro de reflexión S_{11} del TPU y de los compositos TPU/Mn-Zn sintetizada 66
30. Curvas del parámetro de transmisión S_{21} del TPU y de los compositos TPU/Mn-Zn sintetizada 66
31. Curvas de absorción electromagnética en función de la frecuencia 67

LISTA DE ABREVIATURAS

CEM	Campo electromagnético
DRX	Difracción de rayos X
DSC	Análisis calorimétrico diferencial
EB	Efectividad del blindaje
EITF	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
IEM	Interferencia electromagnética
IR	Infrarroja
MEB	Microscopía electrónica de barrido
MMV	Magnetómetro de muestra vibrante
PCTFE	Policlorotrifluoroetileno
PUF	Espuma de poliuretano
TPU	Poliuretano termoplástico

1. Introducción

La interferencia electromagnética (IEM) se ha convertido en un grave problema derivado de los rápidos avances tecnológicos y del uso generalizado de dispositivos electrónicos afectando su funcionamiento adecuado [1]. Lo que conlleva a una elevada necesidad de materiales de blindaje de alta eficiencia imponiendo mayores requisitos a la ligereza, flexibilidad, conductividad térmica y propiedades mecánicas de dichos materiales para atenuar las ondas electromagnéticas con el fin de proteger el funcionamiento normal de los equipos electrónicos; en este contexto, la investigación orientada al desarrollo de materiales avanzados para el blindaje contra interferencia electromagnética ha adquirido una relevancia significativa [2].

Factores importantes como la complejidad de los sistemas de comunicación y control sumado al aumento de la distancia a recorrer en el envío y recepción de señales, ha aumentado las interferencias eléctricas (ruido). Este ruido, puede ser causado por interferencias electromagnéticas, de radio y electrostáticas, afectando negativamente el rendimiento del sistema [3]. La interferencia electromagnética se describe básicamente como ondas electromagnéticas que viajan en el medio ambiente y se generan a partir de múltiples fuentes, como antenas, teléfonos móviles, redes Wifi, un satélite de la red eléctrica principal, motores entre otros [4].

Este fenómeno puede afectar significativamente las redes de comunicación y redes digitales cercanas a estas fuentes, siendo el cable un elemento que puede actuar como fuente principal y receptor de IEM, conduciendo el ruido electrónico a otros equipos o haciendo función de antena para irradiar o captar el ruido [5]. El blindaje electromagnético evita, o al menos reduce, el acoplamiento de energía electromagnética radiada no deseada en sistemas y cables [6]. Por lo general, este blindaje viene en forma de una barrera metálica ubicada en el camino de las ondas electromagnéticas entre su fuente y el dispositivo que necesita ser protegido [7].

Es por ello que ha aumentado drásticamente la demanda de materiales con alta capacidad de blindaje [8] [9]. Los metales y los compuestos poliméricos se utilizan a menudo como materiales de protección contra IEM. Sin embargo, los metales

convencionales, por ejemplo, el acero, el cobre, níquel y el aluminio son los principales candidatos para el blindaje debido a su alta conductividad eléctrica, pero tienen el inconveniente de ser pesados. El empleo de materiales compuestos como escudos IEM está limitada por su flexibilidad mecánica y su alto costo [8][9]. Por tanto, el desarrollo de nuevos materiales con excelente eficacia de blindaje, baja densidad y propiedades mecánicas adecuadas es una tarea de sumo interés.

Los materiales compuestos a base de polímeros surgieron por primera vez en la década de 1960, lo que representó una nueva generación de materiales. La dispersión de fibras fuertes y muy rígidas en la matriz polimérica da como resultados compuestos livianos de alto rendimiento. Hoy nos encontramos en una nueva era de compositos poliméricos, con la promesa de materiales resistentes, duraderos y multifuncionales [7].

Los compositos son los materiales emergentes más interesantes de este siglo. Debido a sus tamaños, hasta escalas nanométricas, exhiben propiedades notablemente mejoradas en comparación con los polímeros puros o sus compuestos tradicionales. Los avances en estas disciplinas dependen en gran medida de la capacidad para sintetizar nanopartículas con diferentes composiciones, tamaños y morfologías, así como de su ensamblaje eficiente en arquitecturas complejas [2][10].

Durante las últimas dos décadas se han realizado incontables esfuerzos para reducir la IEM utilizando una variedad de materiales, incluidos metales, materiales a base de carbono, polímeros conductores y materiales dieléctricos/magnéticos. Los materiales a base de metal siempre muestran una mejor efectividad de blindaje ante la IEM, pero sus características sujetas a su alta densidad, poca flexibilidad mecánica, corrosividad y costos de procesamientos tediosos y costosos limitan sus aplicaciones con respecto a los polímeros. Por lo tanto, los materiales avanzados de protección IEM ahora se utilizan principalmente en matrices de carbono, polímeros, compuestos de matriz y matriz cerámica [10][11][12].

En este sentido, la ferrita es un material cerámico compuesto en gran medida por óxido de hierro (Fe_2O_4) mezclado con elementos metálicos como bario (Ba), manganeso (Mn), níquel (Ni), zinc (Zn) en pequeñas proporciones [13][14] y se clasifican generalmente en dos tipos: ferritas duras y ferritas blandas. Estas últimas, entre las

que se encuentran las ferritas de Mn-Zn como una de las más comunes, presentan una alta respuesta al campo magnético, lo que ha impulsado la demanda para el desarrollo de este tipo de materiales, especialmente para fines de absorción electromagnética. Las ferritas Mn-Zn califican como uno de los materiales magnéticos más utilizados debido a sus atractivas características magnéticas como, por ejemplo, baja pérdida de histéresis, alta saturación magnética y permeabilidad [15][16].

Una de las aplicaciones más prometedoras en este contexto es la recuperación de materiales provenientes de baterías desechadas para la síntesis de ferritas de manganeso-zinc (Mn–Zn) con estructura tipo espinela. La Figura 1 muestra un esquema de la estructura interna de una batería alcalina, donde se identifican sus principales componentes y los materiales susceptibles de recuperación. La gestión adecuada de los residuos peligrosos representa un importante desafío ambiental, y entre ellos, el reciclaje de baterías desechadas se ha convertido en una prioridad estratégica a nivel global. La industria de las baterías busca minimizar el impacto ambiental de estos dispositivos mediante la reducción del contenido de sustancias tóxicas y la promoción de sistemas eficientes de recolección y reciclaje.

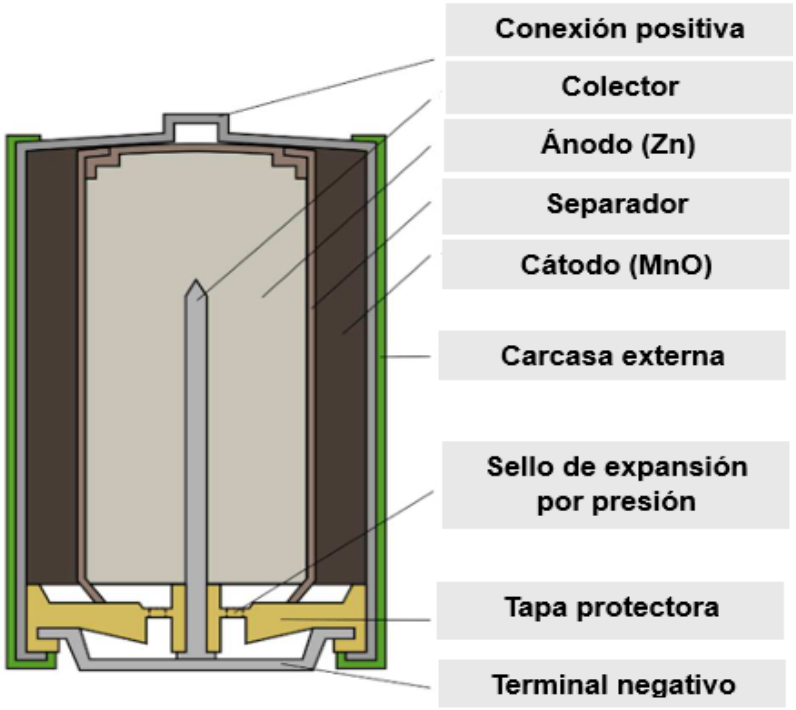


Figura 1. Esquema de una batería convencional de zinc-carbono [17].

En respuesta a esta necesidad, se han desarrollado nuevas tecnologías y/o adaptados métodos existentes para el tratamiento de dichos residuos [18][19].

Estos compuestos pueden sintetizarse a partir de soluciones de lixiviación ácida obtenidas de baterías previamente trituradas, utilizando agentes como ácido sulfúrico [20][21], ácido clorhídrico [22] o ácido nítrico [23][24], seguidos de procesos de coprecipitación empleando hidróxido de sodio u oxalato de amonio como agentes precipitantes [25]. Los reportes en la literatura muestran que las ferritas obtenidas mediante estas rutas exhiben propiedades magnéticas comparables a las de las ferritas comerciales, lo que valida el uso de baterías como una fuente secundaria de materias primas funcionales [19][26].

Cuando se inserta ferrita como relleno en una matriz, por ejemplo, poliuretano, resina epoxi y caucho de silicona, se modifican las propiedades físicas, mecánicas, dieléctricas y magnéticas de dicha matriz [27][28][29]. En este grupo de matrices poliméricas, el poliuretano termoplástico (TPU) es un elastómero segmentado que presenta buena resistencia mecánica, alta elasticidad y compatibilidad con rellenos funcionales [30][31]. Por lo tanto, la incorporación de ferritas Mn–Zn en el TPU proporciona una combinación única de flexibilidad y capacidad de absorción electromagnética en un solo material.

En esta línea de investigación, se propone el diseño y obtención de un material compuesto con potencial aplicación en el blindaje de señales electromagnéticas, particularmente en el rango de frecuencias altas de 26.5 GHz a 40 GHz. El objetivo es optimizar las propiedades magnéticas, electromagnéticas y mecánicas del material, buscando un equilibrio entre el desempeño funcional y flexibilidad estructural.

2. Antecedentes

Lee et al. [32] en 1996 estudiaron compuestos de ferrita Mn-Zn/caucho de silicona y reportaron que sus propiedades electromagnéticas varían con la fracción volumétrica de las ferritas en un rango de frecuencia de 45 MHz a 10 GHz. Sin embargo, no informaron acerca de un análisis estructural y morfológico.

Gama et al. [33] en 2011 reportaron el análisis de las mediciones de la permeabilidad magnética compleja y la permitividad dieléctrica de un material absorbente de campos electromagnéticos (silicona/ferritas de Mn-Zn), variando la fracción de volumen de ferrita de Mn-Zn (valores de 0, 0.10, 0.15, 0.20, 0.27 y 0.37) en la síntesis. Evaluaron tanto el contenido de ferrita de Mn-Zn como los efectos del espesor del material absorbente sobre las propiedades de absorción en el rango de frecuencia de 2 GHz a 18 GHz. Los resultados muestran que los complejos espectros de permeabilidad y permitividad del material absorbente aumentan directamente con la fracción de volumen de ferrita. No obstante, no se evalúan propiedades mecánicas como resistencia o dureza, ni tampoco se abordan propiedades magnéticas como coercitividad o magnetización de saturación.

Diniz et al. [15] en 2016 llevaron a cabo un estudio estructural y morfológico de ferritas de Mn-Zn incorporadas en una matriz de polímero de caucho de silicona. Descubrieron que, independientemente de la composición utilizada, la distribución mostraba la homogeneidad esperada. Además, observaron un aumento tanto en el porcentaje de cristalinidad como en el tamaño cristalino promedio a medida que aumentaba la concentración de Zn en el proceso de síntesis de la ferrita. Sin embargo, es importante destacar que el estudio no incluyó mediciones magnéticas del compuesto.

Randón et al. [34] en 2019 estudiaron la síntesis de ferritas de alta entropía (Zn, Fe, Ni, Mg y Cd) mediante el método de coprecipitación simple, con el objetivo de evaluar sus propiedades de blindaje frente a interferencia electromagnética en el rango de radiofrecuencia (100 MHz a 2.1 GHz) y en un intervalo de temperatura de 233 K a 343 K, a fin de determinar su viabilidad como material protector de radiofrecuencia. Las mejores propiedades de absorción se confirmaron en el rango de frecuencia de 1.9 GHz a 2.1 GHz, para dicho rango, la pérdida por reflexión fue reportada inferior a −25 dB y la efectividad del blindaje inferior a −50 dB. A pesar de los resultados relevantes

obtenidos, el estudio no analiza interacción interfacial ni dispersión en una matriz polimérica, es decir, el estudio está orientado a demostrar la eficiencia electromagnética del material, no a su integración en sistemas o matrices funcionales. Bhattacharyya et al.[35] en 2019 reportaron que nanopartículas de $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$, sintetizadas mediante el método de combustión sol-gel, fueron incorporadas en recubrimientos de poliuretano, mostrando alta absorción de microondas (4 GHz a 15 GHz) y propiedades magnéticas dependientes del tamaño de partícula (~30 nm). Los resultados indicaron que las propiedades de absorción están principalmente asociadas al tamaño y la dispersión de las nanopartículas. Sin embargo, el estudio no evaluó la influencia de la matriz sobre las propiedades magnéticas ni la interacción interfacial, tampoco profundizó en las propiedades mecánicas o estructurales, ni en la comparación con otras ferritas o matrices poliméricas. Estas limitaciones restringen la aplicabilidad práctica del nanocompuesto y abren la oportunidad de investigar ferritas Mn–Zn en matrices como TPU, permitiendo un análisis integral de sus propiedades estructurales, mecánicas y magnéticas.

Azeem et al. [36] en 2022 estudiaron las nanopartículas de ferrita de zinc–manganeso ($Zn_{0.6}Mn_{0.4}Fe_2O_4$), sintetizadas por sol-gel por combustión, fueron incorporadas químicamente en espuma de poliuretano (PUF) para obtener el nanocompuesto $Zn_{0.6}Mn_{0.4}Fe_2O_4$/PUF, con capacidad adsorbente para Cu y Cd en disoluciones acuosas. Las nanopartículas mostraron alta cristalinidad y pureza de fase espinela, tamaño promedio de cristalito de 16.6 nm y magnetización de saturación de 6.9 emu/g, evidenciando su naturaleza magnética blanda. No obstante, el estudio presentó limitaciones en la exploración de propiedades magnéticas, mecánicas y del efecto en la matriz, lo que justifica investigar ferritas Mn–Zn en matrices como TPU para optimizar su desempeño estructural y magnético en aplicaciones funcionales, como el blindaje electromagnético.

Kruzelák et al. [37] en 2023 reportaron el estudio de ferritas de manganeso-zinc y níquel-zinc, ambas consideradas ferritas magnéticas blandas con estructura de espinela y una distribución de tamaño de partícula similar, empleadas en la fabricación de materiales compuestos a base de caucho de nitrilo-butadieno mediante un sistema de curado. Posteriormente se investigaron las características físico-mecánicas y la

eficiencia de protección contra la absorción IEM de los compuestos en bajas frecuencias. Luego, se combinaron fibras de carbono con ferritas con el objetivo de modificar tanto las características de tracción como el rendimiento del blindaje de absorción. Aunque el estudio aporta información valiosa sobre las propiedades electromagnéticas, no realiza ninguna caracterización morfológica del composito resultante para evaluar la dispersión de las partículas dentro del caucho (si están bien distribuidas o si se aglomeran) y analizar si hay buena adhesión entre las partículas de ferrita y el polímero.

Teniendo en cuenta investigaciones previas, se consideró que aún era necesario realizar un análisis adicional de las propiedades estructurales, morfológicas, mecánicas, magnéticas y electromagnéticas de la ferrita Mn-Zn insertada en una matriz polimérica. Por lo anterior, se emplearon partículas de ferrita Mn-Zn, tanto comerciales como sintetizadas, embebidas en una matriz polimérica de TPU, variando el porcentaje de ferrita en diferentes concentraciones, lo cual constituyó el enfoque principal de esta propuesta.

2.1 Planteamiento del problema

La creciente presencia de campos electromagnéticos generados por dispositivos electrónicos plantea la necesidad de materiales eficientes que puedan bloquear o atenuar dichas emisiones. Los materiales tradicionales usados para blindaje, como metales, suelen ser pesados, costosos y difíciles de procesar. Paralelamente, el desecho inadecuado de baterías alcalinas contribuye a la acumulación de residuos peligrosos, especialmente por su contenido en óxidos metálicos como manganeso y zinc. En medio de esta problemática, surge la oportunidad de recuperar estos compuestos para elaborar ferritas Mn-Zn, que pueden incorporarse en matrices poliméricas como el TPU para formar materiales compuestos con potencial para blindaje electromagnético, combinando funcionalidad y sostenibilidad.

2.2 Contribución científica

Este trabajo contribuye al avance del conocimiento en la síntesis sostenible de ferritas Mn-Zn mediante el aprovechamiento de residuos de baterías alcalinas como fuente

alternativa de materias primas para la obtención de $Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$. La investigación establece una ruta de valorización de residuos que permite recuperar metales estratégicos e incorporarlos en la formación de una fase ferrítica con estructura cristalina definida y propiedades magnéticas blandas de interés tecnológico. Los resultados generan conocimiento sobre la relación entre los precursores recuperados, la formación de la ferrita y su comportamiento electromagnético, proporcionando fundamentos científicos para la producción sostenible de materiales magnéticos funcionales dentro de un enfoque de economía circular.

2.3 Justificación

La reutilización de componentes provenientes de residuos electrónicos, como las ferritas Mn-Zn sintetizadas a partir de precursores reciclados de baterías alcalinas, representa una estrategia efectiva tanto desde el punto de vista ambiental como tecnológico. Su incorporación en matrices de TPU permite desarrollar materiales ligeros, procesables y funcionales. Esta propuesta responde a la creciente demanda de soluciones más sostenibles y eficientes para el control de interferencias electromagnéticas, aportando además al aprovechamiento de desechos industriales que actualmente representan un problema ambiental relevante.

2.4 Hipótesis

Los compositos elaborados con TPU y polvo de ferrita Mn-Zn sintetizado presentan propiedades estructurales, magnéticas, mecánicas y una respuesta electromagnética comparable a los elaborados con ferritas comerciales, siendo una alternativa sostenible con potencial para aplicaciones de blindaje electromagnético en la banda Ka (26.5 GHz a 40 GHz).

2.5 Objetivo general

Obtener compositos de TPU reforzado con ferritas Mn-Zn, tanto comerciales como sintetizadas, para determinar su viabilidad como materiales de blindaje electromagnético en el intervalo de frecuencias de 26.5 GHz a 40 GHz.

2.6 Objetivos específicos

Caracterizar estructural y morfológicamente las partículas de ferrita Mn–Zn sintetizadas y comerciales.

Elaborar compositos variando el contenido en peso (3 %, 5 % y 7 %) de la ferrita Mn-Zn, tanto comercial como sintetizada, en una matriz de TPU.

Evaluar las propiedades magnéticas de las ferritas Mn–Zn sintetizadas y comerciales, así como la respuesta electromagnética de los compositos TPU/Mn–Zn mediante el análisis de los parámetros S_{11} y S_{21} en el intervalo de frecuencias de 26.5 GHz a 40 GHz.

Determinar las propiedades mecánicas y térmicas de los compositos TPU/Mn–Zn como parámetros complementarios para establecer su viabilidad de integración en aplicaciones tecnológicas.

3. Marco Teórico

En la actualidad es posible desarrollar compositos poliméricos con propiedades mecánicas y electromagnéticas adecuadas para su empleo como materiales de atenuación de interferencia electromagnética. Estos compositos pueden obtenerse mediante diferentes técnicas de procesamiento, como la extrusión o el moldeo, incorporando cargas funcionales con capacidad de absorción y reflexión de ondas electromagnéticas. En este contexto, se estudiaron compositos basados en ferritas de Mn-Zn, tanto comerciales como sintetizadas, embebidas en una matriz polimérica de TPU. A continuación, se presenta una breve descripción de los fundamentos teóricos asociados al fenómeno de blindaje electromagnético, que incluyen los mecanismos de reflexión, absorción y reflexiones múltiples, así como los materiales y técnicas de caracterización empleados.

3.1 Teoría del blindaje de interferencia electromagnética

La interferencia electromagnética (IEM) es una señal electromagnética conducida y/o radiada, donde la fuente proviene de cualquier dispositivo que transmita, distribuya o utilice cualquier forma de energía eléctrica. La IEM puede provocar perturbaciones en los dispositivos electrónicos, interrumpir, degradar o limitar el rendimiento efectivo de los mismos. Para proteger dispositivos o componentes electrónicos y reducir la fuente de radiación, se requiere blindaje IEM [38].

El blindaje IEM consiste en la reflexión y absorción de la radiación electromagnética por un material de blindaje. Además de los fenómenos antes mencionados, otro mecanismo de protección son las reflexiones múltiples, que no son más que una serie de reflexiones en diferentes superficies del material de protección. Cuando una onda electromagnética se acerca a la superficie del material de protección, cuya impedancia intrínseca es diferente a la impedancia del medio de propagación de la onda electromagnética, la onda se refleja lejos de la superficie y también se transmite dentro del material [39], ver figura 2.

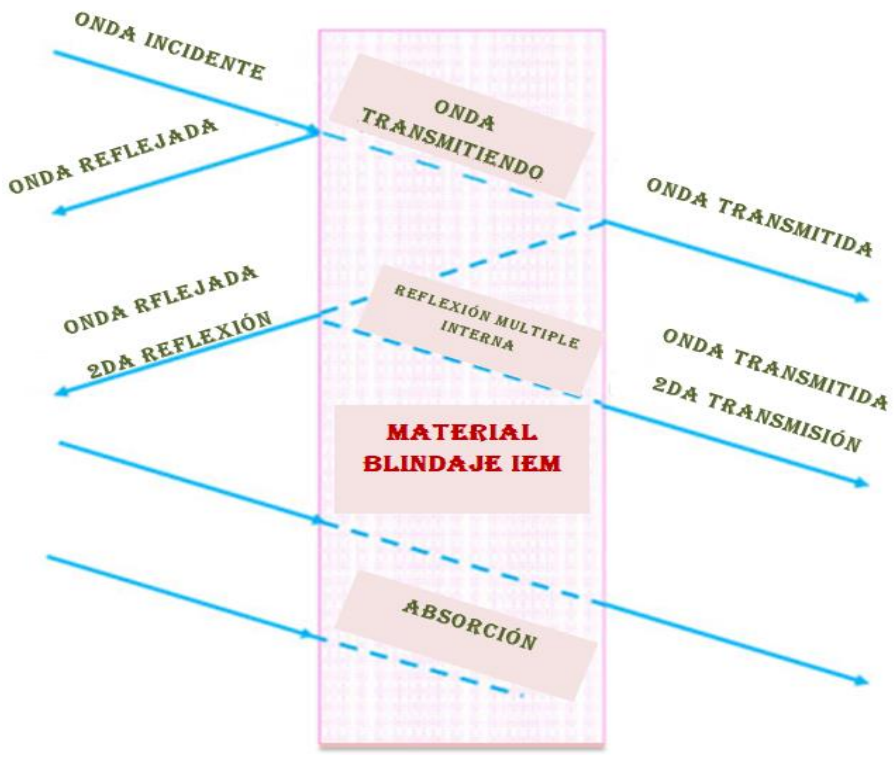


Figura. 2. Mecanismo de apantallamiento electromagnético [39]

Este comportamiento se explica mediante la teoría electromagnética de Maxwell, la cual establece que una onda electromagnética está constituida por campos eléctricos y magnéticos variables en el tiempo, perpendiculares entre sí y a la dirección de propagación. La interacción de estos campos con un material depende de sus propiedades eléctricas y magnéticas, principalmente de la conductividad eléctrica (σ), la permitividad eléctrica (ε) y la permeabilidad magnética (μ). Estas propiedades determinan la propagación y atenuación de la onda electromagnética en el interior del material de blindaje [38][39].

La impedancia intrínseca de un medio relaciona las intensidades de los campos eléctrico y magnético y, para un medio homogéneo, lineal e isotrópico, se expresa como:

$$\eta = \sqrt{\frac{j\omega\mu}{\mu + j\omega\varepsilon}} \tag{1}$$

donde (η) es la impedancia intrínseca del medio, (j) es la unidad imaginaria y (ω) la frecuencia angular. Cuando existe una diferencia entre las impedancias de dos medios, una parte de la onda incidente se refleja en la interfaz, mientras que otra parte se transmite al interior del material. La energía electromagnética que penetra en el material puede atenuarse debido a pérdidas conductivas, dieléctricas y magnéticas [38][40].

La eficiencia de cualquier material de protección se expresa en decibeles. Cuanto mayor sea el nivel de decibelios de efectividad del blindaje IEM (EB), menor será la energía transmitida a través del material de blindaje. Según estudios [41], la eficiencia de blindaje electromagnético de los compositos, a base de adición de rellenos conductores o de ferrita en una matriz polimérica diversa, debe ser de al menos 20 dB para cumplir con el estándar mínimo para aplicaciones comerciales, en consecuencia, la conductividad del material debe ser aproximadamente 1 S/m [41].

La efectividad del blindaje electromagnético se define como la relación logarítmica entre la potencia electromagnética incidente y la potencia transmitida a través del material, expresada mediante:

$$EB = 10log_{10}(\frac{Pi}{Pt}) \quad (2)$$

donde (P_i) y (P_t) representan la potencia incidente y transmitida, respectivamente. Para ondas planas en medios con la misma impedancia de referencia, esta relación también puede expresarse en términos de las amplitudes de los campos eléctricos:

$$EB = 20log_{10}(\frac{Ei}{Et}) \quad (3)$$

donde (E_i) y (E_t) corresponden a las amplitudes de los campos eléctricos incidente y transmitido. Estas expresiones permiten cuantificar la capacidad de un material para reducir la transmisión de radiación electromagnética [39][42][43].

La eficiencia de blindaje total de un material de protección (EB_T), está dada por la suma de los mecanismos de eficiencia de blindaje de absorción (EB_A), eficiencia de blindaje de reflexión (EB_R) y eficiencia de blindaje de reflexiones múltiples (EB_{RM}), descrito en la ecuación [42][44]:

$$EB_T = EB_A + EB_R + EB_{RM} \tag{4}$$

La contribución de cada uno de estos mecanismos depende de las propiedades electromagnéticas del material, de su espesor y de la frecuencia de la radiación incidente. La reflexión se relaciona principalmente con la diferencia de impedancias entre el medio de propagación y el material de blindaje, mientras que la absorción ocurre cuando la energía electromagnética que penetra en el material se disipa mediante pérdidas eléctricas y magnéticas. Por su parte, las reflexiones múltiples se producen cuando la radiación experimenta reflexiones sucesivas en las interfaces internas del material [39][44].

Cuando una onda electromagnética incide sobre un material de blindaje cuya impedancia es diferente a la del medio de propagación, una parte de la onda se refleja y otra se transmite al interior del material.

A medida que la onda transmitida se propaga dentro del material, su intensidad disminuye exponencialmente, la distancia a la cual dicha intensidad disminuye hasta alcanzar un valor de 1/e, donde (e) es el número de Euler y 1/e ≈ 0.37, se conoce como profundidad de penetración (δ). Al alcanzar otra superficie del material, una parte de la onda se refleja nuevamente, generando reflexiones múltiples internas, mientras que otra parte se transmite al exterior [39].

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{\pi \omega \mu \sigma}} \tag{5}$$

donde δ es la profundidad de penetración, ω es la frecuencia, μ es la permeabilidad magnética y σ es la conductividad eléctrica del material.

Teniendo en cuenta que la conductividad eléctrica del material de protección es el parámetro más importante en términos del blindaje de interferencia electromagnética, la eficiencia del blindaje se puede expresar como [41][44]:

$$EB_T = 20d(\frac{\sqrt{\mu_r \omega\sigma}}{\sqrt{2}})(log(e) + (10\, log\, \frac{\sigma}{16\mu_r \omega\varepsilon_0}))$$

(6)

donde d es el espesor de la muestra, σ es la conductividad eléctrica, μ_r es la permeabilidad magnética relativa, ε_0 es la constante dieléctrica en vacío y ω es la frecuencia angular.

Experimentalmente, la efectividad del blindaje electromagnético puede determinarse mediante los parámetros de dispersión o parámetros S, los cuales describen la interacción de las ondas electromagnéticas con un material a partir de las señales incidentes, reflejadas y transmitidas. Estos parámetros pueden obtenerse mediante un analizador vectorial de redes, que permite caracterizar la respuesta electromagnética del material en un intervalo determinado de frecuencias [38][43].

Entre los parámetros de dispersión, S_{11} representa el coeficiente de reflexión en el puerto de entrada, mientras que S_{21} corresponde al coeficiente de transmisión desde el puerto de entrada hacia el puerto de salida. A partir de sus magnitudes, los coeficientes de potencia reflejada (R) y transmitida (T) se expresan como:

$$R = |\, S_{11}\, |^2$$

(7)

$$T = |\, S_{21}\, |^2$$

(8)

Considerando la conservación de la energía, el coeficiente de absorción (A) se determina mediante:

$$A = 1 - R - T \tag{9}$$

donde R, T y A representan las fracciones de potencia reflejada, transmitida y absorbida, respectivamente. Estas relaciones permiten analizar el comportamiento del material frente a la radiación electromagnética incidente [39][43]. A partir de los parámetros de dispersión, la efectividad de blindaje total puede calcularse mediante:

$$EB_T = -20\log_{10} | S_{21} | \tag{10}$$

3.2 Estructura cristalina de ferritas Mn-Zn

La estructura cristalina tipo espinela presenta una simetría cúbica, perteneciente al grupo espacial *Fd-3m*. En su configuración ideal, la celda unitaria está constituida por 32 iones de oxígeno, 16 cationes trivalentes y 8 cationes divalentes. Los iones de oxígeno forman una disposición cúbica compacta que genera dos tipos de sitios intersticiales, denominados tetraédricos (A) y octaédricos (B), coordinados por cuatro y seis iones de oxígeno, respectivamente. De los 64 sitios tetraédricos y 32 octaédricos disponibles, únicamente 8 y 16 se encuentran ocupados por cationes metálicos, como se ilustra en la Figura 3 [45][46].

Las ferritas Mn–Zn presentan una estructura tipo espinela, cuya composición nominal se expresa como $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$. Según la distribución de los cationes entre los sitios A y B, las espinelas se clasifican en normales, inversas o mixtas. En las espinelas normales, los cationes divalentes ocupan los sitios A y los trivalentes los sitios B, mientras que en las inversas los cationes divalentes ocupan los sitios B y los trivalentes se distribuyen entre ambas posiciones. Las espinelas mixtas presentan una distribución catiónica intermedia entre ambas configuraciones. En las ferritas Mn–Zn, el Zn^{2+} muestra una marcada preferencia por los sitios tetraédricos, mientras que Mn^{2+}

y Fe^{3+} pueden distribuirse entre los sitios A y B, dependiendo de la composición y las condiciones de preparación [45][47][48].

La distribución catiónica desempeña un papel fundamental en las propiedades magnéticas y eléctricas de las ferritas Mn–Zn. La ocupación de los sitios A y B por cationes magnéticos influye en las interacciones de superintercambio entre ambas subredes, cuyos momentos magnéticos se orientan predominantemente de forma antiparalela, dando lugar al comportamiento ferrimagnético. Asimismo, el hierro puede presentar estados de oxidación Fe^{2+} y Fe^{3+}, cuya coexistencia depende de la composición y las condiciones de preparación. La presencia de ambos estados en sitios octaédricos puede favorecer procesos de transferencia electrónica entre Fe^{2+} y Fe^{3+}, que contribuyen a la conductividad eléctrica del material. De manera similar, la posible coexistencia de Mn^{2+} y Mn^{3+} puede introducir variaciones adicionales en la distribución catiónica. Por tanto, la composición química, los estados de oxidación y la ocupación de los sitios cristalográficos constituyen factores importantes en las propiedades estructurales, magnéticas y eléctricas de las ferritas Mn–Zn [48][49][50].

.

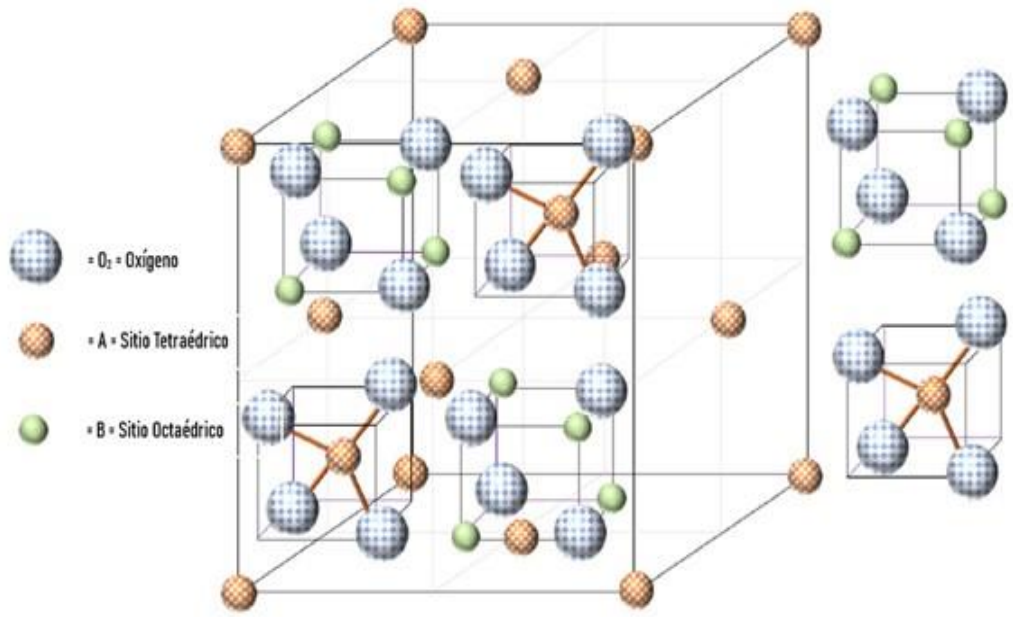


Figura. 3. Estructura cristalina de la celda unitaria tipo espinela [45]

3.3 Matriz polimérica

Los polímeros son macromoléculas con propiedades que pueden resultar muy interesantes según su naturaleza y el proceso de polimerización [51]. Estas macromoléculas sirven como matriz para la deposición de diversos materiales a nanoescala u otras. Por ejemplo, las nanopartículas magnéticas pueden interactuar como refuerzo o relleno en una matriz polimérica, formando nanocompositos poliméricos. Luego de añadir las partículas se obtiene un composito que presentará una estructura específica con propiedades físicas que dependen del contenido y tipo de carga incorporada, según su geometría y tamaño, estas partículas se definen como unidimensionales, lineales, bidimensionales, en capas o tridimensionales y en polvo. Un aspecto crucial en este sentido, es la adecuada dispersión de las partículas para evitar su aglomeración en la matriz [52].

Diversos polímeros, incluidos los termoplásticos, termoestables, elastómeros y biopolímeros (incluidas varias moléculas biodegradables), se han utilizado para conformar una matriz polimérica. Los parámetros de la matriz incluyen el tipo de polímero, la naturaleza de la superficie, la química del polímero, la fracción de volumen o peso y la estructura [53].

Específicamente, el poliuretano termoplástico (TPU) es un elastómero segmentado que se caracteriza por su elevada resistencia mecánica, alta elasticidad y buena compatibilidad con cargas funcionales [30][31]. Desde el punto de vista estructural, el TPU es un copolímero constituido por segmentos flexibles, generalmente derivados de poliéteres o poliésteres, y segmentos rígidos formados a partir de diisocianatos y extensores de cadena. Esta organización molecular permite combinar la flexibilidad característica de los elastómeros con la resistencia mecánica de los materiales termoplásticos. Asimismo, la presencia de grupos uretano favorece la formación de puentes de hidrógeno, los cuales contribuyen a las interacciones intermoleculares y a la organización estructural del polímero [54].

La estructura segmentada del TPU puede favorecer la separación de micro fases entre regiones ricas en segmentos rígidos y flexibles, lo que influye en sus propiedades físicas y mecánicas. Los segmentos flexibles proporcionan movilidad a las cadenas poliméricas y contribuyen a la elasticidad y capacidad de deformación, mientras que

los segmentos rígidos pueden actuar como dominios de refuerzo físico, favoreciendo la resistencia y rigidez del material. Por otra parte, su comportamiento térmico está relacionado con la composición química y organización de estos segmentos, que pueden presentar diferentes transiciones térmicas y mecanismos de degradación. En este sentido, Pandey et al. (2017) demostraron que la incorporación de partículas inorgánicas puede modificar la organización estructural y las propiedades mecánicas del TPU, dependiendo de la concentración de carga y de las interacciones entre ambas fases.

En este sentido, la incorporación de ferritas de Mn–Zn al TPU ofrece una combinación singular de flexibilidad y capacidad de absorción electromagnética dentro de un mismo material. Las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y magnéticas de los compositos poliméricos dependen en gran medida de las interacciones entre los rellenos y la matriz. Una vez dispersas las partículas, puede formarse una región interfacial o zona de interacción alrededor de su superficie, capaz de modificar la movilidad de las cadenas poliméricas, la organización estructural y el comportamiento del material [52][55]. En consecuencia, factores como la dispersión, la concentración de carga y las interacciones interfaciales desempeñan un papel importante en las propiedades finales de estos compositos [52][54].

3.4 Técnicas de medición o de caracterización

3.4.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX), es una técnica ampliamente utilizada para el análisis estructural de materiales policristalinos y monocristalinos. Su fundamento se basa en un experimento de difracción, donde un haz de rayos X incide sobre un sólido cristalino generando haces difractados, proporcionando un patrón de difracción que está relacionado con la distribución de los átomos y su estructura cristalina, la cual puede ser determinada mediante una comparación de las posiciones de los picos del patrón de difracción y sus intensidades con patrones de referencia. Asimismo, proporciona información relevante sobre las fases presentes en el material, tamaño de cristalito, tensión de red y orientación preferencial del cristal [56][57][58].

Cuando un haz de rayos X incide sobre un cristal formando un ángulo Θ, una porción del haz es dispersado por los átomos de las capas superficiales, a su vez la porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa del átomo, donde ocurre un proceso similar de dispersión sucesiva. Este efecto acumulativo de dispersión, producido por los centros regularmente espaciados del cristal, se conoce como fenómeno de difracción.

En este caso para que se produzca una difracción del haz de rayos X es necesario que la distancia interplanar sea aproximadamente del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación incidente y exista además una distribución regular de los centros de dispersión en el espacio.

Así se puede escribir que para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo Θ con la superficie del cristal se debe cumplir que:

$$n\lambda = 2d\,sen\theta \tag{11}$$

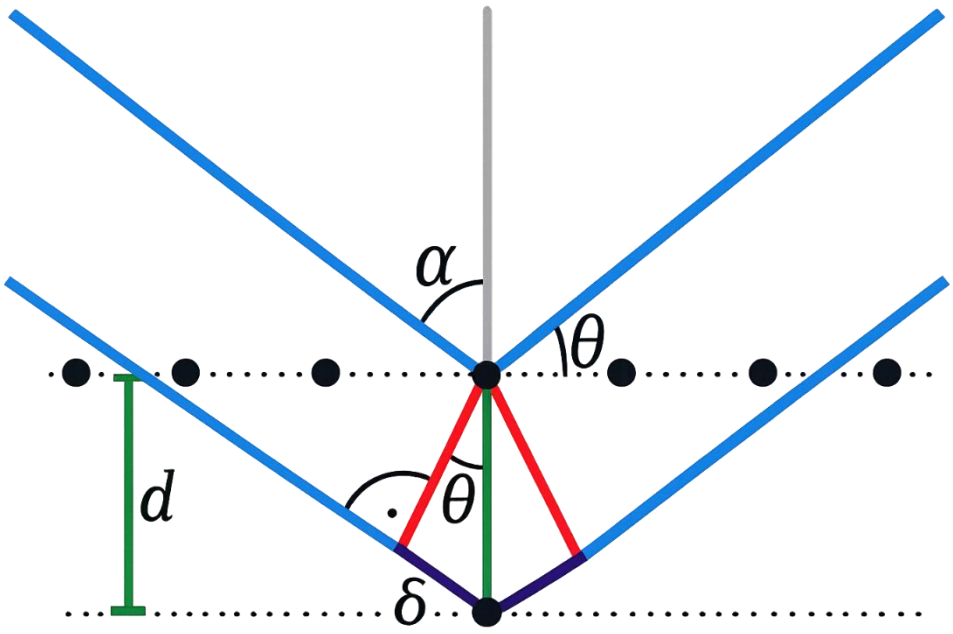


Figura. 4. Representación gráfica asociada a la Ley de Bragg [59]

donde n es un numero entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina y Θ es el ángulo incidente entre el haz incidente y los planos de dispersión [60].

3.4.2 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una técnica ampliamente utilizada para estudiar la morfología y composición química de superficies, así como para la evaluación del tamaño de grano y la presencia de defectos mediante la interpretación de imágenes. El principio de funcionamiento del microscopio electrónico de barrido se basa en la generación de un haz de electrones, producidos por un filamento, en algunos casos, tungsteno y óxido de circonio, el cual es focalizado por lentes condensadoras y de objetivo (lentes magnéticas) para posteriormente ser dirigido hacia un punto mediante bobinas electromagnéticas de manera que estas permiten realizar un barrido controlado de la superficie.

Al interactuar con la superficie de la muestra, el haz incidente genera electrones (Auger, retrodispersados, Rayos X característicos, secundarios), que luego son detectados mediante los respectivos detectores, mostrando finalmente la imagen asociada en un monitor (ver Figura 5) [61][62].

Las interacciones inelásticas dan lugar a la emisión de electrones secundarios de baja energía, los cuales proporcionan información detallada sobre la morfología superficial, como rugosidad, porosidad o presencia de grietas. Por su parte, las interacciones elásticas implican la dispersión del haz primario debido a su interacción con el campo del núcleo atómico o con electrones de energía similar. Cuando esta dispersión ocurre a ángulos mayores a 90°, se generan electrones retrodispersados, cuya intensidad depende del número atómico del material, permitiendo obtener información composicional y contrastes entre fases presentes [63].

Adicionalmente, el MEB puede acoplarse a un sistema de espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS por sus siglas en inglés), el cual permite realizar análisis elemental. En este caso, los rayos X característicos emitidos por la muestra son detectados por un sistema que produce pulsos de altura proporcionales a la energía de cada fotón incidente.

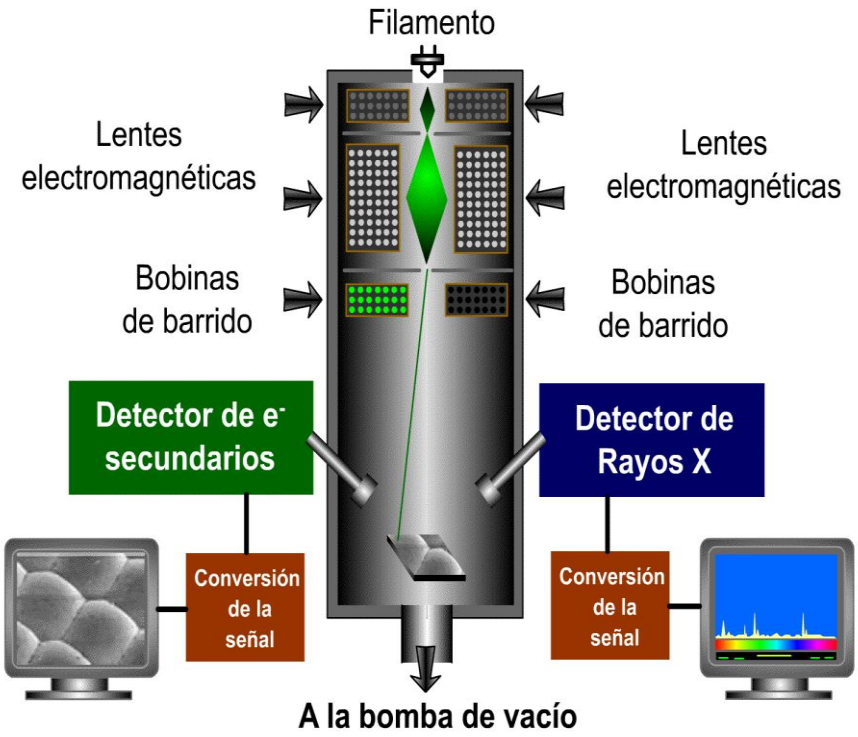


Figura. 5. Diagrama del Principio de operación de un microscopio electrónico de barrido [65]

Posteriormente estos pulsos electrónicos son procesados por un analizador multicanal y finalmente visualizados en un espectro que muestra la cantidad de pulsos en función de la energía característica de cada pulso [61][64]. De esta manera, se pueden identificar rápidamente los elementos presentes en una muestra si su concentración es de al menos 0.1 % [63], es decir nos brinda información cualitativa y semicuantitativa debido a que, el equipo ajusta automáticamente el porcentaje entre los elementos presentes y lo más correcto es establecer una relación (x:y).

3.4.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (EITF) se ha consolidado en las últimas décadas como una de las técnicas más utilizadas para el análisis de los espectros de absorción y emisión infrarroja (IR) de diversos materiales, con ventajas sustanciales en la relación señal-ruido, resolución, velocidad, límites de detección y medición no destructiva. Una de las principales fortalezas de la técnica radica en que

prácticamente todos los compuestos muestran una absorción/emisión característica en la región espectral IR y en base a esta propiedad, pueden analizarse tanto cuantitativa como cualitativamente [66].

El principio de esta técnica se basa en la interacción entre la radiación IR y la materia, ya sea en estado sólido, liquido o gaseoso, A partir de esta interacción, se registran las frecuencias de absorción y sus intensidades, lo cual permite identificar la composición química de la muestra, considerando que los diferentes grupos funcionales absorben radiación en regiones específicas del espectro [67].

En un espectro IR, las bandas de absorción se describen mediante su número de onda (correspondiente a los enlaces químicos presentes) y su intensidad (proporcional a la cantidad de sustancia de la muestra). Este espectro IR se divide en tres regiones fundamentales: infrarrojo cercano (13000 a 4000) cm^{-1}, infrarrojo medio (4000 a 400) cm^{-1} e infrarrojo lejano (400 a 10) cm^{-1} [67][68]. En la región del infrarrojo medio se observan dos tipos principales de vibraciones moleculares, clasificadas en vibraciones de estiramiento, que implican cambios en la longitud de enlace, y vibraciones de flexión, asociadas a variaciones en los ángulos de enlace [69][70].

La espectroscopia infrarroja permite analizar las vibraciones moleculares, los grupos funcionales pueden asociarse con bandas características de absorción infrarroja que corresponden a las vibraciones fundamentales de dichos grupos. Para una molécula no lineal con N átomos, hay 3N-6 movimientos vibratorios de los átomos de la molécula, o 3N-6 vibraciones fundamentales o modos normales.

Un modo vibracional será activo en infrarrojo únicamente si durante la vibración se produce un cambio en el momento dipolar de la molécula. En consecuencia, las vibraciones simétricas suelen ser inactivas en IR, especialmente en moléculas con centro de simetría, mientras que las vibraciones asimétricas son generalmente detectables [68][69].

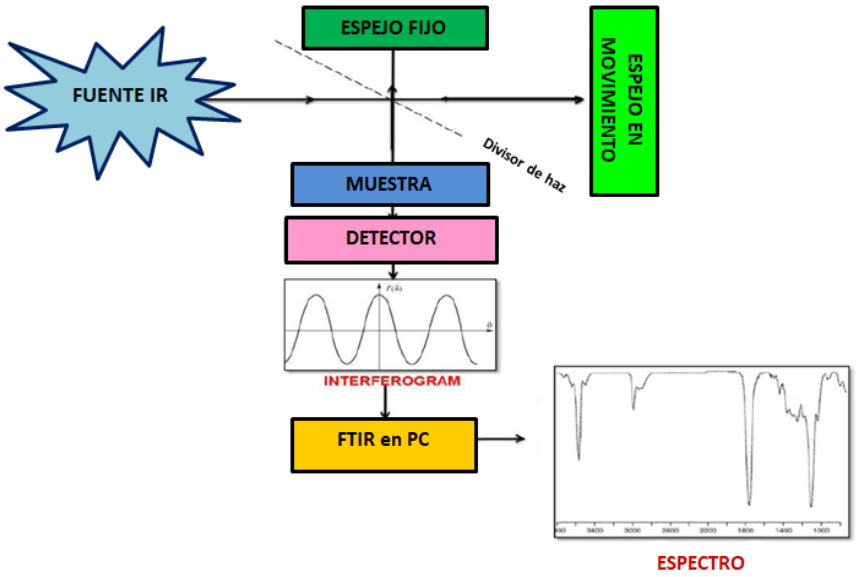


Figura. 6. Esquema del mecanismo de EITF para detección [71]

3.4.4 Propiedades magnéticas

El magnetismo es una propiedad intrínseca de la materia, cuyo origen microscópico se asocia al momento magnético o momento dipolar magnético de los electrones, los cuales pueden considerarse como dipolos magnéticos elementales. Este momento magnético depende tanto de su número cuántico de espín como del momento angular orbital de los electrones, siendo el primero una contribución predominante en numerosos materiales magnéticos.

Debido a su naturaleza cuántica, el espín del electrón presenta dos proyecciones posibles, caracterizadas por los números cuánticos m_s=+1/2 y m_s=-1/2. Cuando los momentos magnéticos de un material presentan una orientación preferencial, pueden generar una magnetización macroscópica. La magnetización (M) se define como el momento magnético neto por unidad de volumen y se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$M = \frac{m}{V} \tag{12}$$

donde (m) es el momento magnético neto de la muestra y (V) su volumen y puede expresarse en unidades de magnetización por unidad de masa (emu g^{-1}) o (emu cm^{-3}) [72]. Otra propiedad fundamental es la inducción magnética (*B*), que expresa la

densidad de flujo magnético en la muestra. Estas magnitudes están relacionadas por la ecuación:

$$B = \mu_0 (H + M) \tag{13}$$

donde *H* es el campo magnético aplicado y μ_0 es la permeabilidad del vacío. En el Sistema Internacional de Unidades (SI), la inducción magnética (*B*) se expresa en unidades de Tesla (T) y el campo magnético (*H*) en ampere por metro (A m^{-1}) [73].

Las propiedades de los materiales magnéticos se describen comúnmente a partir de curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado (curvas M–H). Estas curvas permiten analizar el proceso de magnetización del material y, en particular, la forma del ciclo de histéresis, lo que posibilita la clasificación de los materiales magnéticos de acuerdo con su comportamiento [74].

Para la obtención de estas las curvas se emplea el magnetómetro de muestra vibrante (MMV), un instrumento desarrollado por Simon Foner en 1956 [75]. Este dispositivo mide el momento magnético de una muestra al hacerla vibrar periódicamente en presencia de un campo magnético uniforme. Su principio de funcionamiento se fundamenta en la ley de inducción electromagnética de Faraday-Lenz, mediante la cual se detecta el voltaje inducido en bobinas de captación como resultado de la variación temporal del flujo magnético [76]. Esta relación se expresa mediante:

$$\varepsilon = -\frac{\mathrm{d}\Phi_B}{dt} \tag{14}$$

donde (ε) representa la fuerza electromotriz inducida y Φ_B el flujo magnético que atraviesa las bobinas de detección. Bajo condiciones de medición y calibración establecidas, la amplitud de la señal inducida es proporcional al momento magnético de la muestra, lo que permite determinar su respuesta magnética en función del campo aplicado [75][76].

Durante la medición, la muestra se somete a un ciclo de magnetización-desmagnetización variando el campo magnético externo aplicado. La magnetización

del material, definida como el momento magnético por unidad de volumen, se determina indirectamente a partir de la variación de la corriente eléctrica de las bobinas inductivas que rodean el porta muestras. De las curvas de magnetización obtenidas experimentalmente (*M* vs *H*) en un magnetómetro, se pueden obtener importantes magnitudes físicas. Específicamente, la magnetización de saturación (*Ms*) corresponde al valor alcanzado cuando los momentos magnéticos presentan su máximo alineamiento efectivo con el campo aplicado, la coercitividad (*Hc*) es la magnitud del campo magnético inverso requerido para reducir la magnetización a cero después de alcanzar la saturación y la remanencia (*Mr*) es la magnetización residual en la muestra cuando el campo magnético externo se reduce a cero (*H* = 0) [72][73][77], ver figura 7.

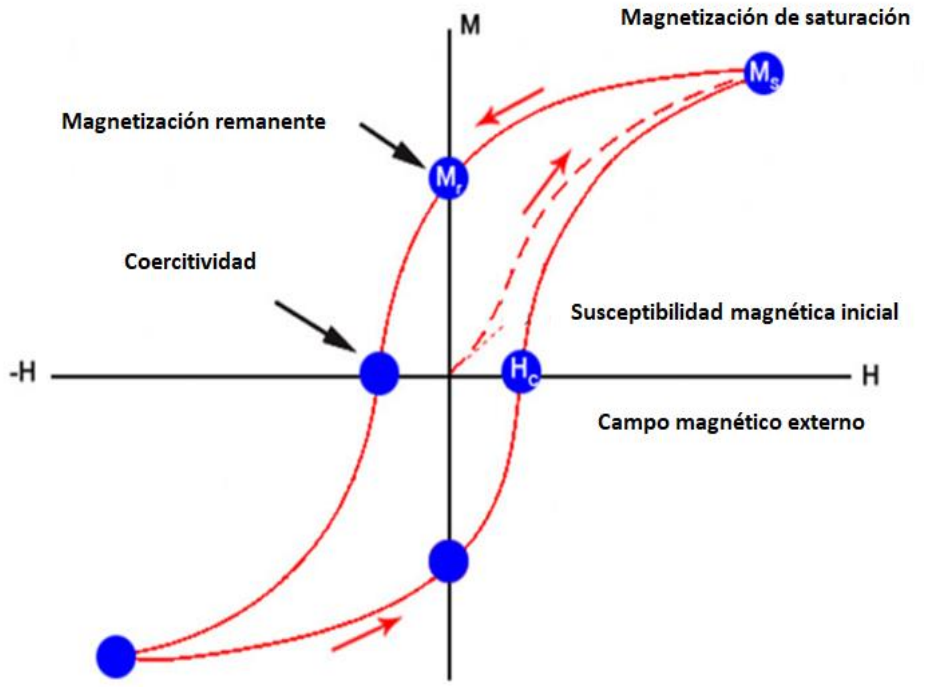


Figura. 7. Esquema del típico lazo o ciclo de histéresis [73][77]

Adicionalmente, la relación entre la magnetización remanente y la magnetización de saturación, conocida como relación de remanencia o squareness ratio (SQR) por sus siglas en inglés, constituye un parámetro adimensional que permite evaluar la proporción de magnetización retenida después de retirar el campo magnético aplicado:

$$SQR = \frac{Mr}{Ms} \tag{15}$$

Este parámetro, junto con la coercitividad y la magnetización de saturación, proporciona información sobre el comportamiento magnético del material. En particular, estas propiedades pueden verse influenciadas por factores como la composición química, la estructura cristalina, el tamaño de partícula, los defectos estructurales y la anisotropía magnética [72][78].

De acuerdo con su respuesta a un campo magnético externo, los materiales se clasifican en diamagnéticos, paramagnéticos y ferromagnéticos. Además, existen otros tipos de orden magnético, como el antiferromagnetismo y el ferrimagnetismo. Este último es característico de las ferritas Mn–Zn, cuya estructura tipo espinela presenta subredes magnéticas asociadas con los sitios tetraédricos (A) y octaédricos (B). En estos materiales, los momentos magnéticos de ambas subredes se orientan predominantemente en sentidos opuestos, pero sus magnitudes no se compensan completamente, dando lugar a una magnetización neta. Por tanto, la distribución de los cationes entre ambos sitios cristalográficos constituye un factor importante en la determinación de sus propiedades magnéticas [78].

Asimismo, el superparamagnetismo es un fenómeno característico de partículas suficientemente pequeñas de materiales ferro y ferrimagnéticos, en las cuales la energía térmica puede favorecer fluctuaciones espontáneas de la orientación de la magnetización. Las curvas M–H permiten identificar diferentes comportamientos magnéticos a partir de sus perfiles característicos, aunque su interpretación también puede requerir mediciones en función de la temperatura[73][77][78].

3.4.5 Propiedades dieléctricas

Una de las propiedades más importantes de las ferritas es el comportamiento dieléctrico que depende de las condiciones de preparación, composición química, temperatura de sinterización y tamaño del cristalito. La constante dieléctrica representa la capacidad de un material para polarizarse bajo la acción de un campo eléctrico externo y en muestras con geometría de placas paralelas, puede determinarse mediante la ecuación [78][79][80]:

$$\varepsilon' = \frac{Cd}{\varepsilon_0 A} \tag{16}$$

donde *C* es la capacitancia en faradios, *d* es el espesor del pellet en metros, ε_0 es la permitividad al vacío (8.854×10^{-12} F/m) y *A* es el área de la sección transversal de la muestra en contacto con los electrodos, expresada en m².

Otra propiedad eléctrica importante es la conductividad (σ), que representa la capacidad de un material para permitir el movimiento de cargas eléctricas y se relaciona inversamente con la resistividad (ρ) mediante la expresión $\sigma = 1/\rho$. En el Sistema Internacional de Unidades (SI), la conductividad se expresa en siemens por metro (S/m), mientras que la resistividad se expresa en ohmios por metro (Ωm). En las ferritas, la conductividad eléctrica puede estar asociada con mecanismos de transferencia electrónica entre iones de un mismo elemento que presentan diferentes estados de oxidación, particularmente Fe^{2+} y Fe^{3+}, lo que contribuye al transporte de carga. Para un campo eléctrico alterno, la conductividad asociada con las pérdidas dieléctricas puede expresarse mediante la siguiente relación [79]:

$$\sigma_{ac} = 2\pi f \, \varepsilon_0 \, \varepsilon' tan\delta \tag{17}$$

donde f es la frecuencia, (ε') representa la constante dieléctrica relativa utilizada por los autores, ε_0 es la permitividad del vacío y tan δ es el factor de pérdidas dieléctricas.

Esta expresión permite relacionar la respuesta dieléctrica con la conductividad efectiva asociada a las pérdidas eléctricas del material.

El valor de la constante dieléctrica con respecto a la frecuencia expresado gráficamente, según se ha reportado en varios estudios, disminuye al aumentar la frecuencia, esta disminución se debe al hecho de que a frecuencias más altas cualquier efecto que contribuya a la polarización se retrasa con respecto al campo aplicado. Cuando se alcanza un cierto límite de frecuencia, el salto de electrones no puede seguir las fluctuaciones del campo eléctrico y provoca una disminución en la constante dieléctrica. En las ferritas, este comportamiento también puede estar relacionado con los procesos de transferencia electrónica entre Fe^{2+} y Fe^{3+}, cuya respuesta depende de la frecuencia y de las características estructurales del material [78][79].

A bajas frecuencia la constante dieléctrica se origina en los límites de grano que tienen una constante dieléctrica alta debido a la alta resistividad en la región del límite de grano. Mientras que, a alta frecuencia, la constante dieléctrica proviene de los granos que tienen un valor pequeño de constante dieléctrica debido a la baja resistividad. Las otras razones del mayor valor de la constante dieléctrica a bajas frecuencias pueden deberse a dislocaciones, huecos y defectos presentes en la estructura cristalina de las ferritas [81]. Asimismo, la presencia de defectos estructurales, vacancias y otras heterogeneidades microestructurales puede modificar la distribución de cargas y, en consecuencia, el comportamiento dieléctrico de las ferritas [78].

Adicionalmente, las pérdidas dieléctricas representan la disipación de energía eléctrica en un material sometido a un campo alterno y pueden describirse mediante el factor de pérdidas ($\tan\delta$). Este parámetro, junto con la constante dieléctrica y la conductividad eléctrica, permite caracterizar la respuesta del material frente a campos eléctricos variables. En este sentido, Khan et al. (2012) analizaron la dependencia de las pérdidas dieléctricas con la frecuencia en ferritas espinela, mientras que Muzaffar et al. (2020) estudiaron las propiedades dieléctricas y el comportamiento de blindaje electromagnético de compositos poliméricos reforzados con óxidos metálicos, evidenciando la importancia de la respuesta dieléctrica en el desarrollo de materiales para aplicaciones de protección electromagnética.

3.4.6 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas describen la respuesta de un material frente a la aplicación de esfuerzos externos, determinando su resistencia, rigidez y capacidad de deformación. En el caso del poliuretano termoplástico (TPU), estas propiedades dependen directamente de su estructura segmentada, formada por dominios duros y blandos, lo que le proporciona una combinación equilibrada de alta elasticidad y resistencia mecánica [82].

La incorporación de partículas inorgánicas, como ferritas Mn-Zn, en la matriz de TPU puede modificar significativamente el comportamiento mecánico del material. Debido a su mayor rigidez en comparación con la matriz polimérica, las ferritas tienden a incrementar la dureza y el módulo elástico del compuesto, aunque también pueden disminuir su elongación y flexibilidad. La magnitud de estas modificaciones está determinada por factores como el contenido de partículas, su tamaño, distribución y la calidad de la interacción interfacial entre las fases [83][84]. El estudio de las propiedades mecánicas de estos compuestos permite evaluar cómo la adición de ferritas afecta el equilibrio entre resistencia y deformabilidad, información fundamental para optimizar su desempeño en aplicaciones estructurales y en materiales de blindaje electromagnético.

4. Desarrollo experimental

4.1 Esquema del procedimiento experimental

La figura 8 muestra un esquema experimental correspondiente a la metodología que se empleó para la síntesis de la ferrita de Mn-Zn y su inserción en la matriz polimérica de TPU (figura 9).

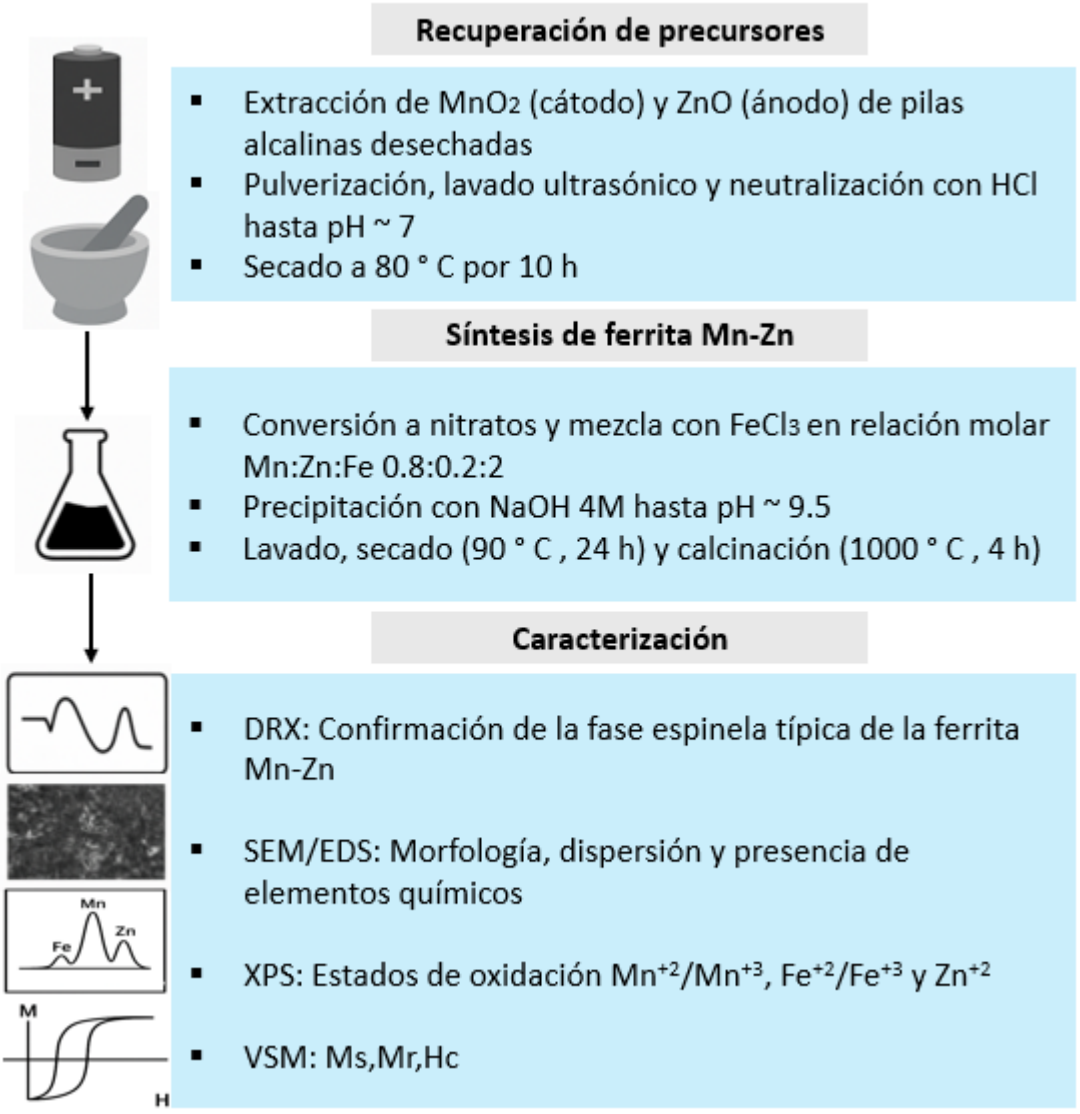


Figura. 8. Esquema experimental de la síntesis de ferrita

A continuación, se muestra la ecuación química global balanceada que representa la síntesis de la ferrita de manganeso-zinc $Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ mediante el método de coprecipitación química, utilizando nitratos de manganeso y zinc, cloruro de hierro (III) y NaOH como agente precipitante. Posteriormente, el material obtenido se sometió a un tratamiento térmico a 1000 °C para favorecer la formación de la fase espinela.

$$0.8\ Mn(NO_3)_2 + 0.2\ Zn(NO_3)_2 + 2\ FeCl_3 + 8\ NaOH \xrightarrow{1000\ °C} Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4 + 2\ NaNO_3 + 6\ NaCl + 4\ H_2O \quad (18)$$

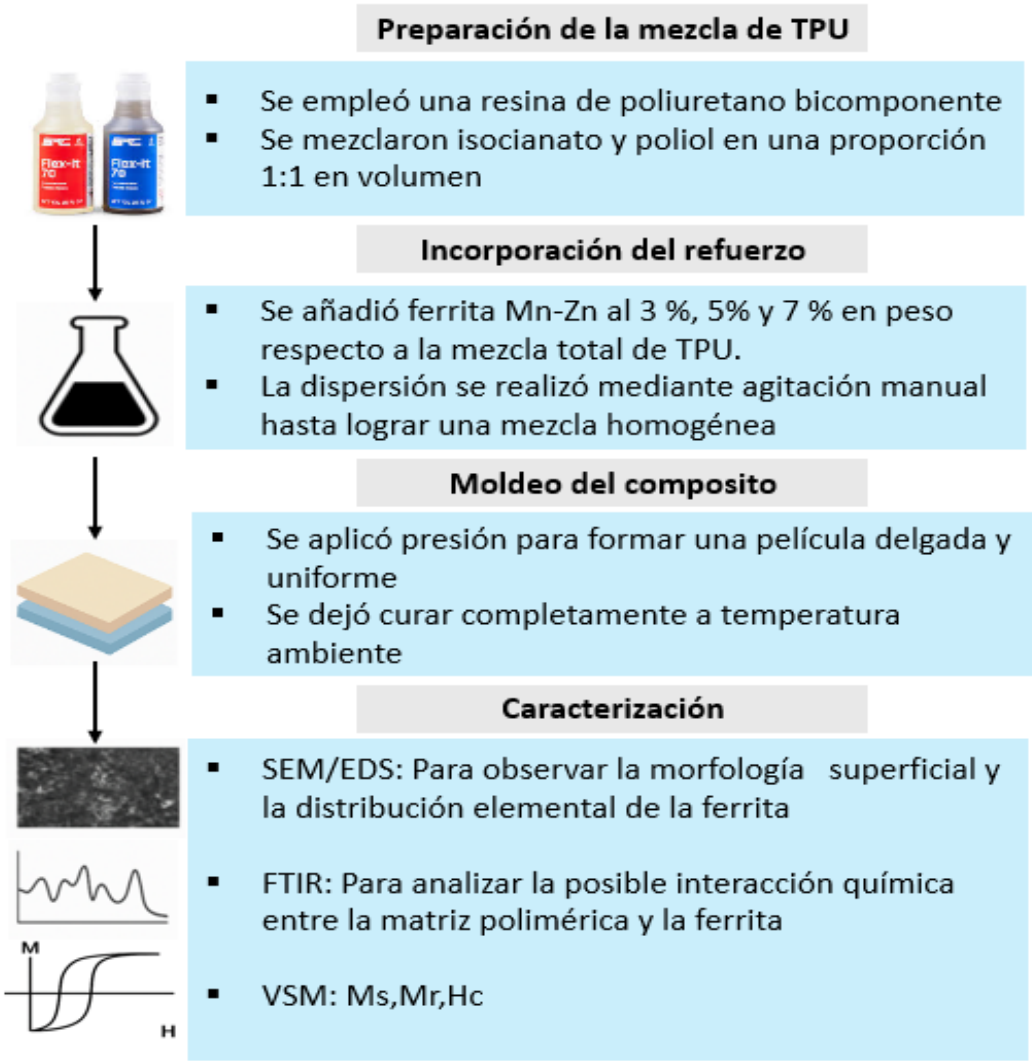


Figura. 9. Esquema experimental de la preparación del composito

4.2 Desarrollo metodológico

Se extrajeron los componentes activos de una pila alcalina desechada (Energizer), obteniéndose MnO_2 del cátodo y ZnO del ánodo. Ambos materiales fueron pulverizados en un mortero cerámico para reducir el tamaño de partícula y facilitar el proceso de limpieza. Posteriormente, cada polvo se lavó por separado en un baño ultrasónico (BRANSON 8893) y, debido a la limitada reducción del pH, se reforzó el procedimiento con una solución de HCl al 10 %, hasta alcanzar valores de pH cercanos a la neutralidad (7.04 para MnO_2 y 7.08 para ZnO). Los polvos neutralizados se secaron en un horno ECOSHEL FCD-3000 a 80 °C durante 10 h.

Para la síntesis, los óxidos se transformaron en soluciones acuosas de nitratos: MnO_2 en $Mn(NO_3)_2$ y ZnO en $Zn(NO_3)_2$, mediante disolución en ácido nítrico a 60 °C bajo agitación magnética durante 30 min. El $FeCl_3$ se disolvió en agua para obtener una solución Fe^{3+} [85][86]. Las soluciones precursoras se mezclaron en proporción estequiométrica y se mantuvieron a 80 °C durante 10 min con agitación para asegurar la homogenización iónica previa a la coprecipitación.

La precipitación se llevó a cabo mediante la adición controlada de NaOH 4 M, manteniendo la mezcla a 80 °C bajo agitación, hasta alcanzar un pH de 9–10. Los precipitados obtenidos se lavaron cuatro veces con agua destilada a 60 °C, se secaron a 90 °C durante 24 h con una rampa de 1 °C/min y, finalmente, fueron sometidos a un tratamiento de calcinación a 1000 °C durante 4 h con una rampa de 2 °C/min en atmósfera de aire, favoreciendo la formación de la estructura espinela de la ferrita Mn-Zn.

Como se aprecia en la figura 9, para la fabricación de los composites se empleó una resina de poliuretano bicomponente, preparada mediante la mezcla de isocianato y poliol en proporción 1:1 en volumen. A esta mezcla se incorporó polvo de ferrita en concentraciones del 3 %, 5 % y 7 % en peso con respecto al total del TPU, dispersándolo mediante agitación manual hasta obtener una mezcla homogénea. Posteriormente, la mezcla se sometió a presión para conformar una capa delgada y uniforme, la cual fue curada a temperatura ambiente.

La caracterización estructural se realizó usando difracción de rayos X (DRX), empleando un equipo Panalytical Model X´pert Powder (ver figura 10), con una fuente de Cu Kα. La medición a partir de esta técnica se realizó a un ángulo incidente de 2 theta (2θ), desde los 10° y hasta los 80°.

La caracterización morfológica se llevó a cabo usando la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB). El equipo por empleado fue el Hitachi Model SU5000, ver figura 11. La determinación del tamaño de partícula se determinó con el software ImageJ, tomando la mayor cantidad de partículas posibles como muestra para obtener la estadística correspondiente.

El análisis de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier fue evaluado empleando el equipo Thermo Fisher Scientific, modelo Nicolet iS50, ver figura 12.

Las propiedades magnéticas se evaluaron mediante magnetometría de muestra vibrante, utilizando un sistema PPMS de Quantum Design equipado con una sonda de magnetometría. Las curvas de histéresis se obtuvieron a temperatura ambiente (300 K), aplicando un campo magnético de hasta ± 20 kOe, ver figura 13. A partir de estas curvas se determinaron la magnetización de saturación, la magnetización remanente y el campo coercitivo. Los parámetros de dispersión S_{11} y S_{21} correspondientes a la reflexión y transmisión, respectivamente, se midieron mediante un analizador de redes vectorial Keysight N5234A en el intervalo de frecuencias correspondiente a la banda Ka.

Los ensayos de tracción se realizaron en una máquina universal de ensayos electrónica (Electronic Universal Testing Machine), modelo WDW-100. Las pruebas se llevaron a cabo bajo condiciones controladas, registrándose las curvas esfuerzo–deformación para determinar las propiedades mecánicas de las muestras con dimensiones (10 cm x 1cm x 1 mm) de los compositos elaborados. Las condiciones del ensayo corresponden a un comportamiento típico de elastómeros, comparable con metodologías tipo ASTM D412.



Figura. 10. Equipo Panalytical Model X´pert Powder utilizado para realizar DRX



Figura. 11. Equipo Hitachi Model SU5000 empleado para realizar MEB



Figura. 12. Equipo Thermo Fisher Scientific, modelo Nicolet iS50, utilizado para realizar EITF

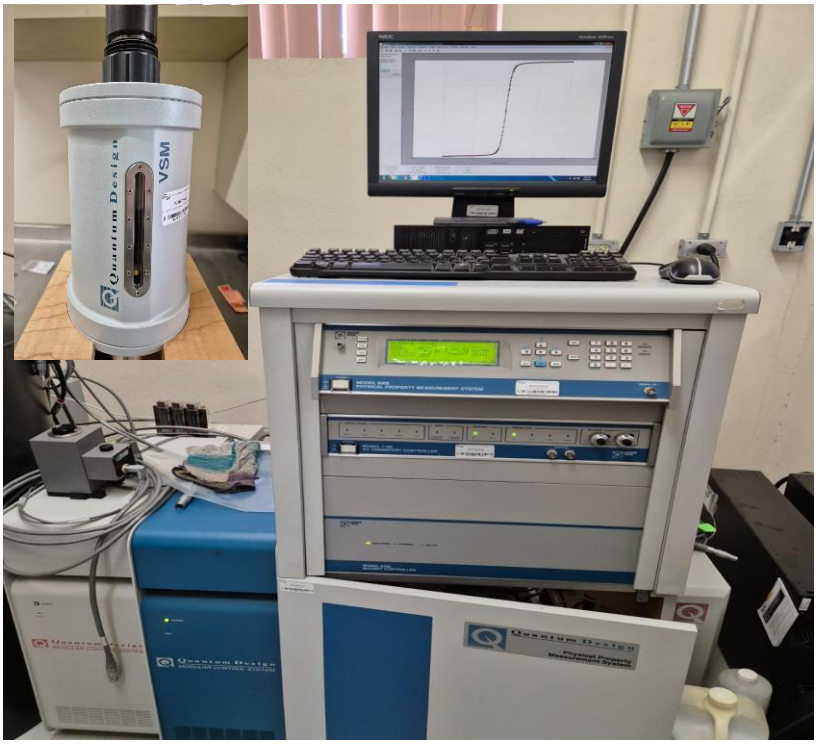


Figura. 13. Equipo PPMS de Quantum Desing empleado para realizar mediciones magnéticas

4.3 Diseño de experimentos

Se diseñó un esquema experimental enfocado en la síntesis de polvo de ferrita Mn–Zn mediante el método de coprecipitación, empleando como precursor desechos de pilas alcalinas. Se procuró obtener una estequiometría comparable a la de la ferrita comercial disponible. Posteriormente, el material sintetizado se incorporó como relleno en una matriz polimérica de TPU, variando su contenido en porcentaje en peso, con el fin de evaluar y comparar de manera directa las propiedades relevantes de los compositos obtenidos, tal como se muestra en la Tabla 1.

La calcinación final se llevó a cabo a 1000 °C, logrando la formación de la fase espinela deseada. La estequiometría del material se determinó mediante un análisis combinado que incluyó fluorescencia de rayos X, información semicuantitativa obtenida por espectroscopía de energía dispersiva y parámetros estadísticos de refinamiento (Rwp, Rexp y GoF) para las ferritas comercial y reciclada, considerando diferentes modelos estructurales con posiciones atómicas fijas y utilizando el software Profex versión 5.5.1.

Tabla 1. Diseño de experimentos

Tipo de ferrita	$Mn_{1-x}Zn_x$	Temperatura de calcinado (°C)	% en peso Mn-Zn en la matriz	Matriz polimérica	Propiedades por medir
Comercial	$Mn_{0.8}Zn_{0.2}$		3	TPU	Estructurales, magnéticas, mecánicas, IEM
			5	TPU	Estructurales, magnéticas, mecánicas, IEM
			7	TPU	Estructurales, magnéticas, mecánicas, IEM
Sintetizada	$Mn_{0.8}Zn_{0.2}$	800	3	TPU	Estructurales, magnéticas, mecánicas, IEM
	$Mn_{0.8}Zn_{0.2}$		5	TPU	Estructurales, magnéticas, mecánicas, IEM
	$Mn_{0.8}Zn_{0.2}$		7	TPU	Estructurales, magnéticas, mecánicas, IEM
	$Mn_{0.8}Zn_{0.2}$	1000	3	TPU	Estructurales, magnéticas, mecánicas, IEM
	$Mn_{0.8}Zn_{0.2}$		5	TPU	Estructurales, magnéticas, mecánicas, IEM
	$Mn_{0.8}Zn_{0.2}$		7	TPU	Estructurales, magnéticas, mecánicas, IEM

5. Resultados y Discusión

5.1 Análisis estructural de la ferrita comercial y sintetizada

La figura 14 muestra los patrones de difracción de ambas ferritas (comercial y sintetizada) indexados a una fase de óxido de hierro zinc manganeso con estructura cúbica, grupo espacial Fd-3m, con unas constantes cristalográficas a = b = c = 8.4616 Å, β = 90 º, presente en los planos cristalinos (220), (311), (400), (511) y (440), siendo estos los picos más intensos, correspondientes a las posiciones 2Ɵ 30.07 °, 35.34 °, 42.86 °, 56.57 ° y 62.03 °, respectivamente, típicos de ferritas con este tipo de estructura [49][85][47][87].

Los patrones de difracción muestran picos principales que coinciden en la posición angular (2θ), lo que confirma la presencia de la estructura cristalina espinela típica de las ferritas Mn–Zn en ambos materiales. No obstante, en los espectros se identifican tres picos de baja intensidad asociados a los planos cristalográficos (111), (222) y (620), los cuales están ausentes en la ferrita sintetizada. Estas diferencias pueden estar relacionadas con variaciones en la distribución catiónica dentro de la red espinela, influenciadas por la diferencia en los radios iónicos de Mn^{2+} (0.82 Å) y Zn^{2+} (0.74 Å), o bien con la presencia de textura cristalográfica (orientaciones preferenciales) derivada del proceso de fabricación comercial [49][85][86].

Adicionalmente, el análisis del ancho a media altura (FWHM) de los picos indica que la ferrita sintetizada presenta un tamaño de cristalito menor, evidenciado por picos más anchos, mientras que la ferrita comercial muestra picos más estrechos, lo que sugiere cristales promedio de mayor tamaño.

En conjunto, estas observaciones reflejan diferencias en la microestructura y en el grado de orden cristalino, atribuibles a los distintos métodos de síntesis y procesamiento empleados en cada caso.

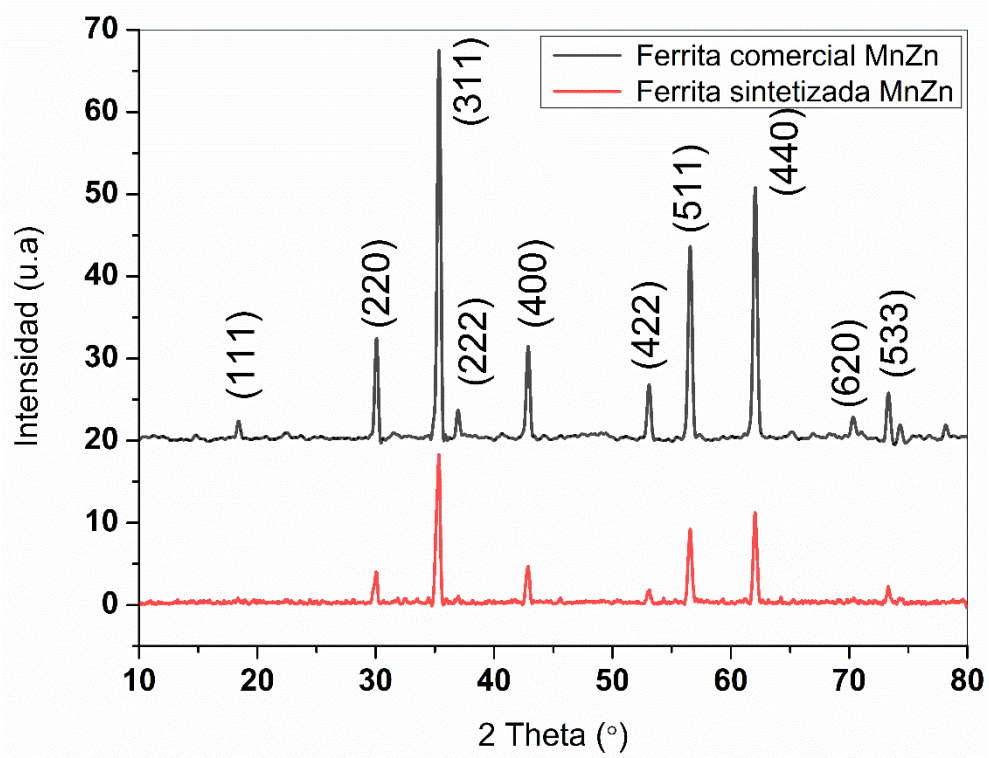


Figura 14. Difractograma de la ferrita Mn-Zn comercial y sintetizada. Adaptada de [88]. Los nombres de los ejes fueron traducidos al español.

El tamaño promedio de cristalito para el polvo de ferrita sintetizado fue calculado utilizando la ecuación de Debye-Scherrer, ecuación 19:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta COS\theta} \tag{19}$$

donde D es tamaño de cristalito, λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X Cu Kα, β es el ancho medio del pico y Θ es el ángulo al que difracta. Los datos empleados se muestran en la Tabla 2.

El valor obtenido fue de 17.47 nm, con una desviación estándar de 1.81 nm, equivalente a un coeficiente de variación de aproximadamente 10.4 % lo que indica una variación moderada entre los tamaños de cristalito estimados a partir de los distintos planos cristalográficos. Esta desviación representa la dispersión entre los tamaños de cristalito estimados a partir de las diferentes reflexiones cristalográficas

consideradas en el mismo patrón de DRX y no la variabilidad entre muestras o síntesis independientes.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{1}(D_i + \bar{D})^2}{n-1}} \quad (20)$$

donde D_i corresponde al tamaño de cristalito estimado para cada reflexión, $\bar{D}$ representa el tamaño promedio de cristalito y n el número de reflexiones consideradas [89].

El mismo procedimiento de cálculo, empleando las ecuaciones previamente descritas, se aplicó a la ferrita comercial, obteniéndose un tamaño promedio de cristalito de 23.20 ± 2.45 nm equivalente a un coeficiente de variación de aproximadamente 10.6 %, superior al determinado para la ferrita sintetizada.

Tabla 2. Tamaño de cristalito de cada plano cristalino y tamaño promedio

hkl	2 θ	θ	Distancia interplanar (nm)	Ancho a media altura del pico	Tamaño cristalito (nm)	Promedio (nm) + DE
220	30.047	15.0237	0.29705	0.53622	16.02	17.47 ± 1.8
311	35.334	17.66718	0.25372	0.53753	16.20	
400	42.882	21.44118	0.21064	0.53982	16.51	
422	53.133	26.56668	0.17217	0.57434	16.15	
511	56.567	28.28368	0.16250	0.52737	17.86	
440	62.041	31.02068	0.14941	0.51923	18.64	
533	73.295	36.64768	0.12900	0.49474	20.90	

5.2 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X de la ferrita Mn-Zn comercial y sintetizada

La Figura 15 muestra el espectro Fe *2p* ajustado en tres dobletes, con contribuciones de Fe^{2+} (710.7 eV) y Fe^{3+} (713 eV), separados aproximadamente por 13.49 eV, además de un pico satélite en 719.3 eV, confirmando la coexistencia de ambos estados de oxidación [90][91]. El espectro Mn 2*p* ajustado en dos dobletes, se deconvoluciona en dos contribuciones centradas en 639.9 eV y 641.7 eV, correspondientes a Mn^{2+} y Mn^{3+}, respectivamente [90][91], mientras que el espectro Zn 2*p* (Figura 15 c) presenta un doblete con el pico Zn $2p_3/_2$ en 1021.1 eV, característico del estado de oxidación Zn^{2+} [90][92].

La presencia de Zn^{2+}, de carácter diamagnético y con preferencia por los sitios tetraédricos (A), puede influir en la distribución de los cationes magnéticos entre las subredes tetraédrica y octaédrica (B). Los momentos magnéticos de ambas subredes presentan un acoplamiento predominantemente antiferromagnético, mediado por interacciones de superintercambio a través de los aniones O^{2-}, dando lugar al comportamiento ferrimagnético de la ferrita. En este sentido, la distribución catiónica puede influir en el momento magnético resultante, aunque su contribución depende de los cationes involucrados y de las características microestructurales del material [93].

El espectro de alta resolución de O 1s revela cuatro contribuciones de oxígeno, con picos en 529.9 eV, 531.2 eV, 532.3 eV y 533.2 eV. Los componentes localizados en 529.9 eV, 531.2 eV y 532.3 eV se asocian con enlaces metal-oxígeno (de los metales presentes en la muestra), mientras que el pico ajustado a 533.2 eV se atribuye al oxígeno adsorbido en la superficie [94], [95].

Los espectros XPS mostrados en la Figura 15 para Fe y Mn evidencian que tanto la muestra sintetizada como la comercial presentan los mismos estados de oxidación, principalmente 2^+ y 3^+ para Fe, así como también para Mn, lo que indica una composición química superficial y fases similares entre las ferritas reciclada y comercial. Sin embargo, no se observan variaciones en la intensidad relativa de las señales asociadas con Fe^{3+}/Fe^{2+} y Mn^{2+}/Mn^{3+}, lo que sugiere que no existen diferencias en las proporciones superficiales de estos estados de oxidación ni en la concentración superficial de los elementos. Estas características podrían atribuirse a

factores como una mayor área superficial específica en la ferrita sintetizada, relacionada con su menor tamaño promedio de partícula, las condiciones atmosféricas durante el procesamiento o diferencias en la distribución catiónica dentro de la capa superficial [92].

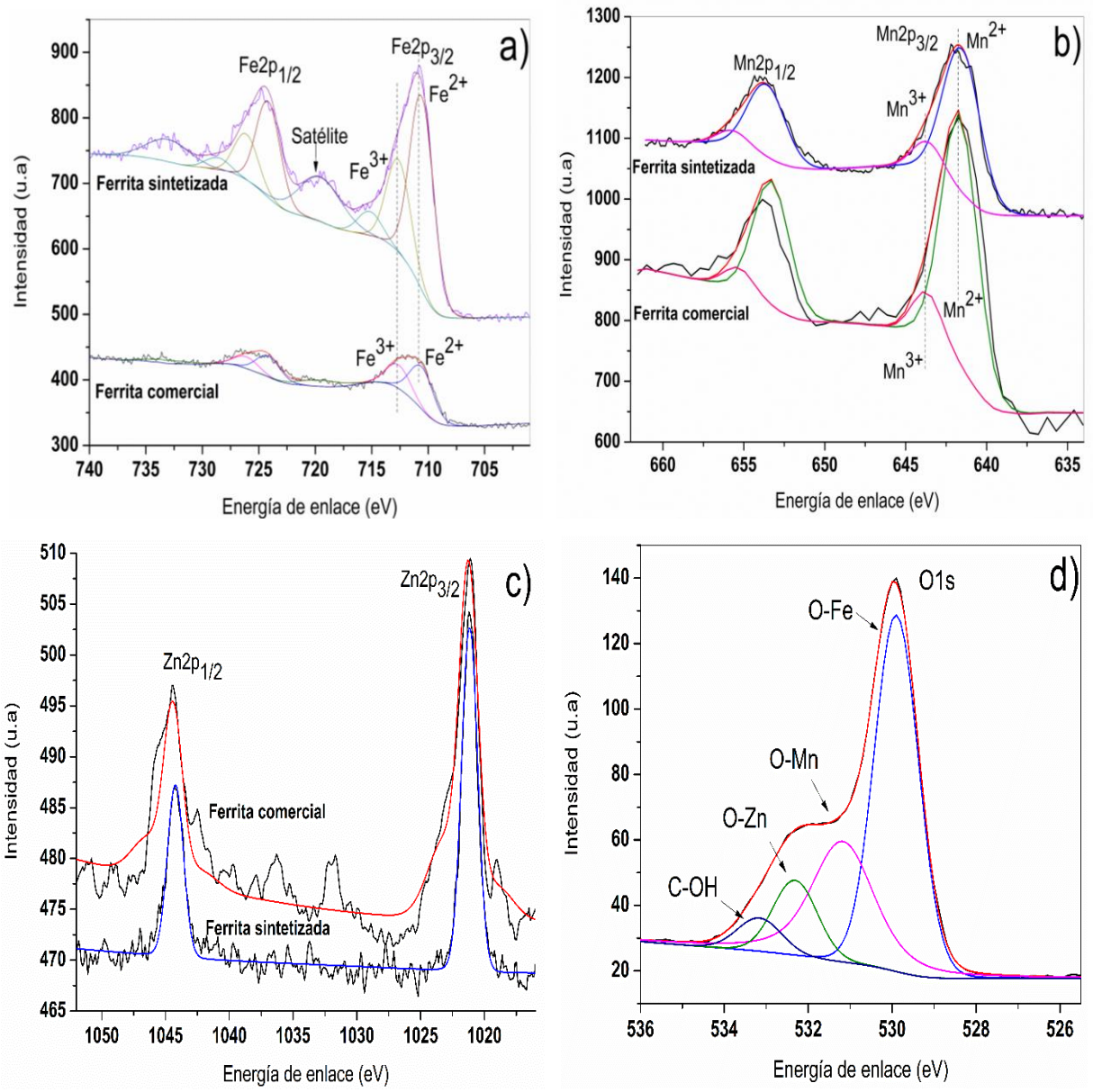


Figura 15. Espectros XPS de la ferrita comercial y sintetizada: a) Fe 2*p*, b) Mn 2*p*, c) Zn 2*p*, d) O1*s*. Adaptada a) y b) de [88]. Los nombres de los ejes fueron traducidos al español.

5.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier del TPU y del composito TPU/ferrita sintetizada Mn-Zn

En el espectro de absorción infrarroja presentado en la figura 16, se identifican las bandas características del poliuretano termoplástico (TPU). La banda centrada alrededor de 3307 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones de estiramiento, tanto libres como enlazadas por puente de hidrógeno, del grupo funcional N–H del enlace uretano. El pico de absorción ubicado en 1533 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de flexión combinada C–N–H. La señal cercana a 2900 cm^{-1} se asigna al estiramiento vibracional de los enlaces C–H, mientras que la absorción registrada en 1731 cm^{-1} se asocia al estiramiento del grupo carbonilo (C=O) no enlazado en la estructura del uretano. Finalmente, la banda situada en 1095 cm^{-1} se relaciona con las vibraciones de flexión del enlace éter C–O–C [96]–[98].

Los espectros de los compositos con ferrita comercial y sintetizada (con igual porcentaje en peso) resultaron prácticamente idénticos en posición e intensidad de las bandas, evidenciando un comportamiento estructural similar. En consecuencia, únicamente se presenta el espectro del composito con ferrita sintetizada.

Al comparar el espectro del TPU puro con el del composito TPU con 7 % en peso de ferrita Mn-Zn, se observa que el pico característico de estiramiento asimétrico de los grupos $–CH_2–$, originalmente centrado en 2928 cm^{-1} en el TPU puro, experimenta un desplazamiento hacia 2917 cm^{-1} en el material compuesto (ver figura 17 a). Este desplazamiento en el espectro sugiere la existencia de interacciones físicas entre las cadenas poliméricas y las partículas de ferrita, probablemente debidas a enlaces de hidrógeno o fuerzas de Van der Waals. Dicho cambio implica una alteración en el entorno químico inmediato de los grupos $–CH_2–$, asociada a una ligera restricción en la movilidad de las cadenas del polímero.

Por otra parte, el incremento en la intensidad del pico ubicado en 1538 cm^{-1} (ver figura 17 b), atribuido a las vibraciones de flexión del grupo N–H, en la muestra TPU/7 % Mn-Zn, indica un fortalecimiento de las interacciones por enlaces de hidrógeno entre los grupos N–H del TPU y los grupos funcionales superficiales de las partículas de ferrita, como los grupos –OH. Este fenómeno sugiere una reorganización estructural del

polímero, favorecida por la presencia de las partículas, lo que mejora la interacción entre ambos componentes.

En la región espectral cercana a 550 cm^{-1}, asociada a las vibraciones de enlace metal-oxígeno características de las ferritas de espinela, se detecta una variación en la profundidad de la banda entre las muestras de TPU puro y el composito (ver figura 17 c). Esta modificación confirma la presencia de las partículas de ferrita en la matriz polimérica, además de indicar una buena dispersión de las partículas en el TPU. El aumento en la profundidad de la banda sugiere también que las partículas de ferrita están contribuyendo a las características vibracionales del sistema compuesto [99], [100].

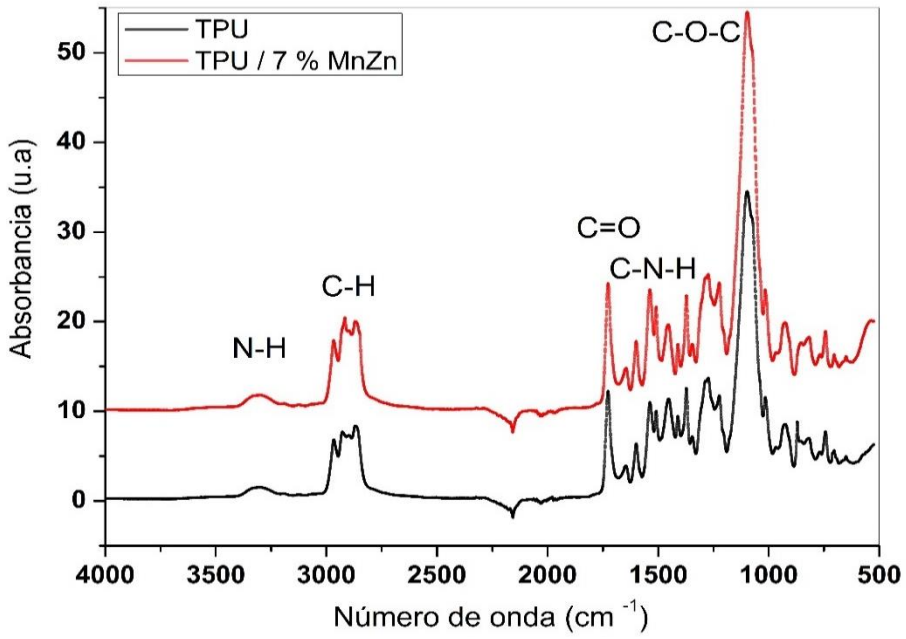


Figura 16. Espectro EITF del TPU y TPU/ 7% Mn-Zn

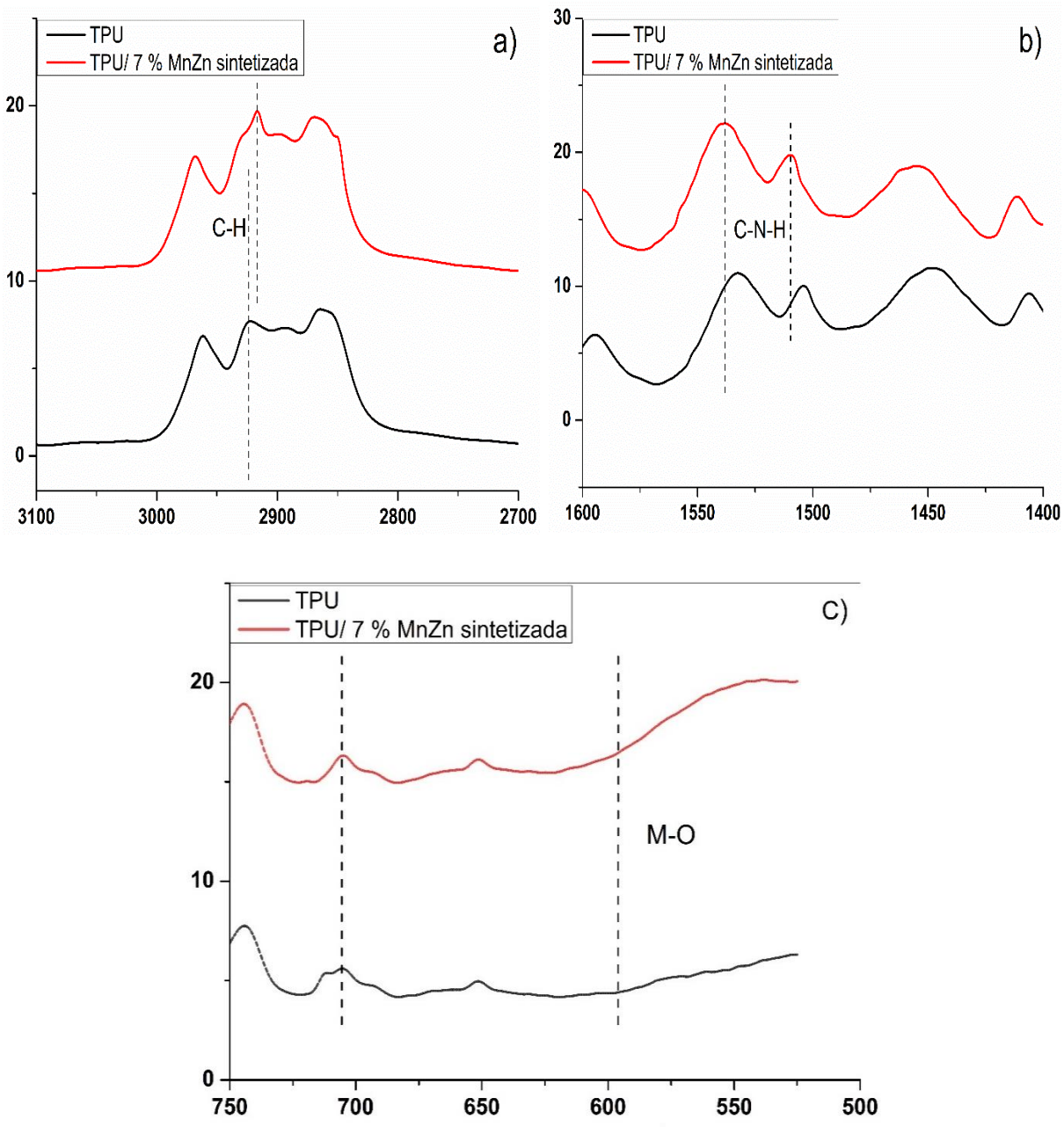


Figura 17. Regiones espectrales del EITF a) Enlace C-H, b) Enlace C-N-H y c) Enlace Metal-O

5.4 Análisis termogravimétrico del TPU y del composito TPU/ferrita Mn-Zn comercial y sintetizada

La figura 18 muestra el termograma del TPU y de los compositos TPU/7% Mn-Zn tanto comercial como sintetizada evaluado mediante análisis termogravimétrico.

La primera etapa de degradación se inicia alrededor de 202 °C para todas las muestras y se extiende hasta aproximadamente 290 °C, 340 °C y 355 °C para los compositos con ferrita sintetizada, ferrita comercial y TPU puro, respectivamente. Esta región se atribuye principalmente a la degradación de los segmentos blandos del poliuretano, solventes residuales y aditivos o contaminantes presentes en los polímeros. En esta etapa, el composito con ferrita sintetizada presenta una degradación más temprana que las demás formulaciones, lo que sugiere una menor estabilidad térmica inicial.
En contraste, durante la segunda etapa de degradación, comprendida entre el final de la primera etapa y aproximadamente 405 °C, la curva correspondiente al composito con ferrita sintetizada se desplaza hacia temperaturas ligeramente superiores. Este comportamiento indica que, una vez iniciada la degradación principal, la presencia de la ferrita sintetizada retrasa parcialmente la descomposición de los segmentos duros del TPU. Este efecto podría atribuirse a la acción de las partículas como barreras para la difusión de los productos volátiles de degradación o a interacciones locales entre el relleno y la matriz, las cuales dificultan el avance del proceso de descomposición térmica. La máxima velocidad de degradación se registró por encima de 383 °C, correspondiente a la velocidad máxima de pérdida de peso, donde se produce la descomposición predominante de la matriz polimérica [101][102]. A partir de 420 °C, el TPU puro presenta un residuo mínimo, mientras que los compositos presentan un porcentaje residual mayor debido a la incorporación efectiva del relleno inorgánico.
La Figura 19 muestra que la incorporación de ferrita Mn–Zn no modifica la secuencia de los eventos térmicos característicos del TPU, aunque sí produce ligeros desplazamientos en la posición del principal evento endotérmico. En particular, el composito con ferrita sintetizada presenta este evento a temperaturas ligeramente superiores respecto al TPU y al sistema con ferrita comercial, lo que indica una modificación en la respuesta térmica de la matriz [103]. Este comportamiento concuerda con los resultados obtenidos por TGA, donde la segunda etapa de degradación también se desplaza hacia temperaturas más elevadas para esta formulación, sugiriendo un retraso en la degradación de los segmentos duros del TPU.

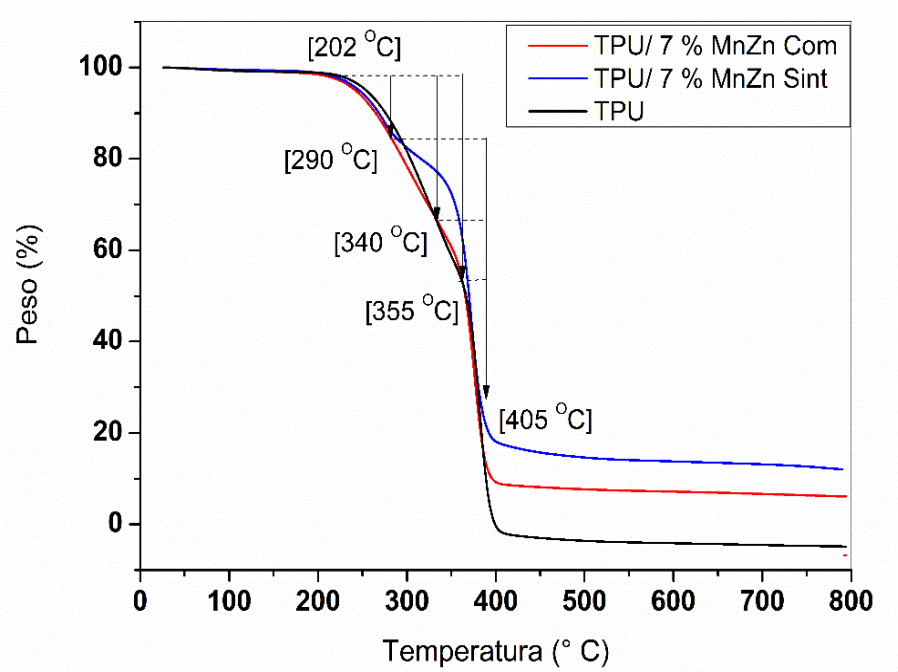


Figura 18. Termograma del TPU y del composito TPU/ 7% ferrita Mn-Zn tanto comercial como sintetizada

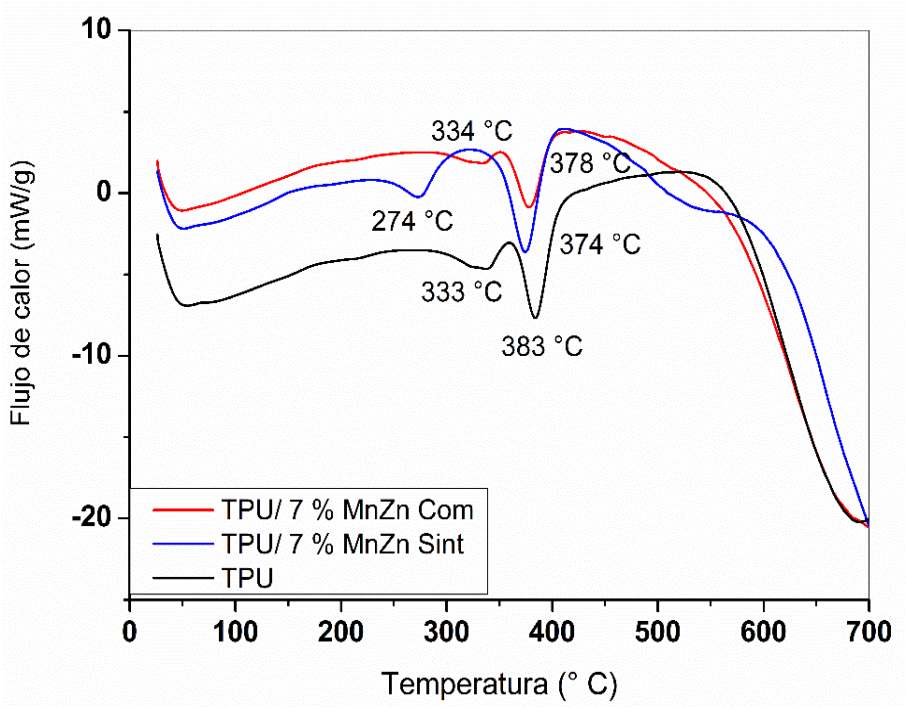


Figura 19. Comportamiento térmico por DSC del TPU y del composito TPU/ 7% ferrita Mn-Zn tanto comercial como sintetizada

5.5 Análisis morfológico y elemental

5.5.1 Caracterización morfológica de la ferrita Mn-Zn comercial y sintetizada

Las micrografías MEB de las ferritas Mn–Zn sintetizada y comercial (Figura 20), muestran partículas de morfología predominantemente irregular, con contornos angulares y superficies relativamente planas, así como una marcada tendencia a la aglomeración. Este comportamiento es común en polvos ferríticos y puede estar asociado, entre otros factores, a las interacciones magnéticas entre las partículas. Comparativamente, la ferrita sintetizada presenta aglomerados más separados entre sí, mientras que la ferrita comercial muestra aglomerados más compactos y una mayor proximidad entre las partículas. A pesar de estas diferencias, ambas muestras presentan características morfológicas generales similares.

El análisis de la distribución de tamaños de partícula confirma diferencias entre ambos polvos. Para la ferrita sintetizada se obtuvo un tamaño promedio de 852.5 ± 479.4 nm, mientras que para la ferrita comercial fue de 1470.9 ± 670.4 nm, considerando 105 partículas en cada muestra. Los histogramas presentan distribuciones asimétricas hacia tamaños mayores, siendo evidente el desplazamiento de la distribución de la ferrita comercial hacia valores superiores. En particular, la ferrita sintetizada presenta una mayor concentración de partículas en los intervalos de menor tamaño, mientras que la comercial muestra una distribución más extendida hacia tamaños mayores. Estos resultados indican que, bajo el criterio de medición empleado, la ferrita sintetizada presenta un tamaño promedio de partícula aproximadamente 42 % menor que la ferrita comercial.

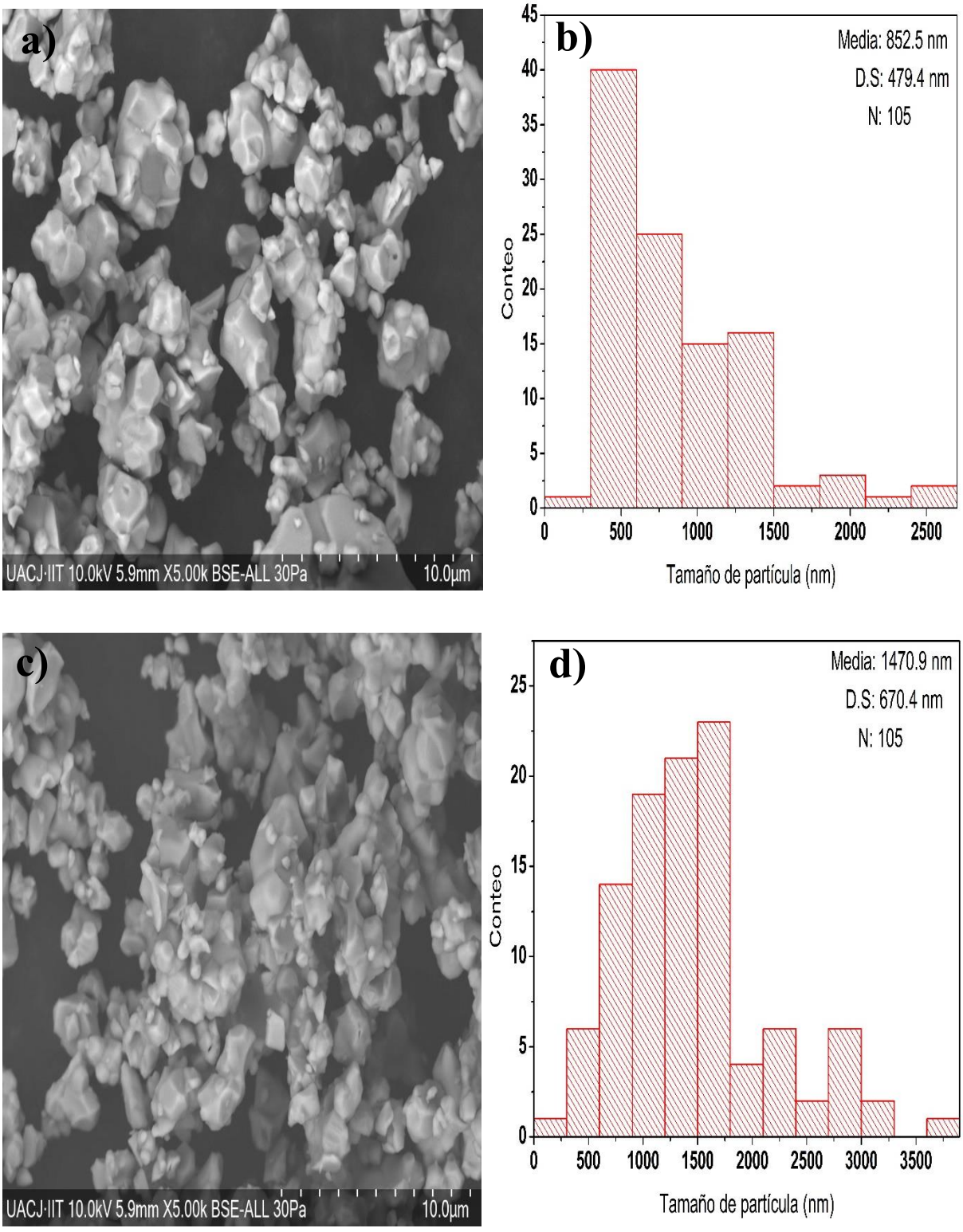


Figura 20. Micrografías MEB y distribución de tamaño de partícula de la ferrita Mn-Zn comercial y sintetizada: (a) morfología de la ferrita sintetizada, (b) histograma de tamaño de partícula de la ferrita sintetizada, (c) morfología de la ferrita comercial y (d) histograma de tamaño de partícula de la ferrita comercial

Como complemento a la caracterización morfológica mediante MEB, en la Tabla 3 se comparan los resultados del análisis elemental por EDS de las ferritas Mn–Zn comercial y sintetizada, cuyos espectros se presentan en el Anexo A. Se observan diferencias en las proporciones relativas de los elementos constituyentes, destacando un menor contenido atómico de Fe y uno mayor de Zn en la ferrita sintetizada, mientras que el Mn presenta variaciones menos significativas. Estas diferencias también se manifiestan en las relaciones atómicas Mn/Zn y (Mn+Zn) / Fe, lo que evidencia variaciones composicionales entre las regiones analizadas de ambas muestras (Tabla 3). Dichas variaciones podrían influir en el comportamiento magnético observado, junto con otros factores relacionados con los estados de oxidación, la distribución catiónica y las características microestructurales de los materiales.

Tabla 3. Composición elemental y relaciones atómicas de las ferritas Mn–Zn comercial y sintetizada, determinadas mediante EDS

Elementos	**Ferrita comercial**	**Ferrita sintetizada**
Mn (% atómico)	6.12	6.39
Fe (% atómico)	22.12	13.37
Zn (% atómico)	2.48	3.98
Relación atómica		
Mn/Zn	2.47	1.61
(Mn+Zn) /Fe	0.39	0.78

5.5.2 Caracterización morfológica y elemental del composito TPU/7% ferrita Mn–Zn comercial

Para el análisis morfológico y elemental de los compositos se seleccionaron las muestras con 7 % en peso de ferrita Mn–Zn comercial y sintetizada, con el propósito de evaluar la distribución de la fase ferrítica en la matriz polimérica y comparar el efecto del origen de la ferrita. Esta composición fue seleccionada por presentar el mayor contenido de fase magnética entre las muestras estudiadas.

La Figura 21 muestra las micrografías del TPU puro y del composito TPU/7 % Mn–Zn, obtenidas mediante un detector de electrones retrodispersados (BSE). El TPU puro presenta una superficie relativamente uniforme, con pocas regiones de contraste brillante distribuidas de forma aislada. En cambio, la incorporación de 7 % en peso de ferrita produce un cambio evidente en la microestructura, observándose una mayor cantidad de partículas y regiones brillantes distribuidas en la matriz polimérica. Estas regiones son consistentes con la presencia de la fase ferrítica, debido a la diferencia de composición entre la ferrita y el TPU, interpretación respaldada posteriormente mediante EDS. En términos generales, la micrografía muestra una amplia distribución de la fase ferrítica en el área analizada, aunque también se observan algunas aglomeraciones localizadas de partículas.

Por su parte, el espectro EDS de la figura 22 del composito TPU/7 % ferrita Mn–Zn comercial evidenció la presencia de Fe, Mn y Zn, elementos característicos de la fase ferrítica, además de C y O asociados principalmente con la matriz polimérica. La identificación de Fe, Mn y Zn, ausentes en el TPU puro, corrobora la incorporación de la ferrita Mn–Zn en la matriz de TPU. Asimismo, se detectaron señales correspondientes a elementos minoritarios como Al, Si, S y Ca. La comparación con los espectros EDS de los materiales de partida (Anexo A) muestra que algunos de estos elementos se encuentran previamente en el TPU o en el polvo de ferrita comercial, por lo que su presencia no se atribuye al proceso de formación del composito.

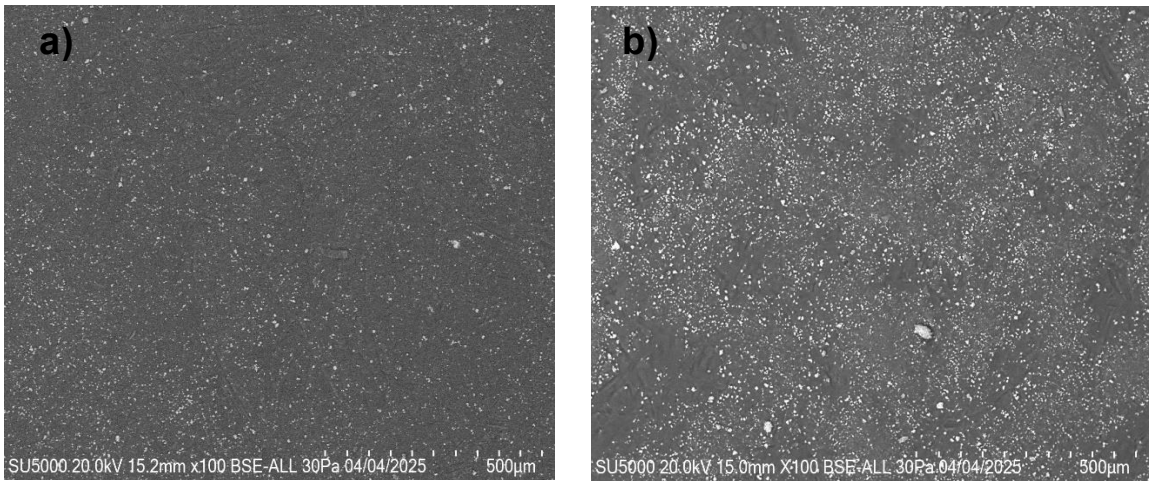


Figura 21. Morfología del TPU puro y TPU/ 7% ferrita comercial Mn-Zn: a) TPU puro, b) TPU/ 7% ferrita comercial Mn-Zn

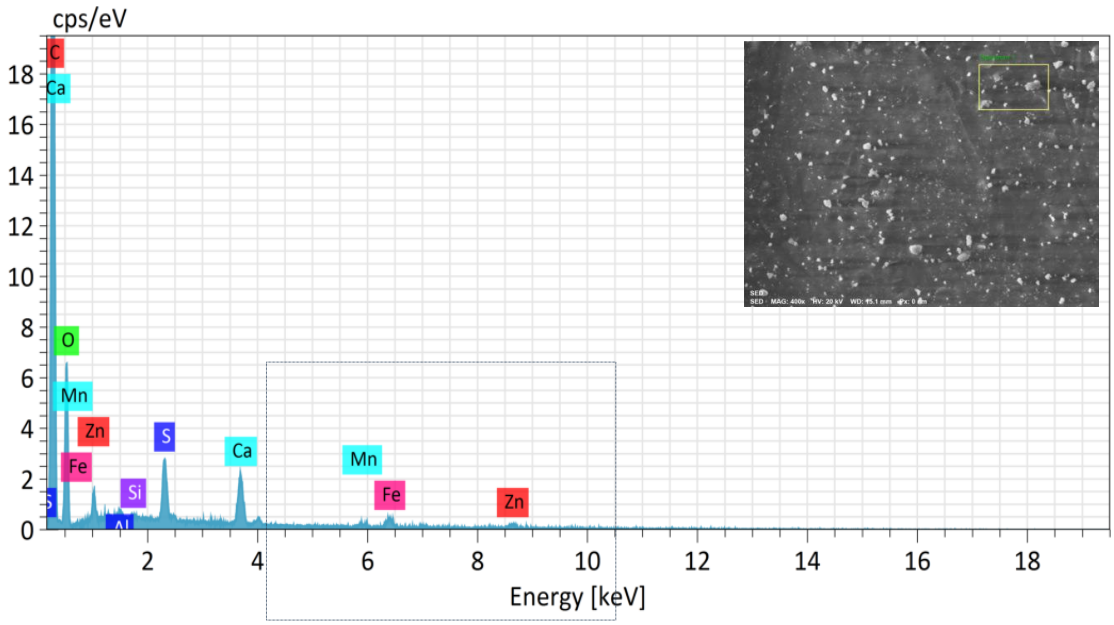


Figura 22. Espectro EDS de un análisis puntual realizado en la muestra TPU/ 7% ferrita comercial Mn-Zn

5.5.3 Caracterización morfológica y elemental del composito TPU/ 7% ferrita Mn–Zn sintetizada

La Figura 23 muestra las micrografías del TPU puro y del composito TPU/7 % Mn–Zn sintetizada. En comparación con el TPU sin carga, el composito presenta un incremento evidente de regiones brillantes distribuidas en la matriz polimérica, consistente con la incorporación de la fase ferrítica. Aunque se observa una distribución amplia de estas regiones en el área analizada, también se identifican aglomeraciones localizadas de partículas, evidenciando cierta heterogeneidad en su distribución. La incorporación y distribución de la fase ferrítica genera regiones de contacto ferrita–TPU, las cuales pueden contribuir a mecanismos de polarización interfacial y favorecer la atenuación electromagnética [104]. Sin embargo, las aglomeraciones de partículas también pueden actuar como zonas de concentración de esfuerzos y afectar la respuesta mecánica del composito, En este sentido, el control del tamaño y la distribución de la ferrita en la matriz constituye un aspecto crítico en la optimización del composito [83][105].

El espectro EDS (ver figura 24) del composito TPU/7 % ferrita Mn–Zn sintetizada confirmó igualmente la presencia de Fe, Mn y Zn, además de C y O correspondientes

a los principales constituyentes del sistema polímero/ferrita. La presencia de los elementos metálicos característicos de la ferrita, inexistentes en el TPU puro, respalda su incorporación en la matriz polimérica y resulta coherente con la composición elemental observada previamente en el polvo sintetizado (Anexo A). También se identificaron señales de elementos minoritarios, algunas de las cuales pueden relacionarse con los materiales de partida, de acuerdo con los espectros EDS de referencia.

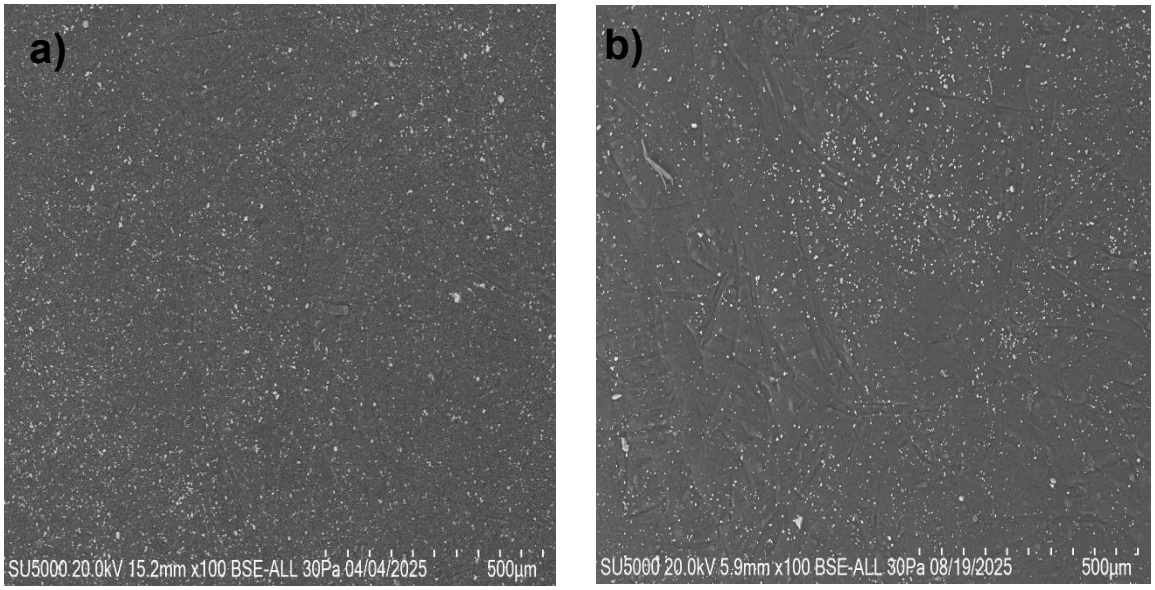


Figura 23. Morfología del TPU puro y TPU/ 7% ferrita sintetizada Mn-Zn: a) TPU puro, b) TPU/ 7% ferrita sintetizada Mn-Zn

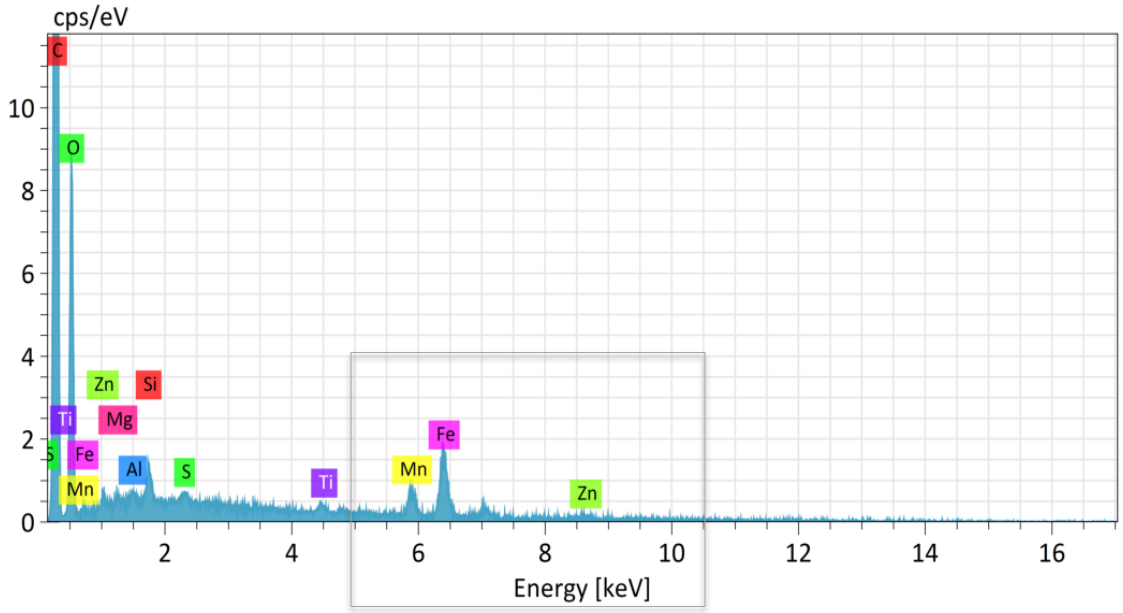


Figura 24. Espectro EDS de un análisis puntual realizado en la muestra TPU/ 7% ferrita sintetizada Mn-Zn

5.6 Mediciones magnéticas de la ferrita Mn-Zn comercial y sintetizada

Las curvas de histéresis a temperatura ambiente (300 K) de las partículas de ferrita Mn-Zn se muestran en la figura 25. Las mismas presentaron una respuesta magnética característica de los compuestos tipo AFe_2O_4 (A = Mn, Zn), como se observa en los bucles de histéresis magnética (M vs. H).

En la ferrita comercial, la magnetización de saturación (Ms), la coercitividad (Hc) y la magnetización remanente (Mr) fueron de 92 emu/g, 23 Oe y 23.4 emu/g, respectivamente (véase la figura 25 a). En cambio, la ferrita sintetizada mostró valores de 23 emu/g, 13 Oe y 5.5 emu/g para Ms, Hc y Mr, respectivamente (véase la figura 25 b). El valor de la relación de cuadratura (SQR = Mr/Ms) fue de 0.25 para la ferrita comercial y de 0.24 para la sintetizada, estos valores, junto con las bajas coercitividades registradas, son compatibles con un comportamiento magnético blando en ambas muestras [106], aunque sus magnetizaciones difieren considerablemente.

La ferrita sintetizada presentó una reducción aproximada del 75 % en Ms respecto a la comercial. En las ferritas con estructura espinela, la magnetización neta depende del balance entre los momentos magnéticos asociados con las subredes tetraédrica (A) y octaédrica (B), así como de las interacciones de superintercambio entre los cationes que ocupan estos sitios. Por tanto, las diferencias en la composición, los estados de oxidación y la organización catiónica pueden modificar la respuesta magnética del material [49][85][107].

El análisis EDS confirmó la presencia de Fe, Mn y Zn en ambas ferritas. En las regiones analizadas se determinaron concentraciones atómicas de Mn, Fe y Zn de 6.12, 22.12 y 2.48 %, respectivamente, para la ferrita comercial, mientras que para la sintetizada se obtuvieron valores de 6.39, 13.37 y 3.98 %. A partir de estos resultados se calcularon relaciones (Mn+Zn) /Fe de 0.39 para la ferrita comercial y 0.78 para la sintetizada, así como relaciones Mn/Zn de 2.47 y 1.61, respectivamente. Estas diferencias evidencian variaciones en la composición elemental de las regiones examinadas, que podrían contribuir a las diferencias de magnetización observadas. La influencia de la relación Mn/Zn sobre las propiedades magnéticas de ferritas Mn–

Zn ha sido documentada previamente [49][85]. Sin embargo, debido a que los resultados EDS corresponden a una región representativa de cada muestra, no deben interpretarse como una determinación cuantitativa de la composición global ni de la ocupación de los sitios cristalográficos.

Por otra parte, el análisis XPS de alta resolución de las regiones Fe 2p y Mn 2p mostró componentes espectrales asignados a Fe^{2+}/Fe^{3+} y Mn^{2+}/Mn^{3+}, respectivamente, mientras que los espectros Zn 2p confirmaron la presencia de Zn. Las diferencias observadas entre los espectros de ambas ferritas sugieren variaciones en sus estados químicos superficiales. La presencia de estados de oxidación mixtos y su posible relación con las propiedades magneto estructurales de las ferritas espinela han sido abordadas mediante técnicas espectroscópicas y magnéticas [91][108]. No obstante, debe considerarse que XPS es una técnica sensible a la superficie y que la asignación de componentes espectrales no permite, por sí sola, determinar la distribución cuantitativa de los cationes entre las subredes A y B.

Como evidencia complementaria, se consideraron los resultados de espectroscopía Raman obtenidos para las mismas ferritas y publicados previamente[109], cuyos espectros se incluyen en el Anexo B. En la ferrita sintetizada se identificaron componentes a 591.8, 630.5 y 687.4 cm^{-1}, asignados en dicho estudio a las contribuciones A1g(Mn), A1g(Zn) y A1g(Fe), respectivamente, relacionadas con vibraciones metal–oxígeno en entornos de coordinación tetraédrica. También se identificaron bandas correspondientes a los modos Eg y T2g característicos de la estructura espinela. Para la ferrita comercial se reportó una contribución T2g (1) a 451.98 cm^{-1}, relacionada con vibraciones Fe–O. Las diferencias entre los perfiles Raman son compatibles con variaciones en los entornos locales de coordinación de ambas ferritas. Estudios previos han demostrado la utilidad de la espectroscopía Raman, en combinación con otras técnicas, para investigar la organización catiónica y su relación con las propiedades magnéticas de las ferritas espinela [107][108].

En conjunto, los resultados de EDS, XPS y Raman proporcionan evidencia complementaria de diferencias composicionales y químico-estructurales entre ambas ferritas. Estas diferencias podrían modificar las interacciones de superintercambio y el

balance de los momentos magnéticos de las subredes A y B, contribuyendo a la menor magnetización de saturación de la ferrita sintetizada.

Adicionalmente, el análisis por difracción de rayos X mostró un tamaño promedio de cristalito de 23 nm para la ferrita comercial y de 17 nm para la sintetizada. El menor tamaño de cristalito de esta última podría aumentar la contribución relativa de regiones superficiales con desorden de espines, disminuyendo su magnetización efectiva. La influencia de la microestructura y de las condiciones de procesamiento sobre las propiedades magnéticas de las ferritas Mn–Zn ha sido descrita previamente [85][106].

Finalmente, los valores similares de SQR observados en ambas ferritas indican relaciones de remanencia comparables respecto de sus respectivas magnetizaciones de saturación. Sin embargo, esta similitud no implica necesariamente mecanismos idénticos de anisotropía o configuraciones equivalentes de dominios magnéticos [91].

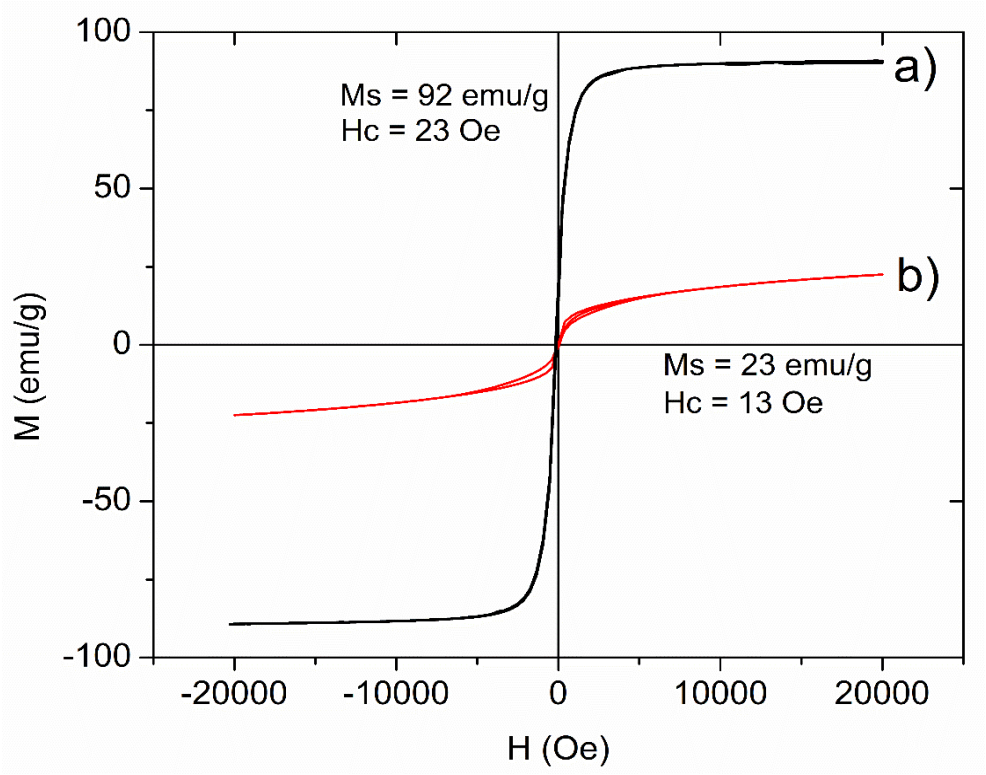


Figura 25. Lazo de histéresis: a) ferrita comercial, b) ferrita sintetizada. Reproducida de [88].

5.7 Mediciones magnéticas de los compositos de TPU/ ferrita Mn-Zn comercial y sintetizada

Las curvas de histéresis de los compositos TPU/ferrita comercial para diferentes porcentajes en peso de contenido de ferrita, se muestran en la figura 26. En todos los casos exhibe un comportamiento ferrimagnético con propiedades de magnetización suaves [110], con curvas de histéresis bien definidas y campos coercitivos bajos (menores a 30 Oe). Los valores reducidos de magnetización de saturación (Ms < 5 emu/g) se atribuyen a la presencia del polímero, el cual diluye de manera significativa la magnetización total del compuesto. Asimismo, la disminución progresiva de Ms es consecuente con el incremento en la proporción de polímero en las mezclas.

De manera análoga en la Figura 27, se muestran las curvas de histéresis de los compositos TPU/ferrita sintetizada. Aunque la respuesta ferrimagnética se conserva en todas las formulaciones, las curvas no alcanzan la saturación y presentan magnetizaciones máximas inferiores a las obtenidas para las composiciones con ferritas comerciales. Además, los campos coercitivos son significativamente mayores que los de la ferrita comercial, lo cual podría relacionarse con un menor tamaño de grano y un posible incremento en la anisotropía magneto cristalina de las partículas sintetizadas [111].

Las diferencias entre ambos sistemas pueden estar relacionadas, en primer término, con las propiedades intrínsecas de cada una de las ferritas estudiadas. Aunque tanto la ferrita comercial como la sintetizada presentan la estructura cristalina tipo espinela característica de las ferritas Mn–Zn, esto no implica que sus propiedades magnéticas sean necesariamente equivalentes. Diferencias en la distribución catiónica entre los sitios tetraédricos y octaédricos, proporciones relativas de los estados de oxidación Mn^{2+}/Mn^{3+} y Fe^{2+}/Fe^{3+} identificados mediante XPS, grado de cristalinidad, tamaño de cristalito, tamaño de partícula y características morfológicas pueden modificar las interacciones de intercambio entre las subredes magnéticas de la estructura espinela y, consecuentemente, parámetros como la magnetización y la coercitividad [108], [112]–[114]. En este sentido, las diferencias estructurales y químicas identificadas entre ambas ferritas proporcionan elementos que podrían contribuir a explicar su comportamiento magnético diferenciado.

A las características intrínsecas de las ferritas se añaden los efectos derivados de su incorporación en la matriz de TPU. La respuesta magnética macroscópica del composito no corresponde necesariamente a la de las partículas en estado de polvo, debido a que su distribución espacial, separación y estado de aglomeración dentro del polímero pueden modificar las interacciones entre partículas. Una distribución heterogénea de la fase magnética puede generar regiones con diferentes concentraciones locales de ferrita. Estas variaciones afectan las condiciones en las que se establecen las interacciones magnetostáticas, incluidas las interacciones dipolo–dipolo, cuya magnitud depende de factores como la distancia, el tamaño y la orientación relativa de las partículas [115][116]. En consecuencia, incluso compositos con contenidos nominales similares de ferrita pueden presentar respuestas magnéticas diferentes cuando el estado de dispersión y aglomeración de las partículas dentro de la matriz no es equivalente.

La interfaz ferrita Mn-Zn/TPU constituye igualmente un elemento que debe considerarse en la interpretación del comportamiento magnético del composito. Las características superficiales de las partículas y su afinidad con la matriz pueden influir en la humectación y dispersión durante el procesamiento. Una interacción interfacial favorable puede contribuir a una distribución más uniforme, mientras que una compatibilidad limitada puede favorecer la formación de aglomerados, heterogeneidades o vacíos interfaciales [117]. En partículas de menor tamaño, además, la mayor relación superficie/volumen incrementa la importancia relativa de las regiones superficiales e interfaciales, en las cuales los defectos, la ruptura de simetría y el desorden de los momentos magnéticos superficiales pueden afectar su contribución a la respuesta magnética global.

En conjunto, los resultados muestran que, bajo las condiciones experimentales estudiadas, los compositos preparados con ferrita comercial presentan mayores valores de magnetización y menores campos coercitivos que aquellos elaborados con ferrita sintetizada. Sin embargo, la menor respuesta magnética de estos últimos no puede atribuirse de manera exclusiva a un único parámetro. El comportamiento observado es consistente con la contribución combinada de las propiedades estructurales, químicas, morfológicas y magnéticas intrínsecas de cada ferrita, así

como de factores microestructurales asociados con su distribución e interacción dentro de la matriz polimérica. No obstante, debido a que conservan un comportamiento ferrimagnético bien definido, puede afirmarse que su respuesta es funcionalmente similar, aunque no equivalente a la de las ferritas comerciales.

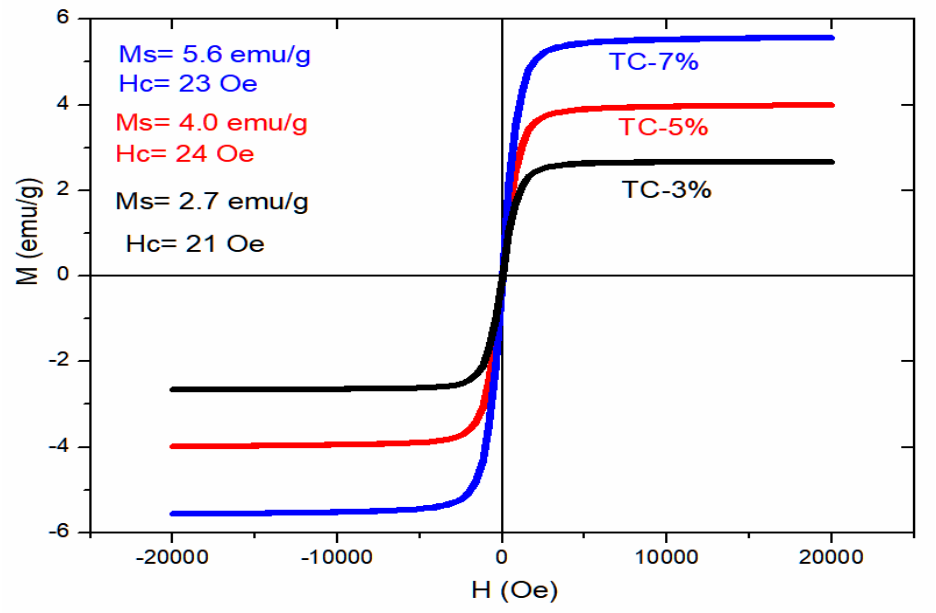


Figura 26. Lazo de histéresis composito TPU/ferrita comercial

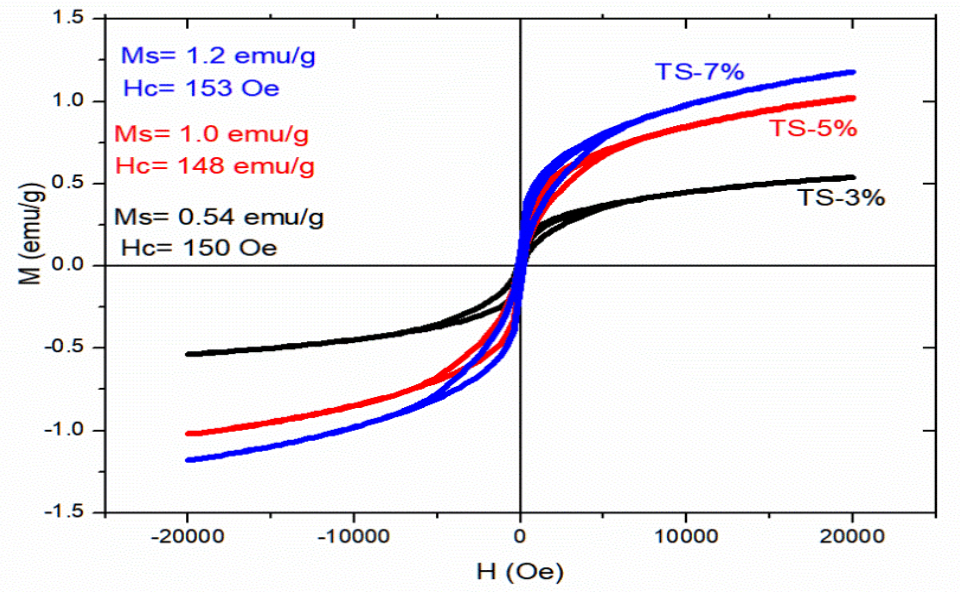


Figura 27. Lazo de histéresis composito TPU/ferrita sintetizada. Reproducida de [109]

5.8 Mediciones mecánicas de los compositos de TPU/ferrita Mn-Zn comercial y sintetizada

Inicialmente, se realizaron ensayos de tracción sobre una primera serie de compositos, cuyos resultados mostraron un desempeño mecánico inferior. A partir de estas observaciones, se realizaron ajustes menores durante la preparación de una segunda serie de muestras, principalmente asociados al proceso de mezclado y homogeneización, manteniendo los mismos materiales, composición y procedimiento general de fabricación. Las muestras obtenidas presentaron una mayor homogeneidad aparente y una respuesta esfuerzo–deformación superior, por lo que esta segunda serie fue utilizada para el análisis comparativo de las propiedades mecánicas de los compositos.

La Figura 28 muestra las curvas de esfuerzo–deformación del TPU sin carga y de los compositos reforzados con diferentes concentraciones de ferrita Mn–Zn comercial y sintetizada. En todos los casos se observa un incremento progresivo del esfuerzo conforme aumenta la deformación, comportamiento característico de materiales elastoméricos como el TPU. La muestra de TPU sin carga alcanza un esfuerzo aproximado de 1.95 MPa a una deformación cercana al 24 %, constituyendo la referencia para evaluar el efecto de la incorporación de las partículas ferríticas.

En los compositos con ferrita comercial, la muestra TPU/3 % Mn–Zn C presenta esfuerzos inferiores a los del TPU sin carga, mientras que la muestra TPU/5 % Mn-Zn C presenta los mayores valores de esfuerzo durante prácticamente todo el ensayo, alcanzando aproximadamente 2.1 MPa con una deformación cercana al 22 %, lo que indica una mayor capacidad para soportar esfuerzos de tracción. Sin embargo, al incrementar la concentración de ferrita comercial hasta un 7 %, se observa una disminución del esfuerzo, de manera que la muestra TPU/7 % Mn–Zn C presenta un comportamiento mecánico próximo al del TPU sin carga, mientras que la muestra con 5 % mantiene los mayores valores de esfuerzo.

Por otra parte, los compositos con ferrita sintetizada presentan un incremento progresivo del esfuerzo conforme aumenta la concentración del 3 % al 7 %, aunque sus valores permanecen por debajo de los correspondientes al TPU sin carga dentro

del intervalo de deformación común. Particularmente, la muestra TPU/3 % Mn–Zn S exhibe los menores esfuerzos, mientras que TPU/7 % Mn–Zn S presenta la mayor resistencia de esta serie.

A bajas deformaciones la región cuasi lineal se atribuye al estiramiento de los segmentos blandos elásticos, mientras que los segmentos duros contribuyen a restringir la movilidad de las cadenas poliméricas. A mayores deformaciones, la región viscoelástica no lineal se asocia a cambios en la microestructura del TPU, tales como la extensión de las cadenas de los segmentos blandos, así como la orientación, rotación, deformación y posible fragmentación de los dominios duros [118][119][120]. Este comportamiento puede verse influenciado por la adición de rellenos, dependiendo del grado de interacción entre el TPU y el relleno. Las características mecánicas observadas indican que la incorporación de partículas de ferrita tipo espinela influye en el desempeño mecánico de los compositos desarrollados. Aunque, particularmente la muestra TPU/5 % Mn-Zn C, presenta un incremento del esfuerzo respecto al TPU sin carga, la mejora global en la respuesta mecánica es moderada, lo que sugiere que la eficiencia del refuerzo es limitada.

No obstante, la deformación a la rotura en varias composiciones tiende a incrementarse, lo cual sugiere que la presencia de las partículas modifica los mecanismos de deformación del material, favoreciendo una mayor capacidad de elongación, lo cual podría estar relacionado con una baja adherencia interfacial o con la activación de mecanismos adicionales como el deslizamiento interfacial.

En el caso de la ferrita sintetizada, los menores esfuerzos registrados podrían estar relacionados con la hipótesis de una interacción interfacial relativamente débil y la presencia de mecanismos de deformación dominados por el desacoplamiento matriz–partícula. Las diferencias observadas sugieren que la eficiencia del refuerzo depende no solo del porcentaje de Mn-Zn incorporado, sino también de las características del relleno, que influyen directamente en la dispersión de las partículas y en la transferencia de esfuerzos dentro del composito.

Las diferencias observadas podrían estar relacionadas con las características estructurales y morfológicas identificadas previamente en ambas ferritas. La respuesta mecánica observada sugiere que, además de las características intrínsecas del

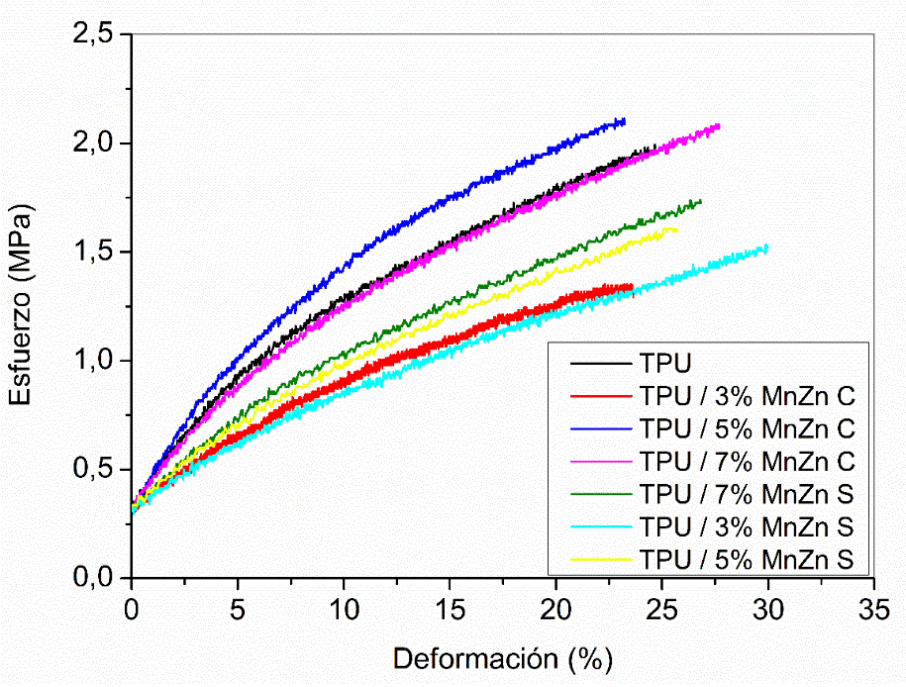


Figura 28. Curvas de esfuerzo–deformación de TPU puro y de los compositos TPU/Mn–Zn con 3, 5 y 7 % en peso de ferrita, tanto comercial como sintetizada.

relleno, su distribución e interacción con la matriz de TPU desempeñan un papel relevante en el comportamiento mecánico del material, particularmente en la transferencia de esfuerzos.

5.9 Evaluación del comportamiento electromagnético mediante los parámetros S_{11} y S_{21} del TPU y compositos TPU/Mn-Zn sintetizada en la banda Ka

La respuesta de reflexión y transmisión obtenida en el intervalo de frecuencias de 26.5 GHz a 40 GHz permitió evaluar la respuesta electromagnética de los compositos TPU/Mn–Zn en función del contenido en peso de ferrita. A partir de los parámetros S_{11} y S_{21} se determinaron las fracciones de potencia reflejada y transmitida mediante $R = |S_{11}|^2$ y $T = |S_{21}|^2$,respectivamente [43], mientras que la fracción absorbida se calculó como $A = 1 - T - R$. De esta manera, el análisis de los parámetros S se complementó con la distribución de la potencia incidente entre reflexión, transmisión y absorción.

La Figura 29 presenta la variación del parámetro de reflexión S_{11} en el intervalo de frecuencias de 26.5 a 40 GHz (banda Ka) para el TPU puro y los compositos TPU/Mn-

Zn con contenidos de ferrita de 3, 5 y 7 % en peso. Los resultados muestran que la incorporación de ferrita modifica significativamente la respuesta electromagnética de la matriz polimérica, evidenciando una mayor interacción con las ondas electromagnéticas en comparación con el TPU sin carga.

El composito con 7 % en peso de ferrita presentó la mayor reducción de la reflexión entre las muestras evaluadas, alcanzando un mínimo de S_{11} de − 8.4 dB a 31 GHz, este valor se aproxima al criterio de −10 dB utilizado frecuentemente en la literatura para evaluar el desempeño de materiales absorbentes de microondas [35] [98][121][122]. Este comportamiento resulta favorable para un mecanismo de blindaje dominado por absorción, siempre que la disminución de la potencia reflejada esté acompañada por una baja transmisión electromagnética. Por esta razón, en el presente estudio la capacidad de absorción se determinó considerando conjuntamente las potencias reflejada y transmitida mediante $A = 1 - T - R$. Por su parte, los compositos con 3 y 5 % en peso presentaron valores mínimos de −4.77 dB a 28 GHz y −3.39 dB a 28.2 GHz, respectivamente. En contraste, el TPU puro presentó valores de S_{11} más próximos a 0 dB en gran parte del intervalo analizado, evidenciando un comportamiento de reflexión claramente diferente al observado tras la incorporación de la ferrita Mn–Zn.

Los valores máximos de absorción fueron 99.15 %, 94.08 % y 98.65 % para las composiciones de 3 %, 5 % y 7 % en peso de ferrita, respectivamente. En particular, las muestras de 3 % y 7 % de ferritas presentaron los valores más elevados y muy próximos entre sí, localizados a 33.32 y 33.45 GHz, respectivamente.

Aunque la composición de 3 % en ferrita presentó el mayor valor de absorción (99.15 %) en la banda de frecuencia, en este caso a 33.32 GHz, el análisis de toda la banda Ka permitió establecer diferencias importantes entre las muestras experimentales analizadas. Los valores de absorciones promedio obtenidas en la banda Ka fueron de aproximadamente 73 %, 76 % y 92 % para los compositos con 3 %, 5 %, 7 % en peso de ferrita, respectivamente (Tabla 4). Es importante distinguir entre la absorción máxima y la absorción promedio en la interpretación de estos resultados. Aunque la composición con 3 % de ferrita alcanzó el mayor valor de absorción, de 99.15 % a 33.32 GHz, su absorción promedio en toda la banda Ka fue de aproximadamente 73

%. Esto indica que su elevada capacidad de absorción se concentra principalmente en determinadas frecuencias y no se mantiene con la misma magnitud a lo largo de todo el intervalo analizado.

En contraste, la composición con 7 % alcanzó una absorción máxima de 98.65 %, muy cercana al máximo registrado para la composición con 3 %, pero presentó una absorción promedio considerablemente mayor, de aproximadamente 92 %. Por lo tanto, aunque la composición con 3 % presenta el valor más elevado, la incorporación de 7 % de ferrita proporciona el mejor desempeño global dentro del intervalo de frecuencias estudiado, al combinar una absorción máxima elevada con una alta absorción promedio.

La efectividad total de blindaje electromagnético se determinó a partir de la transmitancia de potencia, considerando la relación entre la potencia electromagnética incidente y la transmitida a través del material, mediante la ecuación, $EB_T = -10\log_{10} |T|$, equivalente a $EB_T = -20\log_{10} |S_{21}|$ expresada en dB. Los valores máximos fueron 24.77 dB para 3 % y 19.19 dB para 7 %, mientras que la composición al 5 % presentó valores cercanos a 14.4 dB. La muestra de 3 % en ferritas a la frecuencia de 33.38 GHz, exhibió un máximo de atenuación de la potencia electromagnética transmitida y, por consiguiente, la menor transmitancia entre las muestras evaluadas a dicha frecuencia. Sin embargo, la interpretación conjunta de todos los parámetros proporciona una descripción más completa del comportamiento de los compositos.

Las curvas de S_{11}, S_{21} y absorción muestran que la respuesta electromagnética de los compositos varía de manera significativa con la frecuencia. En este análisis, S_{11} y S_{21} están asociados con las amplitudes reflejada y transmitida, respectivamente, a partir de las cuales se determinaron las fracciones de potencia reflejada y transmitida. Por lo tanto, una disminución de la reflexión no necesariamente se traduce en un aumento de la absorción, ya que la energía que ingresa al material puede ser absorbida o atravesarlo y salir como energía transmitida. En consecuencia, los mayores niveles de absorción se presentan en aquellas frecuencias donde simultáneamente se reflejan y transmiten pequeñas fracciones de la potencia incidente, de modo que una mayor proporción de la energía electromagnética queda disipada en el interior del composito.

En conjunto, la composición de 3 % en ferritas presentó la respuesta más intensa, caracterizada por la máxima absorción y la mayor efectividad de blindaje a una determinada frecuencia, mientras que la composición al 7 % mostró el comportamiento de forma general más estable en toda la banda, al combinar una absorción máxima cercana al 99 % con una absorción promedio de aproximadamente 92 % en la banda Ka.

En términos generales, los resultados sugieren que el incremento del contenido de ferrita favorece el desempeño de apantallamiento, debido al aumento de la fase magnética dispersa en la matriz polimérica. Este comportamiento podría estar asociado con la mayor fracción de fase magnética incorporada a la matriz y con el consecuente incremento de las pérdidas magnéticas [123][124]; sin embargo, la identificación específica de los mecanismos de pérdida requeriría el análisis de la permeabilidad compleja en función de la frecuencia.

Esta tendencia resulta consistente con el incremento de la respuesta magnética observado mediante MMV, donde el composito con 7 % de ferrita presentó la mayor magnetización de saturación. En este contexto, el composito TPU/Mn–Zn con 7 % en peso de ferrita presenta un comportamiento de absorción electromagnética adecuado en la banda Ka, lo que permite considerar esta composición como candidata para posibles aplicaciones de blindaje electromagnético basado en mecanismos de absorción. Su respuesta en este intervalo de frecuencias resulta de interés para el desarrollo de recubrimientos, películas o elementos de protección destinados a componentes electrónicos y sistemas de alta frecuencia, incluidos dispositivos asociados con comunicaciones satelitales y sistemas de radar.

Tabla 4. Resumen de la respuesta electromagnética del TPU y los compositos TPU/Mn–Zn en la banda Ka (26.5 GHz a 40 GHz)

Muestras	**$A_{máx}$ (%)**	**Frec $A_{máx}$ (GHz)**	**A_{prom} (%)**	**$EB_{máx}$ (dB)**
TPU	66.24	31.43	21.54	9.81
Mn-Zn 3 %	99.15	33.32	73.20	24.77
Mn-Zn 5 %	94.08	29.47	76.71	14.41
Mn-Zn 7 %	98.65	33.45	92.01	19.19

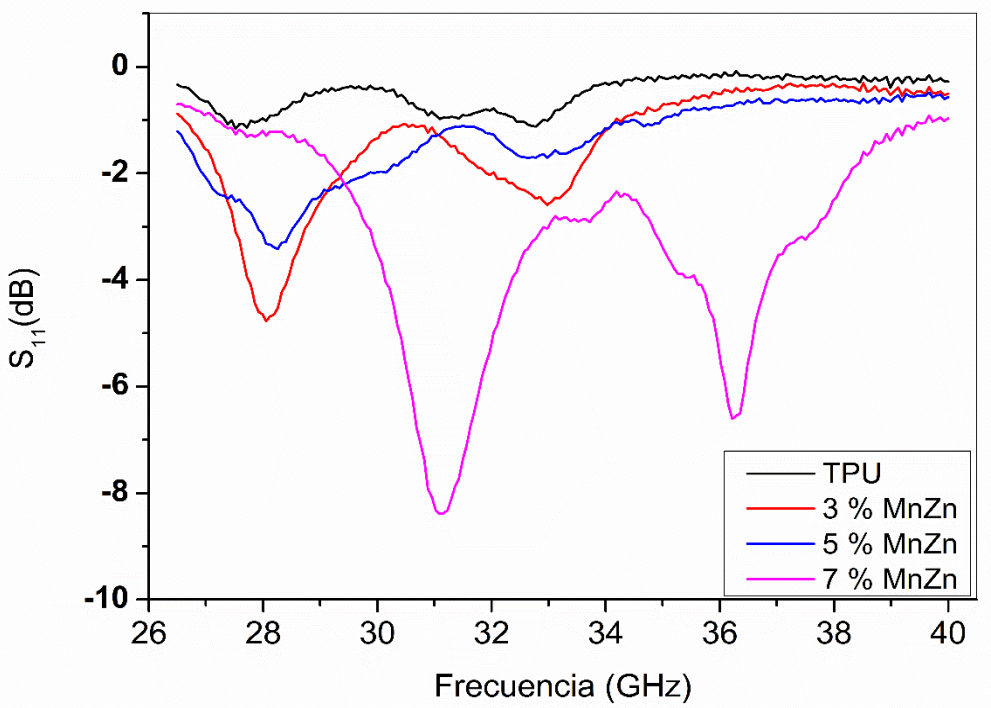


Figura 29. Curvas del parámetro S_{11} del TPU y de los compositos TPU/Mn-Zn sintetizada con 3, 5 y 7 % en peso de ferrita en la banda Ka.

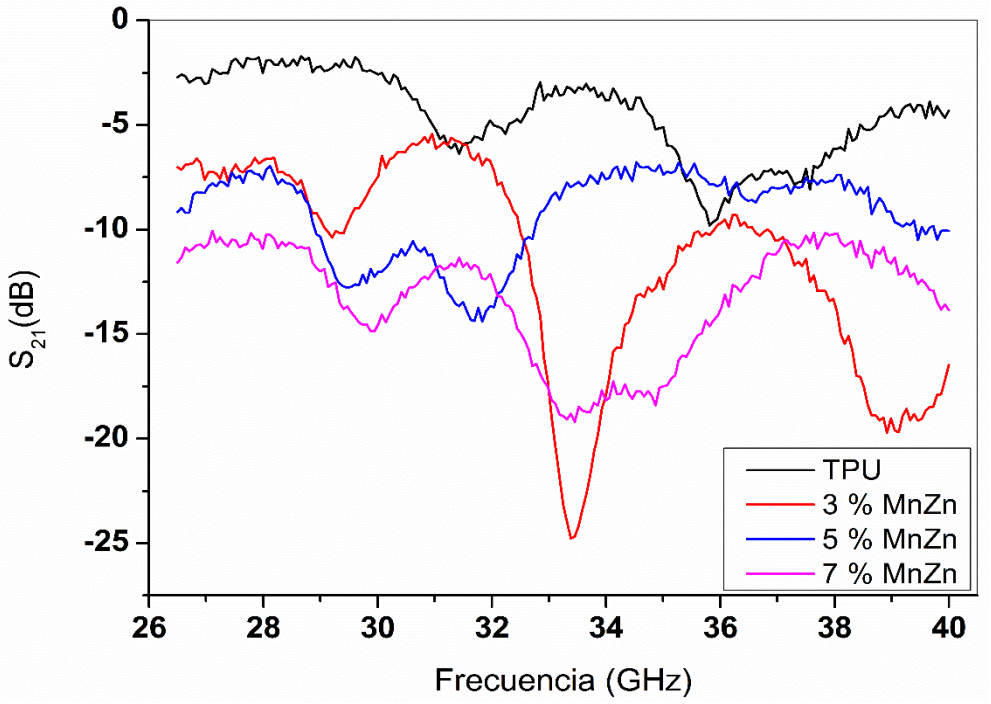


Figura 30. Curvas del parámetro de transmisión S_{21} del TPU y de los compositos TPU/Mn-Zn sintetizada con 3, 5 y 7 % en peso de ferrita en la banda Ka.

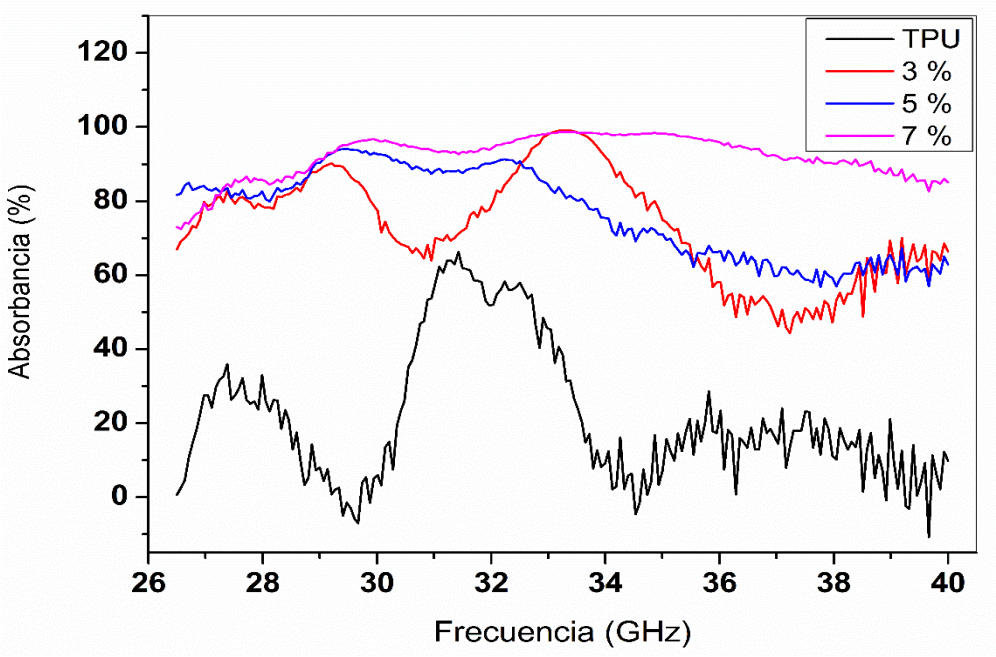


Figura 31. Curvas de absorción electromagnética en función de la frecuencia.

Con el propósito de contextualizar la respuesta de reflexión obtenida, la Tabla 5 compara las principales características de compositos poliméricos reforzados con ferritas reportados en la literatura. La comparación evidencia que la respuesta electromagnética depende de diversos factores, entre ellos el tipo y contenido de ferrita, la matriz polimérica, el método de síntesis y el intervalo de frecuencias evaluado. En este contexto, el composito de TPU reforzado con ferrita Mn–Zn desarrollado en este trabajo alcanzó un valor mínimo de S_{11} de −8.4 dB a 31 GHz utilizando únicamente 7 % en peso de ferrita, contenido considerablemente inferior al empleado en varios de los estudios comparados. No obstante, debido a las diferencias en los parámetros reportados (S_{11} o RL), las condiciones experimentales y los intervalos de frecuencia, los valores presentados no deben interpretarse como una comparación cuantitativa directa, sino como una contextualización del desempeño electromagnético de los diferentes sistemas. En este sentido, los resultados obtenidos muestran que los compositos TPU/Mn–Zn sintetizados a partir de baterías alcalinas recicladas presentan una respuesta electromagnética de interés en la banda Ka, con potencial para el desarrollo de materiales de blindaje electromagnético predominantemente absorbentes.

Tabla 5. Comparación de la respuesta de reflexión electromagnética de compositos poliméricos reforzados con ferritas reportados en la literatura.

Tipo de ferrita Autores	Método de síntesis	Matriz polimérica	Contenido de ferrita	Rango de frecuencias evaluado	Parámetro electromagnético evaluado	Resultado principal
(Este trabajo) $Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ Sintetizada	Coprecipitación	TPU	7 % en peso	26.5 – 40 GHz (Banda Ka)	S_{11}	-8.4 dB (31 GHz)
$Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ Li et al. (2013)	Coprecipitación + polimerización in situ	PANI (Polianilina)	50, 66, 75% en peso	2 – 18 GHz (Bandas S, C, X, Ku)	RL	−20.6 dB (14 GHz); banda efectiva: 11.9 - 17.6 GHz
Ferrita comercial Mn-Zn (Epcos r.s.o) + carbón negro Kruželák et al. (2021)	No reportado	Caucho nitrilo (NBR)	200 phr de ferrita	1 – 3 GHz (Bandas HF, VHF, UHF, L y parte de S)	RL	−48 dB (2 GHz); banda efectiva: 1.5 – 2.7 GHz
$Mn_{0.1}Ni_{0.45}Zn_{0.45}Fe_2O_4$ Khadour et al. (2020)	Método convencional (no especificado)	PU (Poliuretano)	70, 75, 80% en peso	2 – 8 GHz (Bandas S, C)	RL	-29.7 dB (5.86 GHz)
$Mg_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ Bhattacharyya et al. (2018)	Sol-gel combustión	TPU	50 % en peso	4 – 15 GHz (Bandas C, X, Ku)	S_{11}	−18 dB (11.8 GHz); banda efectiva: 10.5 – 13.5 GHz
Hexa ferrita tipo $BaCo_{0.3}Ti_{0.3}Fe_{11.4}O_{19}$ Won et al. (2022)	Reacción convencional en estado sólido	MXene	20, 30 ,45 % en peso	35 – 45 GHz (Bandas Ka–V)	S_{11} y EB	−12.5 dB (42 GHz); banda efectiva: 7 GHz

6. Conclusiones

Se logró la recuperación de los óxidos metálicos de manganeso (MnO_2) y zinc (ZnO) a partir de baterías alcalinas desechadas, obteniéndose materiales con características morfológicas y composición adecuadas para su empleo como precursores en la síntesis de ferrita Mn-Zn.

El análisis mediante difracción de rayos X confirmó la formación de la estructura cristalina espinela típica de las ferritas Mn-Zn en el material sintetizado. Por otra parte, el polvo de ferrita sintetizado presentó un menor tamaño de cristalito que la ferrita comercial, atribuible a los distintos métodos de síntesis y procesamiento empleados.

La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X evidenció la coexistencia de especies de Mn y Fe en los estados de oxidación 2^+ y 3^+, proporcionando información sobre el entorno químico de los elementos presentes en la ferrita sintetizada.

El análisis mediante EITF evidenció un desplazamiento e intensificación de ciertas bandas en el espectro del composito TPU con 7 % de ferrita Mn–Zn, asociados a interacciones específicas entre los grupos funcionales del TPU (C–N–H y C–H) y la superficie de las partículas de ferrita. Además, se confirmó la contribución vibracional de las partículas en la región baja del espectro alrededor de 550 cm^{-1}, característica de las vibraciones metal-oxígeno de la ferrita.

El TPU mostró estabilidad térmica hasta aproximadamente 200 °C, mientras que la incorporación de partículas de Mn–Zn desplazó la segunda etapa de degradación hacia temperaturas ligeramente superiores, evidenciando un incremento moderado en la estabilidad térmica del composito.

La caracterización morfológica y elemental mostró que las ferritas Mn–Zn sintetizada y comercial presentan características morfológicas similares, caracterizadas por partículas de forma irregular, contornos angulares y tendencia a la aglomeración. En los compositos, las micrografías MEB evidenciaron la distribución de la fase ferrítica en la matriz de TPU, con algunas aglomeraciones localizadas, mientras que el análisis EDS corroboró la presencia de Fe, Mn y Zn.

Las ferritas de Mn-Zn derivadas de baterías alcalinas recicladas exhibieron propiedades magnéticas similares a las de las ferritas comerciales. El valor de SQR (*Mr/Ms*) resultó consistente con las características de dominio y anisotropía magnética de estos materiales. Aunque la ferrita comercial presentó una mayor magnetización y menor coercitividad, la ferrita reciclada conservó un comportamiento ferrimagnético adecuado, demostrando su funcionalidad como fase magnética para el desarrollo de compositos destinados a aplicaciones de blindaje electromagnético.

La incorporación de ferrita Mn–Zn modificó la respuesta mecánica del TPU, aunque no generó un efecto de refuerzo proporcional al contenido de carga. La formulación TPU/5 % Mn–Zn comercial alcanzó los mayores valores de esfuerzo durante el ensayo de tracción, el incremento global fue moderado y no siguió una tendencia definida con el porcentaje de ferrita, lo que sugiere que el desempeño mecánico está determinado principalmente por la calidad de la interacción matriz–relleno y la dispersión de las partículas, más que por la cantidad de ferrita incorporada.

La incorporación de ferrita Mn–Zn modificó favorablemente la respuesta electromagnética del TPU en la banda Ka. Aunque la composición con 3 % en peso presentó el mejor desempeño puntual, el composito con 7 % mostró el comportamiento absorbente más favorable a lo largo de la banda, caracterizado por una elevada absorción y una baja transmisión de la radiación electromagnética. Estos resultados evidencian que el desempeño de los compositos depende tanto del contenido de ferrita como de la frecuencia, permitiendo identificar la composición con 7 % como la muestra más favorable para potenciales aplicaciones de blindaje electromagnético con una contribución importante del mecanismo de absorción.

7. Trabajo futuro (opcional)

8. Bibliografía

[1] Y. Zhang and J. Gu, “A perspective for developing polymer-based electromagnetic interference shielding composites,” *Nano-micro letters*, vol. 14, no. 1, p. 89, 2022.

[2] D. Jiang *et al.*, “Electromagnetic interference shielding polymers and nanocomposites-a review,” *Polymer Reviews*, vol. 59, no. 2, pp. 280–337, 2019.

[3] Higham T.E., “Author ’ s personal copy Automatica Author ’ s personal copy,” *Encyclopedia of Toxicology*, vol. 50, no. January 2014, pp. 952–961, 2014, [Online]. Available: http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-1237-4553-8.00216-1

[4] H. Abbasi, M. Antunes, and J. I. Velasco, “Recent advances in carbon-based polymer nanocomposites for electromagnetic interference shielding,” *Progress in Materials Science*, vol. 103, pp. 319–373, 2019.

[5] V. Shukla, “Review of electromagnetic interference shielding materials fabricated by iron ingredients,” *Nanoscale Advances*, vol. 1, no. 5, pp. 1640–1671, 2019.

[6] M. Han *et al.*, “Beyond Ti3C2T x: MXenes for electromagnetic interference shielding,” *ACS nano*, vol. 14, no. 4, pp. 5008–5016, 2020.

[7] S. Ganguly, P. Bhawal, R. Ravindren, and N. C. Das, “Polymer nanocomposites for electromagnetic interference shielding: a review,” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 18, no. 11, pp. 7641–7669, 2018.

[8] J. hao WANG, R. zhi WU, J. FENG, J. huai ZHANG, L. gan HOU, and M. duo LIU, “Recent advances of electromagnetic interference shielding Mg matrix materials and their processings: A review,” *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, vol. 32, no. 5, pp. 1385–1404, 2022, doi: 10.1016/S1003-6326(22)65881-3.

[9] L. Liu, X. Chen, and F. Pan, “A review on electromagnetic shielding magnesium

alloys," *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 9, no. 6, pp. 1906–1921, 2021, doi: 10.1016/j.jma.2021.10.001.

[10] D. D. L. Chung, "Materials for electromagnetic interference shielding," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 255, no. July, p. 123587, 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123587.

[11] K. Zubair *et al.*, "Study of mechanical, electrical and EMI shielding properties of polymer-based nanocomposites incorporating polyaniline coated graphene nanoparticles," *Nano Express*, vol. 2, no. 1, 2021, doi: 10.1088/2632-959X/abe843.

[12] J. Cheng *et al.*, *Recent Advances in Design Strategies and Multifunctionality of Flexible Electromagnetic Interference Shielding Materials*, vol. 14, no. 1. Springer Nature Singapore, 2022. doi: 10.1007/s40820-022-00823-7.

[13] M. Sugimoto, "The past, present, and future of ferrites," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, no. 2, pp. 269–280, 1999.

[14] B. Skołyszewska, W. Tokarz, K. Przybylski, and Z. Kakol, "Preparation and magnetic properties of MgZn and MnZn ferrites," *Physica C: Superconductivity*, vol. 387, no. 1–2, pp. 290–294, 2003.

[15] V. Diniz, J. E. R. Silveira Junior, A. D. S. Costa Junior, R. H. A. Kiminami, and A. C. F. M. Costa, "Morphological and structural study of the incorporation of spinel Mn1-xZnxFe2O4 silicone rubber," in *22 CBECIMAT: Brazilian congress of engineering and materials science*, 2016, pp. 1–11.

[16] H.-I. Yoo and H. L. Tuller, "Analytic calculation of cation distributions in ferrite spinel Mn1− γFe2+ γO4," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 49, no. 7, pp. 761–766, 1988.

[17] M. B. Lim, T. N. Lambert, and B. R. Chalamala, "Rechargeable alkaline zinc–manganese oxide batteries for grid storage: Mechanisms, challenges and developments," *Materials Science and Engineering R: Reports*, vol. 143, pp. 1–58, 2021, doi: 10.1016/j.mser.2020.100593.

[18] A. Sobianowska-Turek, W. Szczepaniak, P. Maciejewski, and M. Gawlik-Kobylińska, “Recovery of zinc and manganese, and other metals (Fe, Cu, Ni, Co, Cd, Cr, Na, K) from Zn-MnO2 and Zn-C waste batteries: Hydroxyl and carbonate co-precipitation from solution after reducing acidic leaching with use of oxalic acid,” *Journal of Power Sources*, vol. 325, pp. 220–228, 2016.

[19] K. Winiarska *et al.*, “Study of the catalytic activity and surface properties of manganese-zinc ferrite prepared from used batteries,” *Journal of Chemistry*, vol. 2019, 2019, doi: 10.1155/2019/5430904.

[20] J. Nan, D. Han, M. Cui, M. Yang, and L. Pan, “Recycling spent zinc manganese dioxide batteries through synthesizing Zn–Mn ferrite magnetic materials,” *Journal of hazardous materials*, vol. 133, no. 1–3, pp. 257–261, 2006.

[21] C. Peng, B. Bai, and Y. Chen, “Study on the preparation of Mn–Zn soft magnetic ferrite powders from waste Zn–Mn dry batteries,” *Waste Management*, vol. 28, no. 2, pp. 326–332, 2008.

[22] C. Liu, C. Lin, and Y. Fu, “Characterization of Mn–Zn ferrite prepared by a hydrothermal process from used dry batteries and waste steel pickling liquor,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, no. 10, pp. 3349–3352, 2007.

[23] G. Xi, L. Yang, and M. Lu, “Study on preparation of nanocrystalline ferrites using spent alkaline Zn–Mn batteries,” *Materials Letters*, vol. 60, no. 29–30, pp. 3582–3585, 2006.

[24] M. A. Gabal, R. S. Al-Luhaibi, and Y. M. Al Angari, “Recycling spent zinc–carbon batteries through synthesizing nano-crystalline Mn–Zn ferrites,” *Powder technology*, vol. 258, pp. 32–37, 2014.

[25] M. Mylarappa, V. V. Lakshmi, K. R. V. Mahesh, H. P. Nagaswarupa, and N. Raghavendra, “Recovery of Mn-Zn ferrite from waste batteries and development of rGO/Mn-Zn ferrite nanocomposite for water purification,” *Materials Today: Proceedings*, vol. 9, pp. 256–265, 2019.

[26] T. H. Kim *et al.*, “Reductive acid leaching of spent zinc–carbon batteries and

oxidative precipitation of Mn–Zn ferrite nanoparticles," *Hydrometallurgy*, vol. 96, no. 1–2, pp. 154–158, 2009.

[27] K. K. Gupta, S. M. Abbas, T. H. Goswami, and A. C. Abhyankar, "Microwave absorption in X and Ku band frequency of cotton fabric coated with Ni–Zn ferrite and carbon formulation in polyurethane matrix," *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 362, pp. 216–225, 2014.

[28] M. A. Darwish, S. A. Saafan, D. El-Kony, and N. A. Salahuddin, "Preparation and investigation of dc conductivity and relative permeability of epoxy/Li–Ni–Zn ferrite composites," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 385, pp. 99–106, 2015.

[29] M. H. Flaifel *et al.*, "Preparation, thermal, magnetic and microwave absorption properties of thermoplastic natural rubber matrix impregnated with NiZn ferrite nanoparticles," *Composites science and technology*, vol. 96, pp. 103–108, 2014.

[30] Q. Li and W. Wang, "Fabrication and properties of Mn0. 5Zn0. 5Fe2O4 nanofibers," *Solid state sciences*, vol. 12, no. 8, pp. 1303–1306, 2010.

[31] X. Cao, G. Liu, Y. Wang, J. Li, and R. Hong, "Preparation of octahedral shaped Mn0. 8Zn0. 2Fe2O4 ferrites via co-precipitation," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 497, no. 1–2, pp. L9–L12, 2010.

[32] B. T. L. B. T. Lee and H. C. K. H. C. Kim, "Prediction of electromagnetic properties of MnZn ferrite-silicone rubber composites in wide frequency range," *Japanese journal of applied physics*, vol. 35, no. 6R, p. 3401, 1996.

[33] A. M. Gama, M. C. Rezende, and C. C. Dantas, "Dependence of microwave absorption properties on ferrite volume fraction in MnZn ferrite/rubber radar absorbing materials," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 323, no. 22, pp. 2782–2785, 2011, doi: 10.1016/j.jmmm.2011.05.052.

[34] A. Radoń, Ł. Hawełek, D. Łukowiec, J. Kubacki, and P. Włodarczyk, "Dielectric and electromagnetic interference shielding properties of high entropy

(Zn,Fe,Ni,Mg,Cd)Fe2O4 ferrite," *Scientific Reports*, vol. 9, no. 1, pp. 1–13, 2019, doi: 10.1038/s41598-019-56586-6.

[35] R. Bhattacharyya *et al.*, "Mg0.5Zn0.5Fe2O4-polyurethane thin nanocomposite coating as broadband microwave absorber," *SN Applied Sciences*, vol. 1, no. 1, pp. 1–10, 2019, doi: 10.1007/s42452-018-0041-8.

[36] S. M. A. Azeem, M. M. S. Wahsh, F. H. Youssef, A. M. H. Ibrahim, and N. Burham, "Magnetic nanocomposite of zinc-manganese ferrite/polyurethane foam for adsorption of copper and cadmium from water," *Desalination and Water Treatment*, vol. 267, pp. 26–44, 2022, doi: 10.5004/dwt.2022.28643.

[37] J. Kruželák, A. Kvasničáková, M. Džuganová, L. Hašková, R. Dosoudil, and I. Hudec, "Curing, Properties and EMI Absorption Shielding of Rubber Composites Based on Ferrites and Carbon Fibres," *Polymers*, vol. 15, no. 4, 2023, doi: 10.3390/polym15040857.

[38] S. B. Kondawar and P. R. Modak, *Theory of EMI shielding*. Elsevier Inc., 2020. doi: 10.1016/B978-0-12-817590-3.00002-6.

[39] D. Jiang *et al.*, "Electromagnetic Interference Shielding Polymers and Nanocomposites - A Review," *Polymer Reviews*, vol. 59, no. 2, pp. 280–337, 2019, doi: 10.1080/15583724.2018.1546737.

[40] M. Peng and F. Qin, "Clarification of basic concepts for electromagnetic interference shielding effectiveness," *Journal of Applied Physics*, vol. 130, no. 22, p. 225108, 2021.

[41] A. R. Caramitu *et al.*, "Flexible Electromagnetic Shielding Nano-Composites Based on Silicon and NiFe 2 O 4 Powders," 2023.

[42] S. Geetha, K. K. S. Kumar, C. R. K. Rao, M. Vijayan, and D. C. Trivedi, "EMI Shielding : Methods and Materials — A Review," vol. 112, no. 1, pp. 2073–2086, 2009, doi: 10.1002/app.

[43] J. Li *et al.*, "Design , Processing , and Challenges of Multicomponent Polymer

Composites for Improved Electromagnetic Interference Shielding Properties : A Review," vol. 2300344, pp. 1–31, 2024, doi: 10.1002/mame.202300344.

[44] S. M. Zachariah, T. Antony, Y. Grohens, and S. Thomas, "From waste to wealth : A critical review on advanced materials for EMI shielding," no. May, pp. 1–18, 2022, doi: 10.1002/app.52974.

[45] A. Vedrtnam, K. Kalauni, S. Dubey, and A. Kumar, "A comprehensive study on structure, properties, synthesis and characterization of ferrites," *AIMS Materials Science*, vol. 7, no. 6, pp. 800–835, 2020, doi: 10.3934/matersci.2020.6.800.

[46] K. Praveena, S. Katlakunta, and H. S. Virk, "Structural and magnetic properties of Mn-Zn ferrites synthesized by microwave-hydrothermal process," *Solid State Phenomena*, vol. 232, pp. 45–64, 2015.

[47] P. Thakur *et al.*, "Manganese zinc ferrites: a short review on synthesis and characterization," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 33, pp. 1569–1584, 2020.

[48] M. Deepty *et al.*, "XRD, EDX, FTIR and ESR spectroscopic studies of co-precipitated Mn–substituted Zn–ferrite nanoparticles," *Ceramics International*, vol. 45, no. 6, pp. 8037–8044, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.01.029.

[49] A. Hakeem *et al.*, "Effect of variation of Mn/Zn content on the structural, electrical and magnetic properties of Mn-Zn ferrite," *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, vol. 11, no. 3, pp. 741–752, 2016.

[50] A. Yadav and D. Varshney, "Structural and Dielectric Properties of Copper-Substituted Mg–Zn Spinel Ferrites," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 30, no. 5, pp. 1297–1302, 2017, doi: 10.1007/s10948-016-3931-2.

[51] Seymour., *Polymer chemistry 7th edition*, vol. 14, no. 7. 1976.

[52] M. Bustamante-Torres, D. Romero-Fierro, B. Arcentales-Vera, S. Pardo, and E. Bucio, "Interaction between filler and polymeric matrix in nanocomposites: Magnetic approach and applications," *Polymers*, vol. 13, no. 17, 2021, doi:

10.3390/polym13172998.

[53] F. Faupel, V. Zaporojtchenko, T. Strunskus, and M. Elbahri, “Metal-polymer nanocomposites for functional applications,” *Advanced Engineering Materials*, vol. 12, no. 12, pp. 1177–1190, 2010, doi: 10.1002/adem.201000231.

[54] S. Pandey, K. K. Jana, V. K. Aswal, D. Rana, and P. Maiti, “Applied Clay Science E ff ect of nanoparticle on the mechanical and gas barrier properties of thermoplastic polyurethane,” *Applied Clay Science*, vol. 146, no. March, pp. 468–474, 2017, doi: 10.1016/j.clay.2017.07.001.

[55] A. V. Trukhanov *et al.*, “Impact of the Nanocarbon on Magnetic and Electrodynamic Properties of the Ferrite/Polymer Composites,” *Nanomaterials*, vol. 12, no. 5, 2022, doi: 10.3390/nano12050868.

[56] F. Smith, *Industrial applications of X-ray diffraction*. CRC press, 1999.

[57] E. J. Mittemeijer and P. Scardi, *Diffraction analysis of the microstructure of materials*, vol. 68. Springer Science & Business Media, 2013.

[58] G. V. Fetisov, “X-ray diffraction methods for structural diagnostics of materials: progress and achievements,” *Uspekhi Fizicheskih Nauk*, vol. 190, no. 01, pp. 2–36, 2020, doi: 10.3367/ufnr.2018.10.038435.

[59] “URL”, [Online]. Available: https://www.pngegg.com/es/png-eacqn

[60] R. E. Dinnebier and S. J. L. Billinge, *Powder diffraction: theory and practice*. Royal society of chemistry, 2008.

[61] M. Ipohorski and P. B. Bozzano, “MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO en la Caracterización de materiales,” *Ciencia e Investigación*, vol. 63, no. 3, pp. 44–53, 2013.

[62] J. Clavijo, “Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM),” *Elementos*, vol. 3, no. 3, 2013, doi: 10.15765/e.v3i3.420.

[63] M. Abd Mutalib, M. A. Rahman, M. H. D. Othman, A. F. Ismail, and J. Jaafar,

Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy. Elsevier B.V., 2017. doi: 10.1016/B978-0-444-63776-5.00009-7.

[64] A. Abdullah and A. Mohammed, “Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review,” *Proceedings of 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics - HERVEX*, pp. 77–85, 2019.

[65] “URL”, [Online]. Available: https://materialesdelaboratoriohoy.us/metal/microscopio-electronico-de-barrido/

[66] Z. Bacsik and J. Mink, “FTIR Spectroscopy of the Atmosphere . I . Principles and Methods,” no. August 2013, pp. 37–41, 2007, doi: 10.1081/ASR-200030192.

[67] C. M. Simonescu, “Application of FTIR spectroscopy in environmental studies,” *Advanced aspects of spectroscopy*, vol. 29, no. 1, pp. 77–86, 2012.

[68] V. Ţucureanu *et al.*, “Critical Reviews in Analytical Chemistry FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study,” *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, vol. 46, no. 6, pp. 502–520, 2016, doi: 10.1080/10408347.2016.1157013.

[69] C. Berthomieu and Æ. R. Hienerwadel, “Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy,” pp. 157–170, 2009, doi: 10.1007/s11120-009-9439-x.

[70] M. R. Derrick, D. Stulik, and J. M. Landry, *Infrared spectroscopy in conservation science*. Getty Publications, 2000.

[71] A. Kumari and S. Bhattacharrya, “Application of Fourier Transform-Infrared Spectroscopy as a Tool for Early Cancer Detection,” no. July, 2018, doi: 10.5099/aj180300139.

[72] M. Colombo *et al.*, “Biological applications of magnetic nanoparticles,” *Chemical Society Reviews*, vol. 41, no. 11, pp. 4306–4334, 2012, doi: 10.1039/c2cs15337h.

[73] R. Nistic and F. Cesano, *Magnetic Materials and Systems : Domain Structure*

Visualization and Other Characterization Techniques for the Application in the Materials Science and Biomedicine.

[74] V. M. Teresita, A. M. B. Avila, J. S. Sujatha, and S. A. Antony, “Electromagnetic Properties and Humidity-Sensing Studies of Magnetically Recoverable LaMg x Fe 1 − x O 3 − δ Perovskites Nano-photocatalysts by Sol-Gel Route,” pp. 1691–1701, 2016, doi: 10.1007/s10948-016-3465-7.

[75] S. Foner, “Vibrating Sample Magnetometer,” vol. 548, no. May 2013, pp. 10–11, 1956, doi: 10.1063/1.1715636.

[76] F. P. Guach, “˜ Y CALIBRACI ON ´ DE UN DISE NO MAGNET OMETRO DE MUESTRA VIBRANTE : ´ DE MATERIALES CARACTERIZACI ON DESIGN AND CALIBRATION OF A VIBRANT SAMPLE MAGNETOMETER : CHARACTERIZATION OF MAGNETIC MATERIALS Introducci ´ on Los materiales magn ´ eticos est ´ an pr,” no. 56, pp. 45–62, 2018, doi: 10.15446/mo.n56.69825.

[77] W. Wu, Z. Wu, T. Yu, C. Jiang, and W. Kim, “Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles : synthesis , surface functional strategies and biomedical applications,” 2015, doi: 10.1088/1468-6996/16/2/023501.

[78] M. Yousaf *et al.*, “New Mg 0 . 5 Co x Zn 0 . 5 À x Fe 2 O 4 nano-ferrites : Structural elucidation and electromagnetic behavior evaluation,” *Current Applied Physics*, vol. 14, no. 5, pp. 716–720, 2014, doi: 10.1016/j.cap.2014.02.021.

[79] M. Azhar, M. U. Islam, M. Ishaque, and I. Z. Rahman, “Magnetic and dielectric behavior of terbium substituted Mg 1 − x Tb x Fe 2 O 4 ferrites,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 519, pp. 156–160, 2012, doi: 10.1016/j.jallcom.2011.12.159.

[80] A. Muzaffar, M. B. Ahamed, K. Deshmukh, and S. K. K. Pasha, “Dielectric properties and electromagnetic interference shielding studies of nickel oxide and tungsten oxide reinforced polyvinylchloride nanocomposites,” *Polymer-*

Plastics Technology and Materials, vol. 59, no. 15, pp. 1667–1678, 2020, doi: 10.1080/25740881.2020.1759634.

[81] C. G. Koops, “On the Dispersion of Resistivity and Dielectric Constant of Some Semiconductors at Audiofrequencies,” *Phys. Rev.*, vol. 83, no. 1, pp. 121–124, Jul. 1951, doi: 10.1103/PhysRev.83.121.

[82] A. F. Osman *et al.*, “RSC Advances Engineered nanofillers : impact on the morphology and properties of biomedical thermoplastic polyurethane nanocomposites,” pp. 9151–9164, 2012, doi: 10.1039/c2ra21420b.

[83] Y. Zare, “Study of nanoparticles aggregation/agglomeration in polymer particulate nanocomposites by mechanical properties,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 84, pp. 158–164, 2016.

[84] Y. Shang, “Influence of MnZn Ferrite Homogeneous Fibers on the Microstructure , Magnetic , and Mechanical Properties of MnZn,” 2023.

[85] M. M. Rashad and M. I. Nasr, “Controlling the microstructure and magnetic properties of Mn-Zn ferrites nanopowders synthesized by co-precipitation method,” *Electronic Materials Letters*, vol. 8, pp. 325–329, 2012.

[86] P. Thakur, D. Chahar, S. Taneja, N. Bhalla, and A. Thakur, “A review on MnZn ferrites: Synthesis, characterization and applications,” *Ceramics International*, vol. 46, no. 10, pp. 15740–15763, 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.03.287.

[87] N. M. Al-Hada, H. M. Kamari, A. H. Shaari, and E. Saion, “Fabrication and characterization of Manganese–Zinc Ferrite nanoparticles produced utilizing heat treatment technique,” *Results in Physics*, vol. 12, pp. 1821–1825, 2019.

[88] L. Y. Naranjo-Sabina *et al.*, “Sustainable synthesis of Mn0. 8Zn0. 2Fe2O4 from waste batteries with soft magnetic properties,” *Materials Letters*, p. 140598, 2026.

[89] G. L. Harris, “Selected laboratory and measurement practices and procedures to support basic mass calibrations (2014 Ed),” *US Department of Commerce, Washington, DC, NISTIR*, vol. 6969, 2019.

[90] T. Kaewmanee *et al.*, “Effect of oleic acid content on manganese-zinc ferrite properties,” *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 103, pp. 87–92, 2019.

[91] J. Bennet, R. Tholkappiyan, K. Vishista, N. V. Jaya, and F. Hamed, “Attestation in self-propagating combustion approach of spinel AFe2O4 (A= Co, Mg and Mn) complexes bearing mixed oxidation states: magnetostructural properties,” *Applied Surface Science*, vol. 383, pp. 113–125, 2016.

[92] C. Murugesan, K. Ugendar, L. Okrasa, J. Shen, and G. Chandrasekaran, “Zinc substitution effect on the structural, spectroscopic and electrical properties of nanocrystalline MnFe2O4 spinel ferrite,” *Ceramics International*, vol. 47, no. 2, pp. 1672–1685, 2021.

[93] J. Hölscher *et al.*, “Magnetic property enhancement of spinel Mn–Zn ferrite through atomic structure control,” *Inorganic Chemistry*, vol. 59, no. 15, pp. 11184–11192, 2020.

[94] M. Li *et al.*, “Synthesis and characterization of MnZn ferrite nanoparticles with improved saturation magnetization,” *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 30, pp. 2275–2281, 2017.

[95] T. V Tuyen, N. K. Chi, D. T. Tien, N. Tu, N. V Quang, and P. T. L. Huong, “Carbon-encapsulated MnFe 2 O 4 nanoparticles: Effects of carbon on structure, magnetic properties and Cr (VI) removal efficiency,” *Applied Physics A*, vol. 126, pp. 1–12, 2020.

[96] X. Gao *et al.*, “Synthesis and characterization of polyurethane/SiO 2 nanocomposites,” *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 10, pp. 4719–4724, 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.12.138.

[97] C. Thiyagu, I. Manjubala, and U. Narendrakumar, “Thermal and morphological study of graphene based polyurethane composites,” *Materials Today: Proceedings*, vol. 45, no. xxxx, pp. 3982–3985, 2019, doi: 10.1016/j.matpr.2020.08.641.

[98] M. Khadour, Y. Atassi, and M. abdallah, “Preparation and characterization of a

flexible microwave absorber based on MnNiZn ferrite (Mn0.1Ni0.45Zn0.45Fe2O4) in a thermoset polyurethane matrix," *SN Applied Sciences*, vol. 2, no. 2, pp. 1–12, 2020, doi: 10.1007/s42452-020-2004-0.

[99] S. Chen, S. Chen, G. Zhao, and J. Chen, "Fabrication and properties of novel superparamagnetic, well - Dispersed waterborne Polyurethane/Ni-Zn ferrite nanocomposites," *Composites Science and Technology*, vol. 119, pp. 108–114, 2015, doi: 10.1016/j.compscitech.2015.09.020.

[100] R. S. Yadav, P. Pötschke, J. Pionteck, B. Krause, and I. Kuˇ, "Based Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites with Reduced Graphene Oxide for Highly Efficient Electromagnetic Interference Shielding," vol. 4, 2022.

[101] A. Sanida, S. G. Stavropoulos, T. Speliotis, and G. C. Psarras, "Investigating the effect of zn ferrite nanoparticles on the thermomechanical, dielectric and magnetic properties of polymer nanocomposites," *Materials*, vol. 12, no. 18, 2019, doi: 10.3390/ma12183015.

[102] E. Wondu, G. Lee, and J. Kim, "Enhancing Dielectric Properties, Thermal Conductivity, and Mechanical Properties of Poly(lactic acid)–Thermoplastic Polyurethane Blend Composites by Using a SiC–BaTiO3 Hybrid Filler," *Polymers*, vol. 15, no. 18, 2023, doi: 10.3390/polym15183735.

[103] S. Baayyad *et al.*, "High-density polyethylene composites filled with micro- and nano-particles of nickel ferrite: magnetic, mechanical, and thermal properties," *RSC Advances*, vol. 14, no. 26, pp. 18750–18763, 2024, doi: 10.1039/d4ra02643h.

[104] S. S. Pradhan, L. Unnikrishnan, S. Mohanty, and S. K. Nayak, "Thermally conducting polymer composites with EMI shielding: a review," *Journal of Electronic Materials*, vol. 49, no. 3, pp. 1749–1764, 2020.

[105] M. A. Ashraf, W. Peng, Y. Zare, and K. Y. Rhee, "Effects of size and aggregation/agglomeration of nanoparticles on the interfacial/interphase properties and tensile strength of polymer nanocomposites," *Nanoscale*

research letters, vol. 13, no. 1, p. 214, 2018.

[106] P. Thakur *et al.*, “Manganese Zinc Ferrites: a Short Review on Synthesis and Characterization,” *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 33, no. 6, pp. 1569–1584, 2020, doi: 10.1007/s10948-020-05489-z.

[107] S. Thota, S. C. Kashyap, S. K. Sharma, and V. R. Reddy, “Cation distribution in Ni-substituted Mn0.5Zn0.5Fe2O4 nanoparticles: A Raman, Mössbauer, X-ray diffraction and electron spectroscopy study,” *Materials Science & Engineering B*, no. 2015, pp. 1–10, 2016, doi: 10.1016/j.mseb.2016.01.002.

[108] G. Datt, M. M. Raja, and A. C. Abhyankar, “Nanoferrites via Substitution-Induced Cationic Redistribution,” 2021, doi: 10.1021/acs.jpcc.1c01606.

[109] P. G. Mani-Gonzalez, L. Y. Naranjo-Sabina, I. Betancourt, V. H. Ramos-Martinez, S. Díaz-Castañón, and V. A. Escobar-Barrios, “Influence of Mn0. 8Zn0. 2Fe2O4 incorporate into a polyurethane matrix: Characterization and effect on the structural and magnetic properties,” *Materials Letters*, p. 141249, 2026.

[110] S. Cuccurullo *et al.*, “Impact of minor hysteresis loops in integrated inductors with ferromagnetic films,” no. July, 2025, doi: 10.1063/5.0127390.

[111] C. Beatrice *et al.*, “Magnetic loss, permeability, and anisotropy compensation in CoO-doped Mn-Zn ferrites,” *AIP Advances*, vol. 8, no. 4, 2018.

[112] O. Mnfe, O. Cofe, O. Nife, O. Znfe, H. L. Andersen, and R. Klemmt, “Crystal / magnetic structure and cation inversion in powder diffraction study †,” *CrystEngComm*, vol. 27, no. January, pp. 850–864, 2025, doi: 10.1039/D4CE01001A.

[113] F. G. da Silva, J. Depeyrot, A. F. Campos, R. Aquino, D. Fiorani, and D. Peddis, “Structural and magnetic properties of spinel ferrite nanoparticles,” *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 19, no. 8, pp. 4888–4902, 2019.

[114] S. Wen, B. Chen, J. Zhang, W. Zhan, Z. He, and L. Gao, “Systematic Study on the Synthesis and Magnetism Properties of Manganese Ferrite MnFe 2 O 4 by an Oxidation Roasting Process,” 2023.

[115] S. P. Gubin, Y. A. Koksharov, G. B. Khomutov, and G. Y. Yurkov, “Magnetic nanoparticles : preparation , structure and properties,” vol. 489, 2005, doi: 10.1070/RC2005v074n06ABEH000897.

[116] Y. Bao, T. Wen, A. Cristina, S. S. Amit, K. M. Krishnan, and A. C. S. Samia, “Magnetic nanoparticles : material engineering and emerging applications in lithography and biomedicine,” *Journal of Materials Science*, 2015, doi: 10.1007/s10853-015-9324-2.

[117] M. L. M. Elizalde, C. Acha, M. S. Moreno, and P. S. Antonel, “Tuning the electrical and magnetic properties in multifunctional composite materials based on the PEDOT: DBS conducting polymer and magnetite nanoparticles,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 10, no. 48, pp. 18264–18278, 2022.

[118] M. M. El-masry, R. Ramadan, and M. K. Ahmed, “Jo ur na l P re of,” *Results in Materials*, p. 100160, 2020, doi: 10.1016/j.rinma.2020.100160.

[119] R. S. Yadav *et al.*, “High-Performance , Lightweight , and Flexible Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites with Zn 2 + -Substituted CoFe 2 O 4 Nanoparticles and Reduced Graphene Oxide as Shielding Materials against Electromagnetic Pollution,” 2021, doi: 10.1021/acsomega.1c04192.

[120] N. Parveen *et al.*, “Tailored Ni-Zn-Cu ferrite/EPDM nanocomposites: synthesis, characterization, and multifaceted properties for mechanical and electrical applications,” *Polymer Composites*, vol. 45, no. 12, pp. 10720–10733, 2024.

[121] A. Kvasnič and I. Hudec, “Electromagnetic Interference Shielding and Physical-Mechanical Characteristics of Rubber Composites Filled with Manganese-Zinc Ferrite and Carbon Black,” 2021.

[122] D. G. Li, C. Chen, W. Rao, W. H. Lu, and Y. H. Xiong, “Preparation and microwave absorption properties of polyaniline/Mn 0.8 Zn 0.2 Fe 2 O 4

nanocomposite in 2–18 GHz," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 25, pp. 76–81, 2014.

[123] Y. Mu, H. Liang, L. Zhang, and H. Wu, "Rare metals," vol. 41, pp. 2943–2970, 2022, doi: 10.1007/s12598-022-02045-7.

[124] A. Houbi, Z. A. Aldashevich, Y. Atassi, Z. B. Telmanovna, M. Saule, and K. Kubanych, "Journal of Magnetism and Magnetic Materials Microwave absorbing properties of ferrites and their composites : A review," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 529, no. January, p. 167839, 2021, doi: 10.1016/j.jmmm.2021.167839.

9. Anexos (Opcional pueden ser varios)

Anexo A. Espectros EDS de los materiales de partida

En este anexo se presentan los espectros EDS correspondientes al TPU puro y a los polvos de ferrita Mn–Zn comercial y sintetizada, utilizados como materiales de partida para la elaboración de los compositos. Estos resultados complementan el análisis elemental presentado en el cuerpo de la tesis y permiten identificar el origen de las principales señales detectadas en los compositos TPU/Mn–Zn.

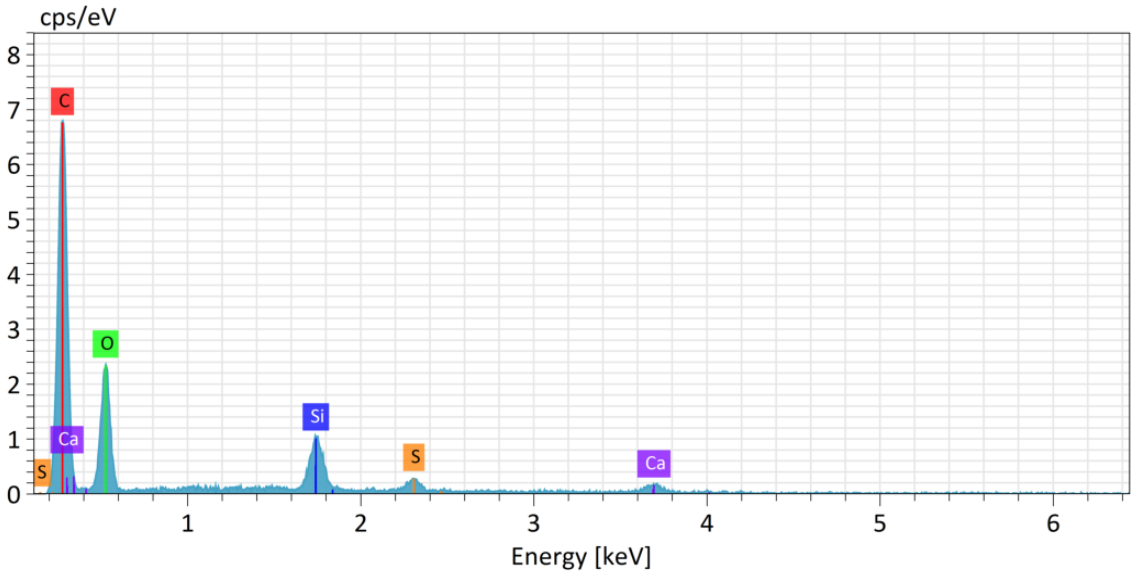


Figura A.1. Espectro EDS del TPU puro.

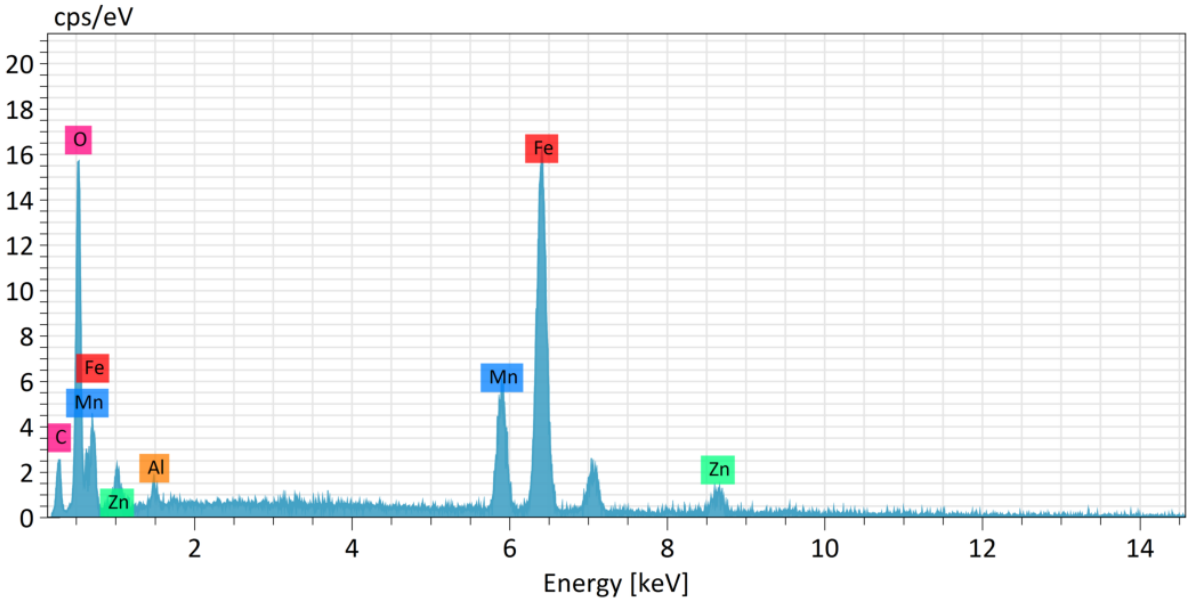


Figura A.2. Espectro EDS del polvo de ferrita Mn–Zn comercial.

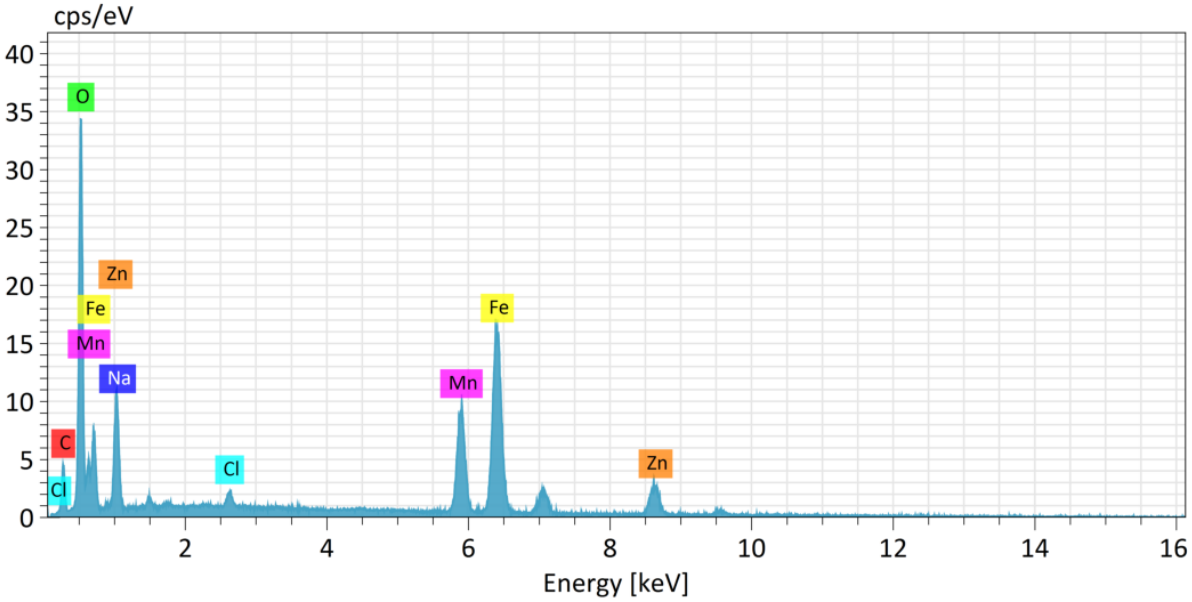


Figura A.3. Espectro EDS del polvo de ferrita Mn–Zn sintetizado.

Anexo B. Caracterización mediante espectroscopía Raman de las ferritas Mn–Zn tanto comercial como sintetizada

La Figura A.4 presenta los espectros Raman de las ferritas Mn–Zn sintetizada y comercial, previamente estudiadas y publicadas [109]. Los espectros muestran bandas vibracionales compatibles con la estructura espinela y diferencias entre los perfiles de ambas muestras.

En la ferrita sintetizada se identificaron bandas a 348.9, 487.9 y 551.7 cm^{-1}, asignadas a los modos Eg, T2g (2) y T2g (3), respectivamente. Asimismo, se observaron componentes a 591.8, 630.5 y 687.4 cm^{-1}, atribuidos en el estudio publicado a las contribuciones A1g(Mn), A1g(Zn) y A1g(Fe). Estas asignaciones se relacionan con vibraciones simétricas de enlaces metal–oxígeno en entornos de coordinación tetraédrica.

Para la ferrita comercial se identificó una contribución T2g (1) a 451.98 cm^{-1}, asociada con vibraciones Fe–O. Las diferencias entre los perfiles espectrales sugieren variaciones en los entornos locales de coordinación de ambas ferritas.

Estos resultados complementan los análisis EDS y XPS presentados en el cuerpo de la tesis y aportan información adicional para discutir las diferencias observadas en sus propiedades magnéticas.

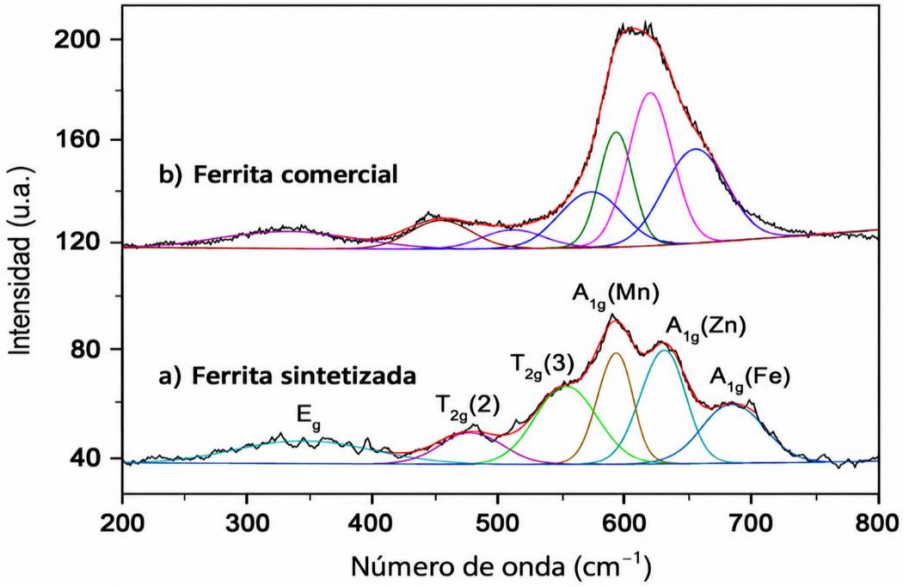


Figura A.4. Espectros Raman de las ferritas Mn–Zn: (a) ferrita sintetizada y (b) ferrita comercial. Reproducidos o adaptados de [109], según corresponda.