

# **ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y  
AGROINDUSTRIA**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE FERRITAS POR EL MÉTODO  
DE COMBUSTIÓN USANDO SOLVENTES EUTÉCTICOS  
PROFUNDOS**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE FERRITAS DE HIERRO POR  
EL MÉTODO DE COMBUSTIÓN EN SOLUCIÓN, USANDO  
ETALINA (CLORURO DE COLINA + ETILENGLICOL) COMO  
SOLVENTE EUTÉCTICO PROFUNDO**

**TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR PRESENTADO COMO  
REQUISITO PARA LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERA QUÍMICA**

**YENY FAISURI VILLA OSORIO**

**yeny.villa@epn.edu.ec**

**DIRECTOR: DIANA ENDARA DRANICHNIKOVA**

**diana.endara@epn.edu.ec**

**DMQ, febrero 2023**

## **CERTIFICACIONES**

Yo, YENY FAISURI VILLA OSORIO declaro que el trabajo de integración curricular aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

---

**YENY FAISURI VILLA OSORIO**

Certifico que el presente trabajo de integración curricular fue desarrollado por YENY FAISURI VILLA OSORIO, bajo mi supervisión.

---

**DIANA ENDARA DRANICHNIKOVA**  
**DIRECTOR**

## **DECLARACIÓN DE AUTORÍA**

A través de la presente declaración, afirmamos que el trabajo de integración curricular aquí descrito, así como el (los) producto(s) resultante(s) del mismo, son públicos y estarán a disposición de la comunidad a través del repositorio institucional de la Escuela Politécnica Nacional; sin embargo, la titularidad de los derechos patrimoniales nos corresponde a los autores que hemos contribuido en el desarrollo del presente trabajo; observando para el efecto las disposiciones establecidas por el órgano competente en propiedad intelectual, la normativa interna y demás normas.

YENY FAISURI VILLA OSORIO

DIANA ENDARA DRANICHNIKOVA

## DEDICATORIA

A mi madre, quién ha sido luz en cada paso que he dado en mi vida, quien me ha guiado por el camino correcto con mucho amor y sabiduría. Este trabajo quiero dedicárselo con todo mi corazón por ser mi faro en los momentos más oscuros y llenar de brillo mi vida.

A mi padre, que en paz descansa, aunque no pudimos vivir esta etapa de mi vida juntos físicamente, siempre sentí su presencia y sus enseñanzas perdurarán para siempre en mi corazón. Fue, es y será el cielo que me anima a levantarme cada mañana. Te amo hasta el cielo papá.

A Fernando, mi padrastro, quien entró en mi vida y trajo consigo un padre, un amigo y un ejemplo de bondad. Su presencia generó felicidad y un apoyo constante durante toda esta trayectoria.

A mi hermana, mi regalo más grande, mi alma gemela. Por ser mi aliento cuando decaía y nunca perder la fe en mí, a pesar de todas las veces que quise desistir.

## **AGRADECIMIENTO**

A mi amada familia, mamá, papá, padrastro, hermano y sobrinos, su amor incondicional y apoyo constante son mi mayor fortaleza.

A mis mejores amigas, Tati y Caro, su amistad incondicional ha iluminado mis días. Gracias por estar siempre ahí para mí, por escucharme, apoyarme y por ser mis compañeras de aventuras.

A Nico, mi compañero y soporte, tu presencia y apoyo incondicional fueron mi ancla en medio de la tormenta. Gracias por estar a mi lado cuando más te necesitaba y por ser mi refugio seguro en momentos de incertidumbre.

A la familia de Tati y a la familia de Nico, su calidez y generosidad han sido un regalo invaluable en mi vida. Gracias por abrirme sus corazones y por acogerme como parte de su familia.

A mi mejor amiga de la universidad, Bri, tu bondad y dedicación son verdaderamente inspiradoras. Gracias por tu ayuda en la revisión de este trabajo y ser la mejor vicepresidenta.

A Layo, mi amigo leal y confiable, gracias por tus palabras de aliento y por estar siempre presente para levantarme cuando caigo.

A mis amigos Dianita, Less, Liz, David, Javier, Lucas, Fer, Joha, su presencia en mi vida ha sido un recordatorio constante de la fuerza y valentía que todos llevamos dentro. Gracias por ser una fuente de inspiración y apoyo inesperado.

A mi querida tutora, Dianita Endara, su orientación experta y paciencia infinita han sido fundamentales en este proceso.

A Vivi por su invaluable ayuda durante este desafiante proyecto, a la inge Ely por su constante apoyo, y a Ayleen y Jessi por su disposición para ayudarnos en todo momento. También quiero agradecer a todos los tesistas y profesores del DEMEX por su colaboración y espíritu de equipo.

A toda mi linda Asociación de Estudiantes Politécnicos de Ingeniería Química 2023-2024, por enseñarme el valor del trabajo en equipo y liderazgo, y por acompañarme en este viaje de crecimiento personal y académico.

## ÍNDICE DE CONTENIDO

CERTIFICACIONES.....	I
DECLARACIÓN DE AUTORÍA.....	II
DEDICATORIA.....	III
AGRADECIMIENTO.....	IV
ÍNDICE DE CONTENIDO.....	V
1 DESCRIPCIÓN DEL COMPONENTE DESARROLLADO.....	1
1.1 Objetivo general.....	2
1.2 Objetivos específicos.....	2
1.3 Alcance.....	2
1.3.1 Disolvente eutéctico profundo (DES).....	2
1.3.2 Ferrita de hierro (magnetita).....	2
1.3.3 Caracterización de ferritas obtenidas.....	3
1.4 Marco teórico.....	3
1.4.1 Ferritas.....	3
1.4.2 Solventes eutécticos profundos.....	5
1.4.3 Síntesis por combustión en solución.....	7
2 METODOLOGÍA.....	8
2.1 Preparación del DES.....	9
2.2 Síntesis de magnetita.....	9
2.3 Caracterización de la magnetita.....	10
2.3.1 Difracción de rayos X.....	10
2.3.2 Absorción atómica de hierro total (AA).....	11
2.3.3 Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	12
2.3.4 Fisisorción de nitrógeno (método BET).....	12
3 RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	12
3.1 Resultados.....	12

3.1.1	Análisis mediante DRX.....	12
3.1.2	Análisis mediante AA de hierro total.....	18
3.1.3	Análisis mediante MET.....	20
3.1.4	Análisis mediante fisisorción de nitrógeno (Método BET) .....	23
3.2	Conclusiones.....	25
3.3	Recomendaciones.....	26
4	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	26
5	ANEXOS.....	34
	ANEXO I. Resultados de caracterización por DRX.....	34
	ANEXO II. Resultados de caracterización por BET.....	36
	ANEXO III. Ejemplos de cálculo.....	38

## RESUMEN

La magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) es una ferrita con estructura cúbica espinela inversa, la cual se compone por 72,4 y 27,6% de Fe y  $\text{O}_2$ . Este material presenta propiedades magnéticas, lo que permite que tenga diversas aplicaciones como: catalizar reacciones, formar ferrofluidos, tratar contaminantes, entre otros. Entonces, el presente trabajo tuvo como objetivo sintetizar la  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a través del método de combustión en solución con el uso del DES etalina. Para ello, se preparó el DES a partir de una relación 2:1 entre  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  y  $\text{ChCl}$ . Posteriormente, se realizó la síntesis por combustión en solución con el uso del precursor de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  junto con la etalina. Se realizó la misma metodología a diferentes temperaturas (300, 400 y 500°C) en relación estequiométrica y 50% en exceso de etalina. Se analizaron las muestras mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), absorción atómica (AA), microscopía electrónica de transmisión (MET) y fisisorción de nitrógeno (método BET). La síntesis a 300°C fue más eficiente, obteniéndose contenidos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  de 34 y 30%. La muestra con el 50% de exceso de etalina a 300°C, no presentó un mayor contenido de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  con respecto a la síntesis estequiométrica. Mediante el análisis de AA, se obtuvieron contenidos de Fe similar a bibliografía y respecto a los obtenidos mediante DRX. En relación con el análisis por MET, se presentaron tamaños de partículas menores a 50 nm. Finalmente, las áreas superficiales mediante BET fueron de 48,13 y 13,67  $\text{m}^2/\text{g}$  para los ensayos realizados a 300 °C estequiométrica y con el 50% de exceso de etalina, respectivamente.

**PALABRAS CLAVE:** magnetita, síntesis de combustión en solución, difracción de rayos X, absorción atómica, microscopía electrónica de transmisión, fisisorción de nitrógeno.



## ABSTRACT

Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) is a ferrite with inverse spinel cubic structure, composed of 72.4% Fe and 27.6%  $\text{O}_2$ . This material exhibits magnetic properties, enabling various applications such as catalyzing reactions, forming ferrofluids, treating pollutants, among others. Therefore, the present study aimed to synthesize  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  through the combustion method in solution using the DES ethaline. To achieve this, the DES was prepared from a 2:1 ratio between  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  and  $\text{ChCl}$ . Subsequently, the synthesis was carried out by solution combustion using the  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  precursor along with ethaline. The same methodology was applied at different temperatures (300, 400, and 500°C) in stoichiometric and 50% excess ethaline conditions. Samples were analyzed using X-ray diffraction (XRD), atomic absorption (AA), transmission electron microscopy (TEM), and nitrogen physisorption (BET method) techniques. Synthesis at 300°C was found to be more efficient, yielding  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  contents of 34% and 30%. The sample with 50% excess ethaline at 300°C did not show a higher  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  content compared to stoichiometric synthesis. AA analysis yielded Fe contents similar to literature values and those obtained through XRD. TEM analysis revealed particle sizes smaller than 50 nm. Finally, BET surface areas were 48.13 and 13.67  $\text{m}^2/\text{g}$  for the tests conducted at 300°C stoichiometric and with 50% excess ethaline, respectively.

**KEYWORDS:** Magnetite, solution combustion synthesis, X-ray diffraction, atomic absorption, transmission electron microscopy, nitrogen physisorption.

# 1 DESCRIPCIÓN DEL COMPONENTE DESARROLLADO

Las ferritas son compuestos estructurados por una combinación de óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y de un metal divalente como el cobalto (Co), el níquel (Ni) o el manganeso (Mn). Estas estructuras cristalinas presentan propiedades magnéticas y poseen aplicaciones en una amplia gama de áreas, que van desde la electrónica hasta las ciencias médicas. Una ferrita muy común es la magnetita (ferrita de hierro), también conocida como óxido de hierro (II, III) o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Este compuesto posee una estructura cristalina cúbica inversa y es un material ferrimagnético, el cual tiene alta magnetización, resistencia a la corrosión y estabilidad térmica. Estas propiedades potencian a la  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  para aplicaciones como dispositivos de almacenamiento magnético, sensores, pigmentos, catalizadores, imanes y aplicaciones biomédicas (Prieto et al., 2008).

La síntesis de ferritas se realiza con el objetivo de obtener materiales con propiedades magnéticas específicas. Existen diferentes métodos de síntesis, como la reacción en estado sólido, la coprecipitación, secado en spray o en frío y, la combustión en solución. El proceso de síntesis puede variar según el método utilizado, sin embargo, de forma general implica la mezcla de los precursores de los óxidos metálicos, seguido de un tratamiento térmico para promover la reacción química y la formación de la estructura cristalina requerida. La síntesis por combustión en solución es una técnica que ha tomado fuerza debido a la facilidad y disminución de recursos económicos que implica. Esta metodología se fundamenta en la producción de una reacción química a altas temperaturas con el fin de producir la combustión de los compuestos (Huaman et al., 2014).

Un enfoque novedoso y prometedor para la obtención de ferritas por combustión en solución, es con el uso de solventes eutécticos profundos (DES), los cuales actúan como agentes de combustión con el fin de proporcionar condiciones de reacción controladas y una mayor eficiencia en contraste con los métodos convencionales. Los DES son líquidos iónicos derivados de sales y componentes orgánicos que producen una disminución en el punto de fusión, es decir, los componentes que se mezclan para producir el DES se transforman a una fase líquida a bajas temperaturas y, estos solventes se consideran una alternativa más sostenible a los disolventes convencionales (Choi et al., 2011).

Los DES están estructurados por un componente donador (HBD) y un receptor (HBA) de enlaces de hidrógeno, por lo que poseen una baja volatilidad, toxicidad y alta estabilidad térmica, además, su conductividad iónica y otras propiedades físicas y químicas pueden ser ajustadas para adaptarse a diversas aplicaciones, entre las cuales está actuar como solvente para la dilución de metales (Sánchez, 2019).

En el presente trabajo, se utilizaron el etilenglicol ( $C_2H_6O_2$ ) y el cloruro de colina ( $C_5H_{14}ClNO$  o  $ChCl$ ), compuestos que pueden combinarse con la finalidad de formar un DES. Este agente lixiviante se denomina etalina con una relación estequiométrica de 2:1 en etilenglicol y cloruro de colina, respectivamente. La etalina se usó para la síntesis por combustión en solución de magnetita (Aragón, 2022).

## 1.1 Objetivo general

Sintetizar la ferrita de hierro (magnetita) por el método de combustión en solución con el uso del disolvente eutéctico profundo (DES) etalina como agente lixiviante.

## 1.2 Objetivos específicos

1. Evaluar y analizar la influencia que tiene la temperatura en el método de combustión en solución para la síntesis de ferrita de hierro (magnetita) con la etalina como agente lixiviante.
2. Evaluar la relación molar DES/precursores para cada temperatura aplicada en el método de síntesis por combustión en solución.
3. Caracterizar la ferrita obtenida mediante los métodos de análisis de difracción de rayos X (DRX), absorción atómica (AA), fisisorción y microscopía electrónica de transmisión (MET).

## 1.3 Alcance

Para la síntesis de magnetita mediante el método de combustión en solución se utilizó el DES etalina y se siguió el procedimiento que se presenta a continuación:

### 1.3.1 Disolvente eutéctico profundo (DES)

El DES etalina se formó mediante la combinación de etilenglicol ( $C_2H_6O_2$ ) y el cloruro de colina ( $C_5H_{14}ClNO$  ó  $ChCl$ ). Posteriormente, el  $ChCl$  se secó durante 45 min a  $80^\circ C$ . Para 1 g de  $C_2H_6O_2$  se emplearon 1,16 g de  $ChCl$ , la mezcla resultante se calentó a través de un baño maría durante 2 h a  $60^\circ C$  o durante 30 min a  $100^\circ C$ , hasta que se alcanzó un líquido homogéneo y transparente. Después, se enfrió a temperatura ambiente hasta  $15^\circ C$ .

### 1.3.2 Ferrita de hierro (magnetita)

Después de obtener la etalina, se pesaron 7,1948 g de  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  junto con 2,3009 g de etalina. Posteriormente, se trituroó la mezcla con ayuda de un mortero de ágata durante 5 a 7 min. Se trasvasó el contenido dentro de un crisol. A continuación, se llevó a

calentamiento en una plancha a 90°C y la cápsula se ubicó en una mufla. Se realizaron ensayos a diferentes temperaturas de trabajo (300, 400 y 500°C) durante 1 h. Se dejó enfriar durante 2 h dentro de la mufla y se pesó. Finalmente, se realizó la experimentación con variaciones en las relaciones molares etalina:precursor de hierro, por lo que, se trabajó estequiométricamente y en doble exceso de etalina respecto a los precursores a las temperaturas antes mencionadas.

### **1.3.3 Caracterización de ferritas obtenidas**

Se realizaron diferentes análisis para la caracterización de la muestra, entre los cuales están:

- Difracción de rayos X (DRX), en el cual se utiliza el equipo AXSD8 Advance Model de la marca BRUKER.
- Absorción Atómica (AA), mediante el equipo Perkin Elmer AA 300 con lámpara de cátodo hueco y una solución estándar de hierro.
- Fisisorción de nitrógeno (método BET), en el equipo NOVA 4200e.
- Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), a través de un microscopio electrónico de transmisión FEI Tecnai G2 Spirit Twin.

## **1.4 Marco teórico**

### **1.4.1 Ferritas**

Las ferritas han sido sintetizadas desde 1930 y se producen a partir de óxidos de hierro y metales divalentes como el magnesio (Mg), Niquel (Ni), zinc (Zn), cobalto (Co), hierro (Fe), entre otros (Vedrtnam et al., 2020). Estos compuestos químicos son principalmente magnéticos y eléctricos, por lo que, suelen utilizarse en diferentes aplicaciones. Algunas de las implementaciones son: realizar blindajes, fabricar medios de comunicación móvil, eliminar compuestos gaseosos que contaminen, desarrollar dispositivos médicos, acelerar reacciones como catalizadores (Sugimoto, 1999).

La estructura cristalina es una forma de clasificación de las ferritas, dado que, estas pueden ser de tipo espinela o hexagonal. No obstante, la de tipo espinela es la más común en estos compuestos. En esta estructura se produce una unión de iones de oxígeno en conjunto con cationes de carácter metálico, todos distribuidos en los espacios vacíos que cuentan con estructuras tetraédricas y octaédricas (Jadhav et al., 2020). Las ferritas más comunes que

poseen este tipo de distribución cristalina son: magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), ferrita de níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) y ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) (Fairweather et al., 1952).

#### 1.4.1.1 Magnetita

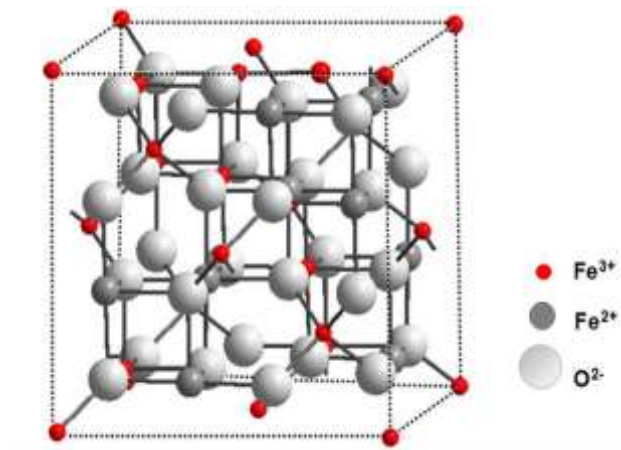
La magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) es un tipo de ferrita que presenta una tonalidad negra y está compuesta por hierro y oxígeno al 72,4 y 27,6%, respectivamente (Forero et al., 2008). Adicionalmente, sus características se encuentran definidas en la Tabla 1.1.

**Tabla 1.1.** Características de la magnetita.

Nombre	Magnetita u óxido de hierro ferroso férrico
Fórmula molecular	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ o $\text{FeFe}_2\text{O}_4$
Color	Negro
Densidad	5,2 g/cm <sup>3</sup>
Dureza	5 – 6,5
Brillo	Metálico
Sistema	Cúbico
Estructura	Espinela inversa
Óptica	Opaco e isótropo

(Forero et al., 2008).

Este mineral exhibe una estructura de espinela inversa, la cual se compone de: cationes de  $\text{Fe}^{3+}$ , que residen en los espacios vacíos tanto octaédricos como tetraédricos; los cationes de  $\text{Fe}^{2+}$ , distribuidos en los sitios octaédricos; y los aniones de  $\text{O}^{2-}$  que se sitúan en los espacios restantes para formar una red (Kydraliev et al., 2016). La estructura cristalina de este compuesto presenta una proporción 2:1 de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$ , como se visualiza en la Figura 1.1



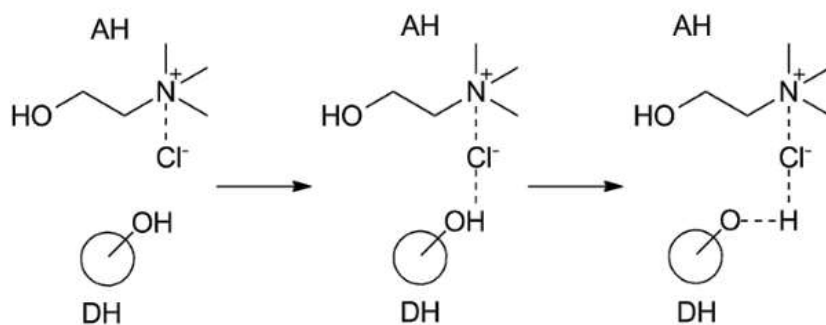
**Figura 1.1.** Estructura cristalina de espinela inversa de la  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Noval et al., 2017).

La magnetita presenta una temperatura de Curie de 850 K (577 °C), por lo cual, si se somete al compuesto a procesos que superen esta temperatura, pierde su magnetismo y pasa a una etapa paramagnética. Al tener propiedades magnéticas, la  $Fe_3O_4$  presenta diversas aplicaciones que le permiten actuar para catalizar reacciones, elaborar ferrofluidos, eliminar contaminantes, almacenar energía, formar imágenes en resonancia magnética, tratar enfermedades como el cáncer, entre otros (Cabrera-Salazar, 2017).

El mineral de magnetita se puede obtener a partir de rocas ígneas que forman grandes yacimientos y, a su vez, se puede sintetizar con el uso de distintos procedimientos entre los cuales están la coprecipitación, sol-gel, reacción hidrotermal, secado en spray o en frío, combustión en solución (Rodríguez, 2012).

#### 1.4.2 Solventes eutécticos profundos

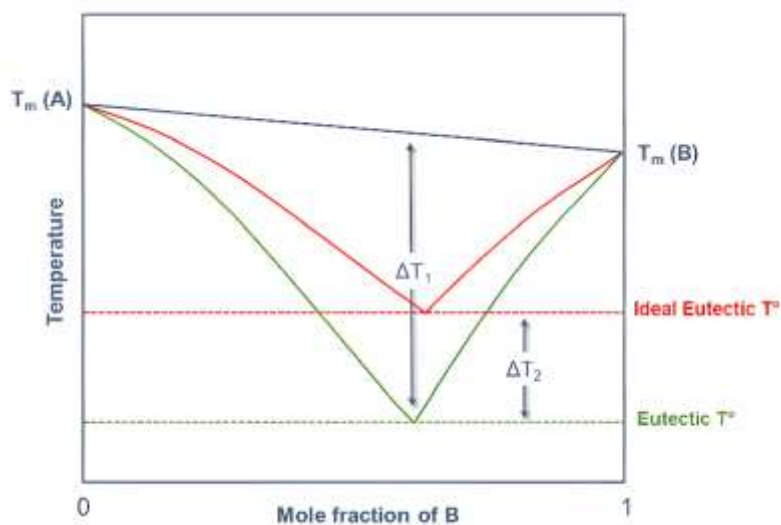
Los solventes eutécticos profundos (DES) se encuentran en la categoría de los “green solvents”, debido a que son de fácil acceso, costos bajos, rápida síntesis, biodegradables y tienden a ser menos tóxicos (César y Palacio, 2021). Los DES, pertenecientes a los líquidos iónicos, son una mezcla entre 2 precursores en la que estos compuestos se unen a través de puentes de hidrógeno, uno de ellos funciona como un proveedor de enlaces de hidrógeno (HBD), mientras que el otro desempeña el papel de receptor de estos (HBA) como se ilustra en la Figura 1.2 (El Achkar et al., 2021).



**Figura 1.2.** Puentes de hidrógeno formados en las mezclas eutécticas con cloruro de colina (ChCl) como aceptor de enlaces de hidrógeno (Vidal, 2013).

Las interacciones intermoleculares entre los precursores permiten que la variación de entropía para la transformación de fase disminuya, lo que implica que el punto eutéctico de la mezcla sea inferior que, en una mezcla ideal, en la cual las interacciones no están presentes. De hecho, la temperatura de fusión del DES es la más baja a la cual se puede fundir el solvente, incluso menor que la de los precursores por separado (Smith et al.,

2014). Este fenómeno se puede describir mediante el diagrama de fase sólido-líquido de una mezcla binaria, como se visualiza en la Figura 1.3.



**Figura 1.3.** Diagrama de fase sólido-líquido de una mezcla eutéctica profunda (Smith et al., 2014).

El cloruro de colina (ChCl) es una variante de sal de amonio cuaternario que desempeña la función de aceptar hidrógeno y es muy utilizado para la síntesis de DES, debido a que corresponde a una sal económica, inocua y amigable con el medio ambiente (Zhang et al., 2020). Además, al ser versátil permite interactuar con diferentes donadores de hidrógeno como los ácidos carboxílicos, amidas o polioles. De hecho, el etilenglicol (1,2-etanodiol,  $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{OH}$ ) es el poliol más utilizado como donador de hidrógeno que al unirse con el ChCl, da lugar a la etalina (Aragón, 2022).

#### 1.4.2.1 Etalina

La etalina es uno de los DES más comunes, el cual se forma a partir del  $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{OH}$  y ChCl en relación molar de 2:1. Este solvente presenta una viscosidad baja, buenas características de solvatación y un punto de fusión bajo (Zhang et al., 2020). Las principales características de la etalina se observan en la Tabla 1.2.

**Tabla 1.2.** Características de la etalina.

Nombre	Etalina (HOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH)
Color	Incoloro
Apariencia	Viscosa
Densidad	1,12 g/cm <sup>3</sup>
Conductividad eléctrica	7,61 mS/cm
Punto de fusión	-66°C

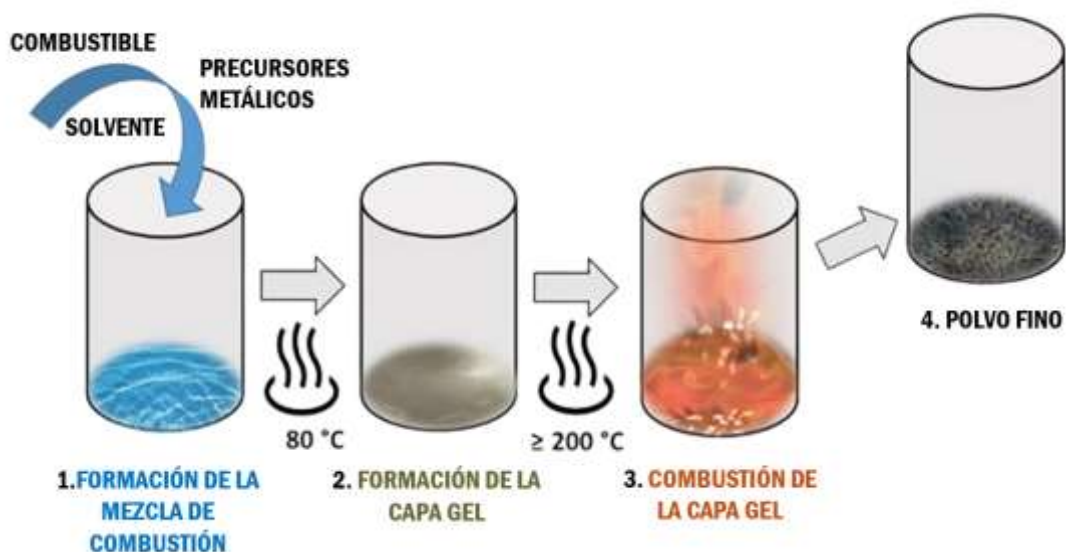
(Mihăilă et al., 2021)

Las etalina posee una amplia gama de aplicaciones en los procesos metalúrgicos, la electroquímica de metales, síntesis de nanomateriales, catálisis homogénea, entre otros (Kaur et al., 2019).

### **1.4.3 Síntesis por combustión en solución**

El método de combustión en solución es rápido, sencillo, económico y eficiente, el cual permite sintetizar óxidos metálicos, cerámicos y nanomateriales (Li et al., 2015). Para ello, se requiere de precursores metálicos del material de interés, que actúan como oxidantes y, por otro lado, un compuesto orgánico como urea, etalina, ácido cítrico y/o glicina, para ser utilizado como combustible en el proceso a temperaturas entre 300 a 800°C, sin requerir entradas adicionales de energía. Además, se necesita de un solvente, generalmente agua, que permita disolver tanto el oxidante como el combustible (Deganello y Tyagi, 2018). La reacción generada es de óxido-reducción y libera energía con la finalidad de producir un polvo fino cristalizado. Tanto el combustible como el oxidante, se unen en la solución, de manera que al ingresar al horno se deshidratan para formar una capa de gel, esta se combustiona y da lugar al producto (Carlos et al., 2020). Este método se visualiza en la Figura 1.4.





**Figura 1.4.** Método de síntesis por combustión en solución (Deganello y Tyagi, 2018).

## 2 METODOLOGÍA

El presente trabajo adopta una metodología de carácter cuantitativa para la síntesis de magnetita, a partir del método de combustión en solución con el uso del DES etalina, bajo diversas temperaturas y exceso de DES en relación etalina:precursor de hierro tal como se detalla en la Tabla 2.1.

**Tabla 2.1.** Ensayos realizados.

Ensayo	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Exceso de DES
N5	300	-
N4	400	
N6	500	
F1	300	50%
F2	400	
F3	500	

El trabajo fue de tipo experimental y se realizó en base a la preparación del DES y el método de síntesis de combustión en solución.

Los reactivos utilizados en la experimentación fueron:

- Cloruro de colina (ChCl) ( $\geq 98\%$ , Sigma Aldrich)

- Etilenglicol (EG) (99%, Mallinckrodt)
- Nitrato de hierro nonahidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) (98%, Sigma Aldrich)

## 2.1 Preparación del DES

La etalina se preparó con el uso de cloruro de colina (ChCl) y etilenglicol (EG) en relación molar de 1:2, respectivamente. En primer lugar, se secó el ChCl ( $\geq 98\%$ ) durante 45 min a  $70^\circ\text{C}$  en una estufa. Se procedió a pesar el ChCl en un matraz y en base a esta cantidad, se pesó el EG (99%) requerido en el mismo recipiente. Se realizaron 2 veces etalina para los diferentes ensayos para obtener suficiente volumen del DES, En primer lugar, se preparó etalina con 5,4633 g ChCl junto con 4,8572 g de EG, la cual se utilizó para los ensayos N4, N5, N6 y F1. Una vez terminada la etalina, se preparó nuevamente otro volumen del DES con 5,9679 g ChCl y 5,3058 g de EG, el cual se usó para los ensayos F2 y F3.

Finalmente, el matraz se ubicó en la plancha de calentamiento LabTech con una potencia de 5 para mantenerlo a baño maría durante 45 min aproximadamente, hasta disolver todos los componentes sólidos. Para ello, se tapó la parte superior del matraz con el fin de evitar contaminaciones y se realizó el mismo procedimiento para los 2 ensayos.

## 2.2 Síntesis de magnetita

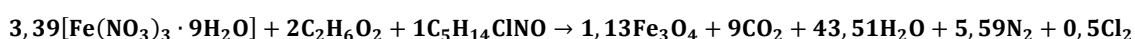
La magnetita se obtuvo al usar el método de síntesis de combustión en solución junto con la etalina como DES. El procedimiento se realizó para obtener 1 g de magnetita, sin embargo, para obtener la cantidad de muestra necesaria para los diferentes ensayos, se realizó en 2 crisoles y en cada uno poder obtener 1 g de magnetita. Por ello, se prepararon las muestras para obtener en total 2,25 g del óxido de hierro por las pérdidas que se presentaron en el proceso. En primer lugar, se pesó en una balanza analítica el nitrato de hierro nonahidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) en una caja Petri y posteriormente, se pesó la etalina en el mismo recipiente. Las cantidades pesadas de precursor como de DES dependieron del exceso de DES aplicado para la síntesis del óxido de hierro. Estos datos se presentan en la Tabla 2.2.

**Tabla 2.2.** Cantidades másicas para síntesis de 1 g de magnetita según exceso de DES.

Temperatura (°C)	Exceso DES (%)	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O (g)	Etalina (g)
300	-	7,1945	2,3009
400			
500			
300	50		3,4513
400			
500			

Una vez pesados el precursor metálico y el DES, se trasladaron a un mortero de ágata para triturar y mezclarlos durante 5 a 7 min, aproximadamente. A continuación, se pesaron en un crisol 4,2202 g de la mezcla sin exceso y 4,7315 g para la muestra con exceso de DES. Estas cantidades se pesaron con el objetivo de obtener 1 g de magnetita en cada crisol. Posteriormente, el crisol se llevó a la plancha de calentamiento a potencia 2 por menos de 3 min, hasta que toda la mezcla estuviera en estado líquido. Se tapó el crisol y se ubicó dentro de la mufla a 300°C y se dejó calcinar durante 1 h. Transcurrido el tiempo, se apagó la mufla y se dejó enfriar durante 2 h dentro de la mufla. Finalmente, se retiró el crisol de la mufla y se pesó el polvo obtenido en la balanza analítica. Se siguió el mismo procedimiento para todos los ensayos a diferentes condiciones de temperatura y exceso de DES.

La reacción propuesta para la síntesis por combustión en solución de magnetita con el uso del DES etalina, se visualiza a continuación:



**Ecuación 2.1.** Reacción propuesta de combustión en solución con etalina para la síntesis de magnetita.

## 2.3 Caracterización de la magnetita

### 2.3.1 Difracción de rayos X

La muestra se tamizó con la ayuda de una malla # 150 (105 um), se trituró con el mortero de ágata junto a una pequeña cantidad de alcohol hasta obtener un tamaño de 45 um. Se tomaron al menos 500 mg de muestra de cada ensayo y se ubicaron en un portaobjetos. Se ubicaron las muestras en el equipo AXSD8 Advance Model de la marca BRUKER para obtener las lecturas en un rango de 5 a 70° en 2θ.

La información obtenida de la muestra se analizó con ayuda del software EVA, que efectuó un análisis cualitativo con una base de minerales y corrigió el ruido que presentó la muestra para eliminar las interferencias presentes. El software EVA permitió comparar los picos de la muestra con la base de datos para identificar los compuestos presentes. Después, se usó el software TOPAS que presentó un análisis semi-cuantitativo para identificar el contenido de cada muestra.

### **2.3.2 Absorción atómica de hierro total (AA)**

En primer lugar, se prepararon las muestras mediante una disgregación ácida en microondas para todos los ensayos, excepto los 2 que se realizaron a 300°C, a estos se realizó una disgregación ácida abierta en vasos de teflón.

Para la disgregación ácida en microondas, se pesaron aproximadamente 30 mg de la muestra dentro de un reactor de teflón. Posteriormente, en la sorbona, se agregaron 5 mL de HCl y 3 mL de HNO<sub>3</sub> de grado analítico con la ayuda de una probeta. Se cerró el reactor con ayuda de llaves para evitar una despresurización de este. A continuación, se ubicó el reactor dentro del microondas a potencia 5 durante 30 min junto con 500 mL de agua en un vaso de precipitación para evitar el sobrecalentamiento de los reactores. El reactor se programó por 5 min en el microondas y se dejó enfriar durante 2 min, se replicó el mismo proceso hasta alcanzar los 30 min y completar la disgregación total de la muestra. Después, se sumergió el reactor dentro de un recipiente con hielo gel durante al menos 30 min. Transcurrido el tiempo, se abrió el reactor dentro de la sorbona y se aforó con agua destilada en un matraz de 100 mL. Se transvasó la solución dentro de un frasco, se señaló y se llevó a lectura de hierro total por absorción atómica.

La disgregación ácida abierta en vasos de teflón se realizó para las 2 muestras calcinadas a 300°C. Para ello, se ubicó una bandeja con un baño de arena sobre la plancha de calentamiento. Después, se pesaron aproximadamente 40 mg de muestra en el vaso de teflón y se añadieron 10 mL de agua destilada a través de las paredes del vaso. Posteriormente, se agregaron 10 mL de HCl y se ubicó el vaso en el baño de arena previamente calentado y se estableció una potencia de 7,5. Se dejó durante 45 min, aproximadamente, hasta que se evaporó la mayor cantidad de líquido de la muestra. Se retiró la muestra del baño de arena y se dejó enfriar por 2 min, se añadieron 10 mL de HNO<sub>3</sub> y 2 mL de ácido perclórico (HClO<sub>4</sub>) y, se ubicó nuevamente en el baño de arena. Se dejó la muestra en el baño hasta eliminar todos los vapores blancos de esta, y una vez que esto ocurrió, se agregaron 10 mL de HNO<sub>3</sub> y 2 mL de HF. A continuación, se dejó calentar la muestra durante 5 min en el baño de arena y se agitó constantemente hasta que no se

visualizó ninguna partícula suspendida. Finalmente, se dejó enfriar durante 3 min y se aforó con agua destilada en un matraz de 100 mL.

Todas las soluciones se traspasaron dentro de frascos, se señalaron y se llevaron a lecturas de hierro total por absorción atómica en un equipo Perkin Elmer AA 30 con lámpara de cátodo hueco y una solución estándar de hierro. Además, se preparó el blanco a partir de 5 mL de HCl y 3 mL de HNO<sub>3</sub>, el cual se aforó con agua destilada en un matraz de 100 mL, se pasó a un frasco y se identificó.

### **2.3.3 Microscopía electrónica de transmisión (MET)**

El análisis de MET fue realizado usando el equipo FEI Tecnai G2 Spirit Twin, el cual operó con un voltaje de 80 kV. Esta técnica se utilizó para conocer la morfología y tamaño de las muestras sintetizadas. Previo al análisis, las muestras fueron preparadas generando soluciones diluidas en el solvente etanol a través de ultrasonidos. Después, se extrajo una gota de la solución con una pipeta y se depositó sobre una rejilla de carbono. Una vez evaporado el etanol, se introdujo la rejilla en el microscopio para proceder con el análisis.

### **2.3.4 Fisisorción de nitrógeno (método BET)**

Se utilizó para el ensayo de fisisorción de nitrógeno el equipo NOVA 4200e. En primer lugar, la muestra en polvo se secó durante un lapso de 24 h en la estufa a 110°C con la finalidad de eliminar la humedad de esta. A continuación, se pesó la muestra y se ubicó en la celda dentro del equipo. Se desgasificó con presencia de nitrógeno (N<sub>2</sub>) a 130°C durante 8 a 12 h, aproximadamente. Después, se seleccionaron las condiciones adecuadas de operación tanto de temperatura como de presión según las características del material. Finalmente, se analizaron las muestras mediante el software que proporcionó el equipo. De esta manera, se generaron las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a una temperatura de 77 K con el objetivo de conocer el área superficial que presentaron las muestras.

## **3 RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

### **3.1 Resultados**

#### **3.1.1 Análisis mediante DRX**

El análisis por difracción de rayos X se ejecutó a las 6 muestras a diferentes temperaturas tanto estequiométricamente como en exceso de DES. La muestra se corrió desde 5 hasta 70° (2θ) a una temperatura de análisis de 25°C. Entonces, para identificar los planos cristalográficos, se tomaron de referencia los patrones estándar de difracción de rayos X

de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) y hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), los cuales se visualizan en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1.** Patrones estándar de difracción de rayos X de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) y hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

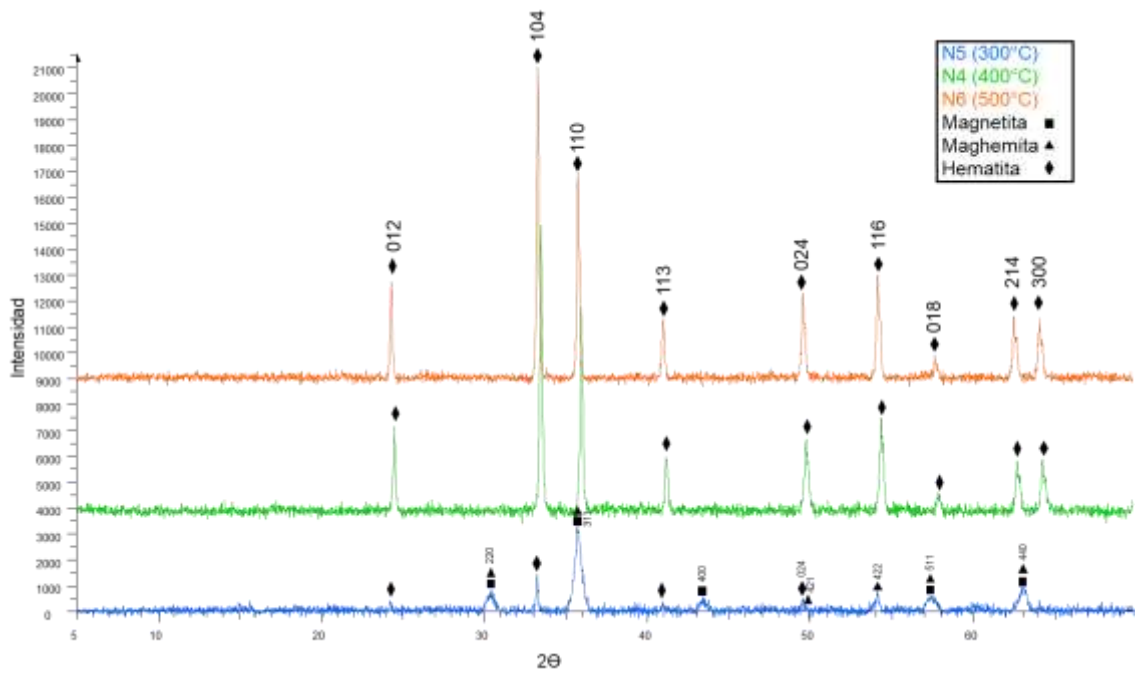
Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) <sup>1</sup>		Maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) <sup>2</sup>		Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) <sup>3</sup>	
2 $\theta$ (grados)	Plano	2 $\theta$ (grados)	Plano	2 $\theta$ (grados)	Plano
18,27	111	18,40	111	24,120	012
30,09	220	21,24	200	33,140	104
35,42	311	23,79	210	35,600	110
37,05	222	26,12	211	40,850	113
43,05	400	30,26	220	49,450	024
53,39	422	32,17	300	54,000	116
56,94	511	33,91	310	57,500	018
65,51	440	35,66	311	62,440	214
65,74	531	37,28	222	64,000	300
		38,78	320		
		43,32	400		
		53,78	422		
		57,32	511		
		59,62	520		
		60,74	521		
		62,98	440		
		65,13	530		

<sup>1</sup>(Swanson et al., 1967)

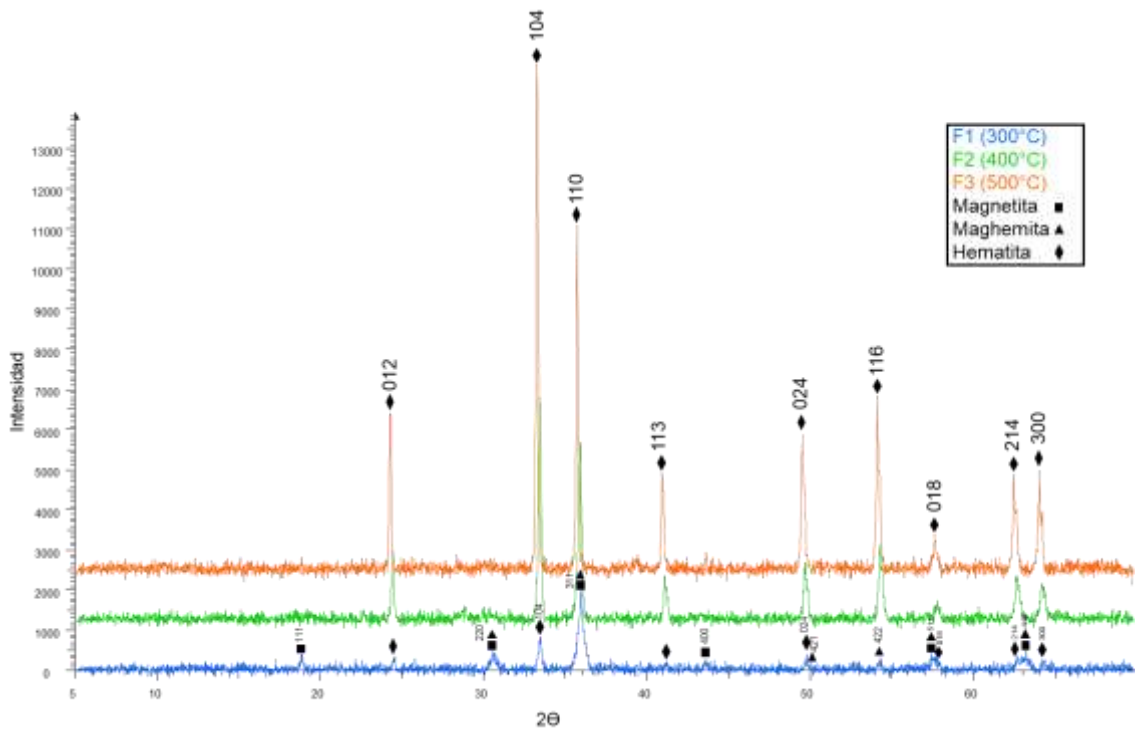
<sup>2</sup>(Schulz y Mccarthy, 1988)

<sup>3</sup>(Mualliful Ilmi et al., 2021)

A partir de estos patrones, se establecieron los planos pertenecientes a cada óxido de hierro como se evidencia en las Figuras 3.1 y 3.2, analizadas en relación estequiométrica y con 50% de exceso de etalina, respectivamente, a 300, 400 y 500°C.



**Figura 3.1.** Patrón de difracción de rayos X de las muestras N5, N4 y N6 a 300, 400 y 500°C, respectivamente, con relación estequiométrica DES y precursor de hierro.



**Figura 3.2.** Patrón de difracción de rayos X de las muestras F1, F2 y F3 a 300, 400 y 500°C, respectivamente, con 50% en exceso de DES etalina con relación al precursor de hierro.

Tanto en la Figura 3.1 como en la 3.2, se puede observar que para las muestras estequiométricas y en exceso de DES, a 400 y 500°C, presentaron todos los picos relacionados con los patrones de hematita que se observan en la Tabla 3.1. Por ende, mediante el método de combustión en solución con el uso de etalina como solvente, a temperaturas mayores a 400 °C, se da paso a la formación de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La hematita posee una estructura cristalográfica de tipo hexagonal y tiene únicamente cationes Fe<sup>3+</sup> que ocupan los sitios octaédricos (Justus et al., 2021).

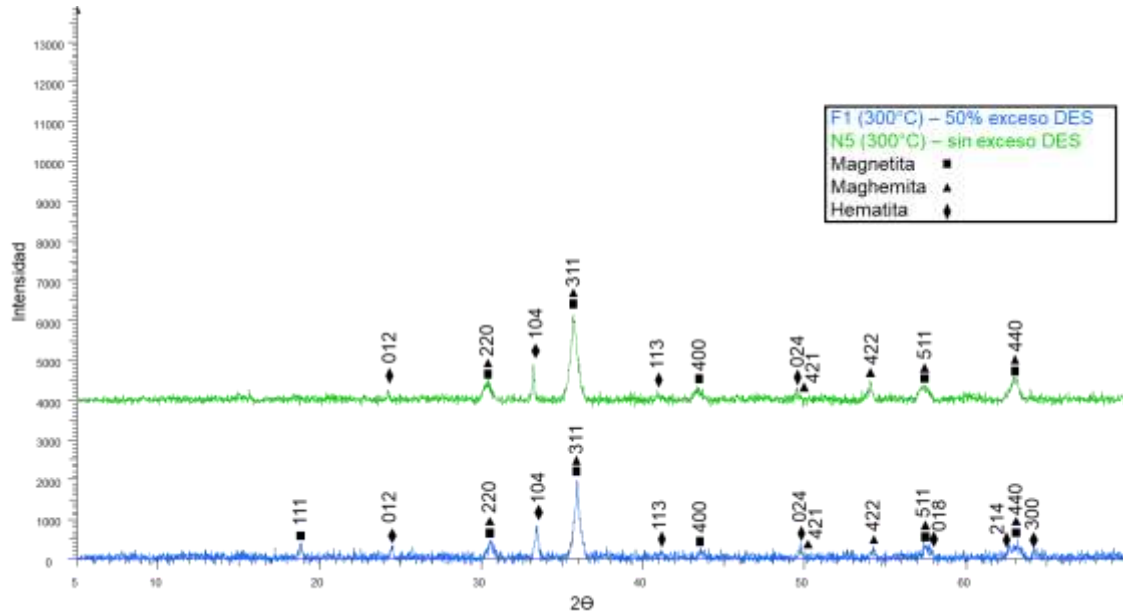
Por otro lado, las muestras a 300°C, estequiométricamente y en exceso de DES, presentaron picos con patrones de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, comparados con lo señalado en la Tabla 3.1. La estructura cristalina de la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> como de la  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es cúbica espinela inversa, por lo que comparten ciertos planos cristalográficos. Sin embargo, la  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> posee únicamente cationes Fe<sup>3+</sup> que se ubican en los sitios tetraédricos y octaédricos, lo que genera que su estructura sea defectuosa, es decir, posee espacios vacíos en la red cristalina (Rosales et al., 2021). Además, la  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta picos que la diferencian de la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y los más representativos son 23,79° (210) y 26,12° (211). No obstante, estos patrones no se evidencian en los difractogramas previamente presentados, por lo que pueden coexistir ambas fases de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en lugar de una sola fase de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Reyes et al., 2011). Al presentar ambos óxidos una red cristalina similar, la diferencia entre picos es compleja si el óxido no se encuentra completamente cristalizado.

La  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no se presentó como una fase pura, dado que no se presentan todos los picos característicos que esta posee, esto se debe a una baja cristalinidad del compuesto través de este método y con el uso del solvente etalina (Perera-Mercado et al., 2012). Esta baja cristalinidad es ocasionada por las redes cristalinas, debido a que estas poseen cierta distancia entre los átomos que las componen y al disminuir permite que se posicionen los cationes Fe<sup>3+</sup>. Es decir, los cationes Fe<sup>2+</sup> tienen un radio iónico mayor (0,76 Å) a los iones Fe<sup>3+</sup> (0,64 Å), por ende, los espacios entre los iones de hierro y oxígeno son mayores, lo que implica que al generarse la transformación de Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup>, los espacios entre átomos disminuyan y ocasionen que los patrones 2 $\theta$  (planos cristalográficos), se desplacen hacia la derecha (Cuenca et al., 2016).

La transformación de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conlleva a una disminución de los cationes de hierro (II) por cada celda unitaria compuesta por 32 aniones de oxígeno, en la que los cationes de hierro (II y III) pasan de 24 en la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a 21 1/3 (hierro II) en la  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por ello, se genera el desplazamiento hacia la superficie de la muestra y se producen los espacios vacíos en la red cristalina (Cornell y Schwertmann, 2003).



De las muestras procesadas a 300°C, tanto estequiométrica (N5) como con 50% en exceso de DES (F1), se obtuvieron los 3 óxidos ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) como se mencionó anteriormente. Esto se ilustra con más claridad en la Figura 3.3, en la cual se presentan algunos de los planos característicos de los 3 compuestos.



**Figura 3.3.** Patrón de difracción de rayos X de las muestras a 300°C, N5 y F1 de forma estequiométrica y con 50% exceso de DES, respectivamente.

Como se observa, tanto la  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  como la  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  comparten planos cristalográficos (hkl), por lo que resulta difícil identificar por separado cada fase. Además, los picos presentan desplazamientos en  $2\theta$  hacia la derecha, como consecuencia de que los átomos de  $\text{Fe}^{2+}$  se oxidan y dejan espacios desocupados en la red cristalina de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , específicamente, en los sitios octaédricos que este ion ocupaba (Yadav et al., 2020).

A partir del software TOPAS del equipo de difracción de rayos X, se llevó a cabo un análisis cuantitativo que permitió conocer los porcentajes obtenidos de cada compuesto en las diferentes muestras cuyos resultados se visualizan en la Tabla 3.2.

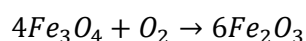
**Tabla 3.2.** Contenido de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) y hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) en las muestras sintetizadas.

Temperatura (°C)	Exceso DES (%)	Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (%)	Maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) (%)	Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) (%)
300	-	34	20	46
400		0	0	100
500		0	0	100
300	50	30	15	55
400		0	0	100
500		0	0	100

Tal como en los difractogramas, las muestras a 400 y 500°C presentaron un contenido del 99 al 100% de hematita, tanto para la relación estequiométrica como con 50% de exceso de DES en relación con el precursor de nitrato.

La superficie de la magnetita sintetizada se puede oxidar a maghemita y hematita al estar en un ambiente oxidante a temperatura ambiente. Esto se debe a que, presenta una reactividad elevada por su alta proporción entre la superficie-volumen y, a su vez, posee inestabilidad química que ocasiona oxidación del  $\text{Fe}^{2+}$  al  $\text{Fe}^{3+}$  (Trujillo, 2013). Este fenómeno produce que la muestra absorba oxígeno, aumente su masa y disminuya su densidad, no obstante, su área superficial no varía (Murad y Schwertmann, 1993).

El método de combustión de solución en la mufla pudo ser un factor que generó la oxidación de la  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , dado que, al sintetizarse el compuesto en un ambiente oxidante, dio paso al ingreso de aire, lo que ocasionó el aumento de los átomos de oxígeno y, a su vez, la reacción de oxidación del hierro (II) a hierro (III), como se indica en la siguiente reacción (Lanoş et al., 2012):



**Ecuación 3.1.** Reacción de oxidación de magnetita (Lanoş et al., 2012).

Esta reacción es de tipo topotáctica en la que la estructura cristalina de la muestra posee cationes y aniones, los cuales se reordenan para producir una nueva estructura cristalina, sin afectar significativamente la disposición espacial general que esta posee (Feitknecht y Lehmann, 1959).

La velocidad de reacción para la oxidación está relacionada con la temperatura. De hecho, a una temperatura inferior de 300 °C se disminuye la cinética de la reacción, es decir, se puede producir un equilibrio inestable en la estructura que da paso a la formación de  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Mientras que, a temperaturas mayores a 300°C, la maghemita se transforma con mayor facilidad hacia un estado más estable que produce la  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Z. Li et al., 2019). Por ello, se evidencia que, en las muestras sintetizadas a temperaturas mayores a 300°C, la hematita se forma con gran facilidad, además de estar en un ambiente con presencia de oxígeno que promueve la oxidación del  $\text{Fe}^{2+}$  como se mencionó anteriormente.

Por otra parte, en la Tabla 3.2, se visualiza que el contenido de magnetita y maghemita es aproximado entre sí para las muestras estequiométrica (N5) y en exceso de etalina (F1) a 300 °C. Esto puede ser ocasionado debido a que, el software TOPAS presenta una base de datos que permite reconocer cuantitativa y cualitativamente los componentes de la muestra y al tener la presencia de estos óxidos de hierro, los cuales presentan patrones de difracción similares, resulta difícil identificar y obtener un contenido preciso de los compuestos basado en los planos indexados en el programa (Yadav et al., 2020). Por ello, se puede presentar una variación entre los porcentajes obtenidos en cada muestra. Es así como, si se desea obtener un resultado más preciso, se puede realizar mediante análisis más específicos como la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). En efecto, mediante el análisis de DRX, se puede mencionar que ambas muestras a 300°C presentaron contenidos aproximados entre sí de los 3 óxidos de hierro, sin embargo, la muestra al 50% de exceso de etalina presentó el plano 111 de la magnetita, mientras que estequiométricamente no se visualizó dicho plano, lo que podría deberse a una cristalización más efectiva en exceso.

Por otro lado, para ambas muestras a 300°C, se evidencian picos anchos en el difractograma de rayos X, lo cual implica que el material obtenido posee tamaños pequeños de cristal y en consecuencia, una falta de orientación cristalina o irregular. Mientras que, para todas las muestras a 400 y 500°C, los picos fueron agudos y bien definidos, lo que evidencia una estructura definida, ordenada, periódica y regular a lo largo de las muestras (Calle et al., 2015).

### **3.1.2 Análisis mediante AA de hierro total**

La técnica de análisis por absorción atómica permitió establecer la cantidad de hierro (Fe) en las muestras analizadas con la lectura del blanco, el cual presentó una concentración de 0,36 mg/L. Las concentraciones, contenido y porcentaje de error de Fe en las diferentes muestras se observan en la Tabla 3.3.

**Tabla 3.3.** Concentración y contenido de Fe de las muestras analizadas.

Temperatura (°C)	Exceso DES (%)	Concentración de Fe (mg/L)	% Fe	% Error
300	-	5,91	71,12	-
400		5,11	69,90	0,16
500		4,45	69,64	0,53
300	50	5,02	68,67	-
400		4,11	68,15	2,65
500		4,16	68,75	1,79

El porcentaje de Fe varió entre 68,15 a 71,12%, de lo cual el mayor porcentaje se presentó en la muestra que se dio a 300°C y en proporción estequiométrica entre el DES etalina y el precursor de nitrato. Mientras que, el menor porcentaje de hierro se presentó en la muestra que se sintetizó a 400°C con 50% de exceso de DES etalina en relación con el nitrato de hierro. Como se visualiza en la Tabla 3.3, se determinó el porcentaje de error para las muestras a 400 y 500°C, debido a que estas presentaron hematita y, por ende, se compararon el valor experimental con el teórico a partir del peso molecular de  $Fe_2O_3$ .

Según Simonson, 2011, la hematita tiene una composición del 70% de Fe, por lo que se puede corroborar el resultado presentado por el análisis de absorción atómica, dado que las muestras presentaron contenidos similares. Mientras que, las muestras a 300°C presentaron contenidos de hierro de magnetita, maghemita y hematita. Por ello, se realizó una comparación del hierro obtenido a través de la técnica de difracción de rayos X, el cual se determinó a partir del contenido de magnetita, maghemita y hematita dado por el software TOPAS y mediante los pesos moleculares de cada óxido, estos cálculos se pueden evidenciar en el Anexo III. Para la muestra N5 (a 300°C y estequiométrica) se obtuvo por DRX un 70,85% de Fe, mientras que para la muestra F1 (a 300°C y 50% exceso DES etalina) se obtuvo un 70,75%. Al comparar con los datos que se presentan en la Tabla 3.3., se puede mencionar que los porcentajes son aproximados entre sí.

Los errores presentados pudieron ser ocasionados por distintas razones entre las cuales están: los errores aleatorios y sistemáticos. Por un lado, los errores aleatorios se pueden generar debido a las condiciones del entorno, la exactitud en los instrumentos para medir o la variabilidad en los datos. Para prevenir este tipo de error, se pueden realizar múltiples mediciones y obtener un promedio, además, mejorar la precisión de los instrumentos usados. Mientras que, los errores sistemáticos surgen a causa de calibraciones erróneas,

incorrecta medición del blanco o sesgos en la recolección de datos. Para ello, se deben implementar correcciones específicas con el fin de reducir el impacto en los resultados (Garrido, 2011).

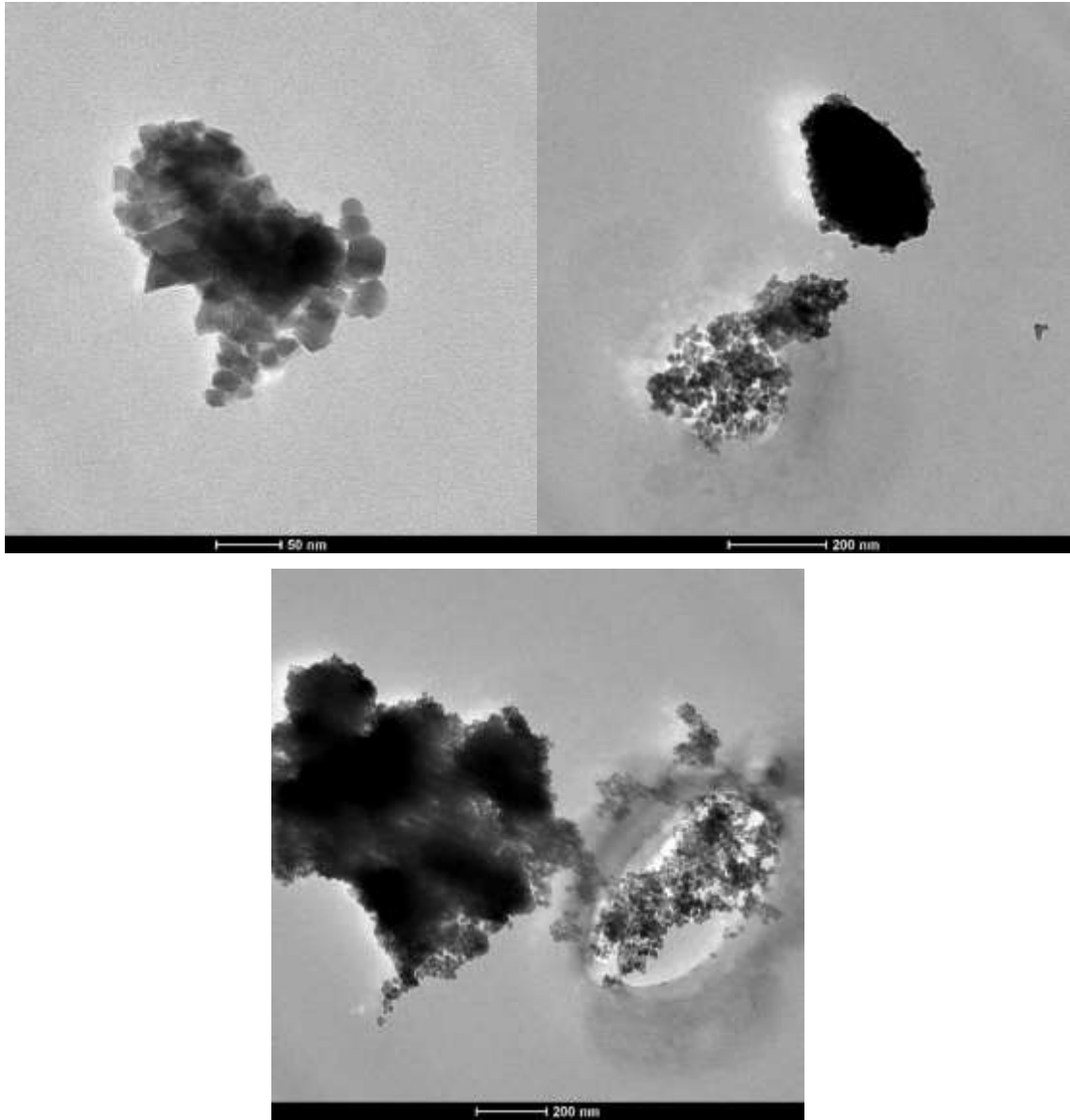
Las muestras a 300°C, estequiométrica y en exceso (N5 y F1), presentaron los resultados más efectivos de la síntesis de combustión en solución, como se menciona anteriormente, por lo que se realizaron los análisis de MET y BET para estos ensayos.

### **3.1.3 Análisis mediante MET**

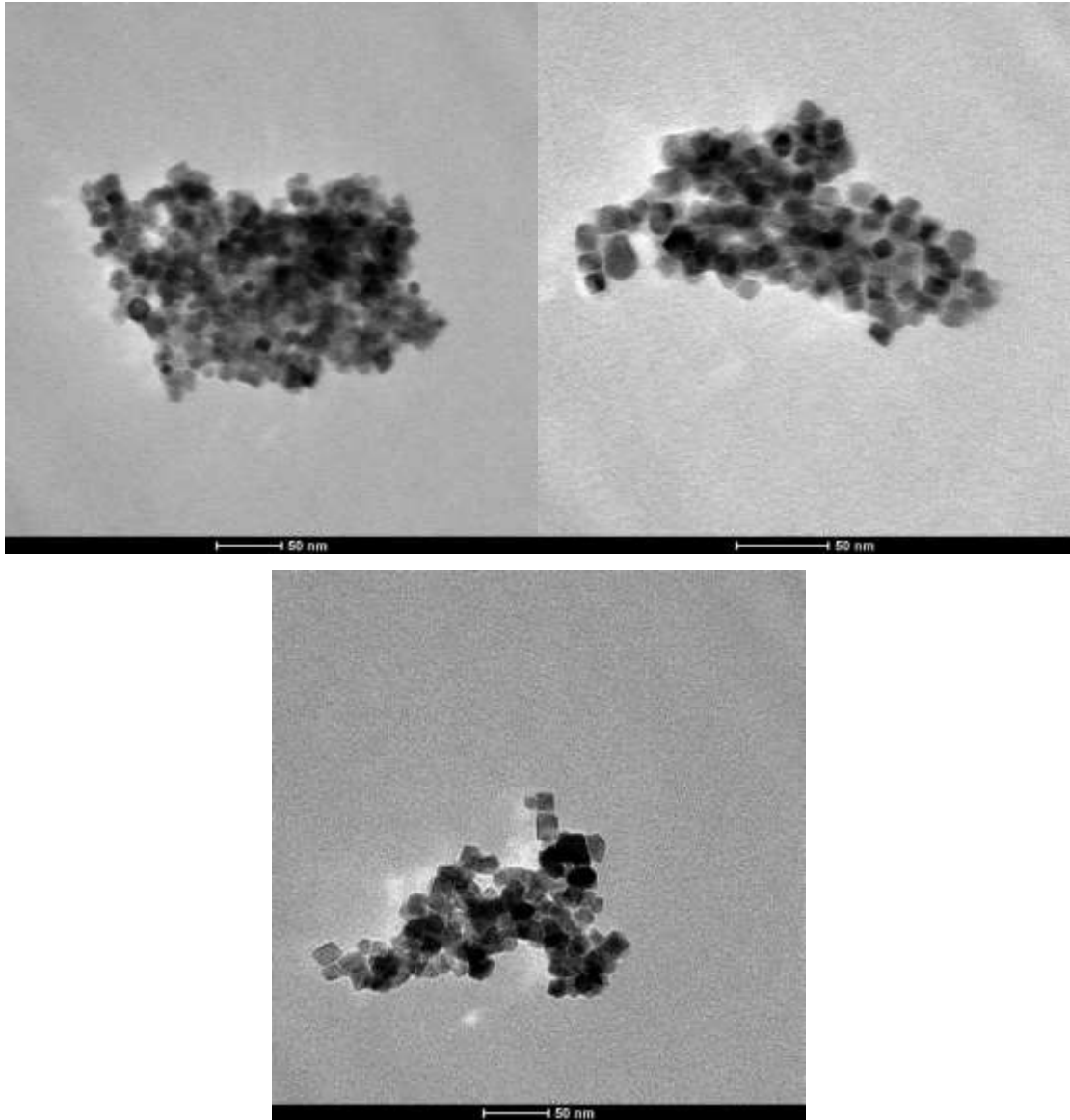
Los análisis a través de la técnica MET se realizaron con la finalidad de conocer la cristalinidad, morfología, dispersión y tamaño de partícula de las muestras sintetizadas. Las Figuras 3.4 y 3.5 presentan los resultados obtenidos de las muestras N5 (300°C y estequiométrica) y F1 (300°C y 50% exceso de DES etalina), respectivamente.

Se puede visualizar que para ambas muestras existen partículas con formas cuasi esféricas y caras planas que dan paso a polígonos entre ellos el hexágono. Según el estudio realizado por Mohammadi et al., 2021, las nanopartículas de magnetita y maghemita poseen generalmente una forma esférica, por ello, al ser una mezcla de fases, se presentan formas irregulares que pueden representar a la hematita. Además, los tamaños de las partículas fueron variables, lo que se pudo generar a causa de la transformación de fases de espinela inversa (magnetita) a espinela inversa defectuosa (maghemita) y, por el traslado de los iones hacia la superficie (Schwaminger et al., 2017).

La síntesis mediante el método de combustión en solución de la magnetita dio paso a la formación de aglomerados como se evidencia en el análisis realizado por MET. Este fenómeno pudo ocurrir debido a las propiedades magnéticas que presentan la  $Fe_2O_3$  y  $\gamma$ - $Fe_2O_3$ , las cuales ocasionan que las nanopartículas interactúen y formen conglomerados. Como consecuencia de las aglomeraciones, las nanopartículas disminuyen su área superficial y, con ello, los sitios activos son limitados, así como sus aplicaciones también (Garzón-Cucaita y Carriazo, 2022).



**Figura 3.4.** Análisis por MET para muestra sintetizada a 300°C y relación estequiométrica DES etalina y precursor de hierro.



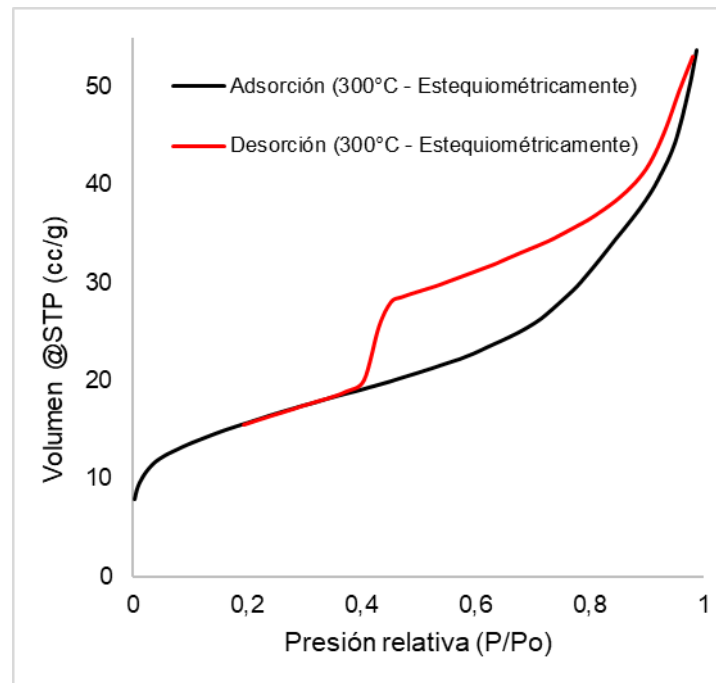
**Figura 3.5.** Análisis por MET para muestra sintetizada a 300°C y 50 % en exceso de DES etalina con relación al precursor de hierro.

Las muestras sintetizadas presentaron un tamaño de partícula menor a 50 nm, por ende, son consideradas nanopartículas al tener tamaños entre 1 a 100 nm (Alvear et al., 2017). Por ello, se corrobora los resultados presentados mediante el análisis de DRX, en el que se discute que las muestras se oxidan, pues al ser una nanopartícula su sensibilidad a oxidarse aumenta (Trujillo, 2013). Esta consecuencia se presenta por la proporción elevada de superficie-volumen y, a su vez, por no tener un recubrimiento que impida la interacción directa de las partículas con el aire (López, 2018). De hecho, las nanopartículas poseen espacios pequeños entre los átomos o moléculas y esto, ocasiona que las reacciones ocurran con rapidez y se produzca la oxidación.

Las partículas que presentan tamaños inferiores a 300 nm forman una fase mixta entre la  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . No obstante, si la temperatura aumenta a más de  $500^\circ\text{C}$ , se genera una sola fase de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Por otro lado, si los tamaños de las partículas son superiores a 300 nm, los núcleos de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se generan aun en temperaturas bajas sin dar paso a la  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Cornell y Schwertmann, 2003).

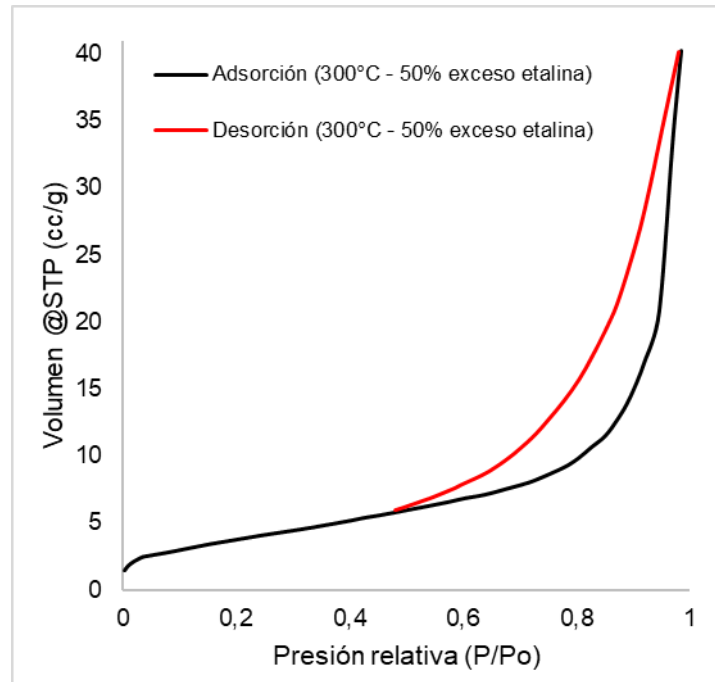
### 3.1.4 Análisis mediante fisisorción de nitrógeno (Método BET)

La técnica de fisisorción de nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) permitió conocer las isothermas de adsorción y desorción junto con el área superficial de las muestras analizadas. En las Figuras 3.6 y 3.7, se visualizan las isothermas obtenidas para las muestras N5 ( $300^\circ\text{C}$ , estequiométrica) y F1 ( $300^\circ\text{C}$ , exceso etalina), respectivamente.



**Figura 3.6.** Isotherma de adsorción-desorción de la muestra N5 a  $300^\circ\text{C}$  y relación estequiométrica entre precursor y etalina.





**Figura 3.6.** Isotherma de adsorción-desorción de la muestra F1 a 300°C y 50% de exceso de etalina.

Las isothermas observadas son de tipo II y IV según la clasificación presentada por IUPAC (Picasso et al., 2012). La isoterma tipo II se genera en materiales que no presentan porosidad o son macroporosos (>50 nm), por ello el volumen de gas adsorbido aumenta de manera lineal con la presión relativa y de manera rápida al acercarse a la unidad de  $P_o/P$ . Mientras que, la isoterma tipo IV se produce en compuestos mesoporosos, en un comienzo se genera una monocapa y pasa a una multicapa a una relación de presiones mayor. Además, este tipo de isothermas cuenta con histéresis, por lo que, la curva de adsorción difiere a la de desorción. (Obregón, 2012). En ambas muestras, se observa una curva de histéresis que se produce por las aglomeraciones que presentan los óxidos (Cabrera Salazar, 2017). Estas curvas están clasificadas como tipo H3, las cuales se evidencian en compuestos con partículas agrupadas y presentan poros con una estructura similar a láminas (Obregón, 2012).

En lo que respecta a los óxidos de hierro que no son porosos o que tienen macroporos, la histéresis podría ser el resultado de su estructura cristalina, las interacciones magnéticas entre los momentos atómicos, un ciclo de magnetización en el que el magnetismo del material se mantiene incluso al retirar el campo magnético aplicado (Supattarasakda et al., 2013). Adicionalmente, la histéresis se evidencia en la formación de 2 tipos de isothermas (II y IV), lo que puede ser ocasionado a causa de los espacios intergranulares (áreas en las que los granos cristalinos se unen entre sí). La orientación y distribución de los granos

cristalinos que conforman el material, tienen la capacidad de generar e influir en la forma y tamaño de la histéresis. De hecho, los límites intergranulares pueden afectar a la difusión del gas en la nanopartícula, lo que ocasiona una dificultad para el movimiento de las moléculas hacia los sitios de adsorción disponibles (Cabrera et al., 2014).

Por otra parte, las áreas superficiales obtenidas mediante BET fueron 48,13 y 13,67 m<sup>2</sup>/g para N5 (300°C, estequiométrica) y F1 (300°C, 50% exceso de etalina), respectivamente. Según Legodi y de Waal, 2007, la magnetita, maghemita y hematita presentan áreas superficiales de 75, 20 y 6,2 m<sup>2</sup>/g, respectivamente. Por ello, el área de la muestra N5 se encuentra entre los valores de los 3 óxidos, mientras que, la F1 presenta un área aproximada a la de maghemita. No obstante, el valor de las áreas no es un criterio suficiente para indicar que el proceso seguido para la muestra N5 permitió una síntesis de magnetita más eficiente.

El tamaño de partícula de un material disminuye si el área superficial aumenta, por ello, la muestra a 300°C y estequiométrica podría presentar un tamaño de partícula menor que la muestra en exceso (Liu et al., 2014). A partir de esto, se podría mencionar que la muestra estequiométrica fue más sensible a la oxidación. Sin embargo, no es un criterio suficiente para afirmar que la muestra en exceso presentó un mejor proceso de síntesis de magnetita, dado que, al comparar con el análisis mediante DRX, la muestra en exceso fue la que menor porcentaje de magnetita obtuvo.

### **3.2 Conclusiones**

La síntesis a 300°C fue más eficiente, dado que el contenido de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> fue de 34 y 30% en las muestras estequiométrica y en exceso, respectivamente. Mientras que, a 400 y 500°C se obtuvo 100% α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En tanto que, a 300°C y 50% de exceso de etalina con respecto al precursor, se presentó un contenido aproximado de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con respecto a la síntesis estequiométrica.

Mediante el análisis de AA, se obtuvieron contenidos de Fe de hematita similar a lo indicado por bibliografía que fue de 70% para las muestras a 400 y 500°C. Al comparar con bibliografía, se alcanzaron porcentajes de error de hasta 3%. Con respecto a las muestras a 300°C, se compararon los contenidos de Fe con los obtenidos mediante DRX, los cuales resultaron ser aproximados entre sí.

En relación con el análisis mediante MET, se presentaron tamaños de partículas menores a 50 nm para N5 (300°C y estequiométrica) y F1 (300°C y 50% exceso etalina), lo que

implica que se trataron de nanopartículas. La morfología de las muestras fue cuasi esférica y con formas poligonales como hexágonos y cubos.

Las áreas superficiales obtenidas mediante BET en las muestras a 300°C fueron de 48,13 y 13,67 m<sup>2</sup>/g estequiométrica y en exceso, respectivamente. Lo que podría implicar que, la muestra estequiométrica presentó un tamaño de partícula menor que la que se sintetizó en exceso. Adicionalmente, ambos materiales desplegaron isothermas de adsorción-desorción de tipo II y IV con histéresis H3.

### 3.3 Recomendaciones

- Realizar un recubrimiento a las muestras, de manera que se evite la oxidación de estas al estar en contacto directo con el aire.
- Trabajar en un ambiente inerte o sin oxígeno con el fin de que el compuesto no reaccione y permita la formación de óxidos no deseados como la maghemita y hematita,
- Realizar un análisis más específico mediante una técnica que permita conocer el contenido de los cationes Fe<sup>3+</sup> y Fe<sup>2+</sup>, con el fin de conocer con mayor precisión, el contenido presente de magnetita en cada muestra.
- Realizar otros estudios en diferentes porcentajes de exceso de etalina a 300°C con las recomendaciones antes mencionadas, para poder identificar cómo afecta esto en la síntesis de magnetita.
- Realizar ensayos por duplicado en el análisis de AA para reducir el porcentaje de discrepancia en comparación con los datos bibliográficos.

## 4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alvear, D., Galeas, S., Guerrero, V., y Debut, A. (2017). Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Magnetita. *Revista Politécnica*, 39(2).  
[https://revistapolitecnica.epn.edu.ec/ojs2/index.php/revista\\_politecnica2/article/view/545](https://revistapolitecnica.epn.edu.ec/ojs2/index.php/revista_politecnica2/article/view/545)

Aragón, C. (2022). *EVALUACIÓN DE LA APLICACIÓN DE DISOLVENTES EUTÉCTICOS PROFUNDOS BASADOS EN CLORURO DE COLINA PARA LA LIXIVIACIÓN DE METALES (Cu, Pb, Fe y Zn) PROVENIENTES DE UN CONCENTRADO POLIMETÁLICO*. (Tesis de maestría). Escuela Politécnica Nacional, Ecuador.

- Recuperado de <https://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/23504/1/CD%2012904.pdf>
- Cabrera, J., López, A., Vílchez, R., Alarcón, H., y Rodríguez, J. (2014). NANOESTRUCTURAS MESOPOROSAS 1D DE TiO<sub>2</sub> OBTENIDAS 2 POR EL MÉTODO HIDROTERMAL 1, 2 1 1 1. *Revista de La Sociedad Química Del Perú*, 80(4), 262–269. Recuperado de [http://www.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci\\_arttextpid=S1810-634X2014000400005yIng=esytlng=es](http://www.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci_arttextpid=S1810-634X2014000400005yIng=esytlng=es).
- Cabrera-Salazar, J. (2017). *Síntesis de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetita) y su recubrimiento usando carbonización de glucosa mediante un proceso solvotérmico* (Tesis de grado). Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnología, A.C., México. Recuperado de <https://ipicyt.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1010/1611/1/TMIPICYTC3S52017.pdf>
- Calle, R. M., De, L., Santos, L., Bustamante, A., Angulo, J., y Barnes, C. H. W. (2015). Cristalización y morfología superficial de películas delgadas de Ag/SiO<sub>2</sub> tratadas térmicamente. *Revista de Investigación de Física*, 18, 1–9. Recuperado de <https://doi.org/https://doi.org/10.15381/rif.v18i2.11580>
- Carlos, E., Martins, R., Fortunato, E., y Branquinho, R. (2020). Solution Combustion Synthesis: Towards a Sustainable Approach for Metal Oxides. *Chemistry - A European Journal*, 26(42), 9099–9125. Recuperado de <https://doi.org/10.1002/chem.202000678>
- César, P., y Palacio, T. (2021). *Síntesis, propiedades, caracterización y aplicaciones químicas de novedosos disolventes eutécticos profundos: DES (Deep Eutectic Solvents)*. (Tesis de grado). Universitat de Lleida, España. Recuperado de <http://hdl.handle.net/10803/673075>
- Choi, Y. H., Spronsen, J., Dai, Y., Verberne, M., Hollmann, F., Arends, I. W. C. E., Witkamp, G.-J., y Verpoorte, R. (2011). Are Natural Deep Eutectic Solvents the Missing Link in Understanding Cellular Metabolism and Physiology? *Plant Physiology*, 156(4), 1701–1705. Recuperado de <https://doi.org/10.1104/pp.111.178426>
- Cornell, R., y Schwertmann, U. (2003). *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses* (2ª Ed.). Wiley-VCH Verlag GmbH y Co. KGaA, Weiheim. Recuperado de <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/3527602097>

- Cuenca, J. A., Bugler, K., Taylor, S., Morgan, D., Williams, P., Bauer, J., y Porch, A. (2016). Study of the magnetite to maghemite transition using microwave permittivity and permeability measurements. *Journal of Physics Condensed Matter*, 28(10). Recuperado de <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/10/106002>
- Deganello, F., y Tyagi, A. K. (2018). Solution combustion synthesis, energy, and environment: Best parameters for better materials. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 64(2), 23–61. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2018.03.001>
- El Achkar, T., Greige-Gerges, H., y Fourmentin, S. (2021). Basics and properties of deep eutectic solvents: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19(4), 3397–3408. Recuperado de <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01225-8>
- Fairweather, A., Roberts, F. F., y Welch, A. J. E. (1952). Ferrites. *Rep. Prog. Phys*, 15, 142. Recuperado de <http://iopscience.iop.org/0034-4885/15/1/306>
- Feitknecht, W., y Lehmann, H. W. (1959). Über die Oxydation von Magnetit zu  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Vorläufige Mitteilung. *Helvetica Chimica Acta*, 42(6), 2035–2039. Recuperado de <https://doi.org/10.1002/hlca.19590420634>
- Garrido, M. (2011). *VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE COBRE Y NÍQUEL POR ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN VISIBLE Y DE MERCURIO Y ARSÉNICO 3+ POR VOLTAMETRÍA, EN MUESTRAS DE AGUAS CLARAS Y RESIDUALES*". (Tesis de grado), Escuela Politécnica Nacional, Ecuador. Recuperado de <https://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/4247/1/CD-3895.pdf>
- Garzón-Cucaita, V., y Carriazo, J. G. (2022). Óxidos de hierro como catalizadores de procesos tipo Fenton con potencial aplicación en tecnologías de remoción de contaminantes. *TecnoLógicas*, 25(55). Recuperado de <https://doi.org/10.22430/22565337.2393>
- Forero, Á., Ardilla, M., Díaz, S. (2008). *Caracterización y beneficio de un mineral de magnetita para lavado de carbones en medios densos*. *PROSPECTIVA*, 6(1), 18–22. Recuperado de <https://www.redalyc.org/pdf/4962/496250973004.pdf>
- Huaman, A., Lazo, A., Eyzaguirre, C., Morales, M., y Loro, H. (2014). Síntesis por el método de combustión en solución y caracterización del YCrO<sub>3</sub>. *Revista de La Facultad de Ciencias de La UNI-REVCUNI*, 17(1), 17–21. Recuperado de <https://www.revistas.uni.edu.pe/index.php/revciuni/article/view/950>

- Ianoș, R., Tăculescu, A., Păcurariu, C., y Lazău, I. (2012). Solution combustion synthesis and characterization of magnetite, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, nanopowders. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(7), 2236–2240. Recuperado de <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05159.x>
- Jadhav, V. V., Shirsat, S. D., Tumberphale, U. B., y Mane, R. S. (2020). Properties of ferrites. In *Spinel Ferrite Nanostructures for Energy Storage Devices*, 35–50. Elsevier. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819237-5.00003-1>
- Justus, J. S., Dharma Roy, S. D., Saravanakumar, K., y Ezhil Raj, A. M. (2021). Judging phase purity of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles through structural and magnetic studies. *Materials Research Express*, 8(5), 1-15. Recuperado de <https://doi.org/10.1088/2053-1591/abff09>
- Kaur, S., Malik, A., y Kashyap, H. K. (2019). Anatomy of Microscopic Structure of Ethaline Deep Eutectic Solvent Decoded through Molecular Dynamics Simulations. *Journal of Physical Chemistry B*, 123(39), 8291–8299. Recuperado de <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06624>
- Kydralieva, K. A., Dzhardimalieva, G. I., Yurishcheva, A. A., y Jorobekova, S. J. (2016). Nanoparticles of Magnetite in Polymer Matrices: Synthesis and Properties. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 26(6), 1212–1230. Recuperado de <https://doi.org/10.1007/s10904-016-0436-1>
- Legodi, M. A., y de Waal, D. (2007). The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste. *Dyes and Pigments*, 74(1), 161–168. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.01.038>
- Li, F. T., Ran, J., Jaroniec, M., y Qiao, S. Z. (2015). Solution combustion synthesis of metal oxide nanomaterials for energy storage and conversion. *Nanoscale*, 7(42), 17590–17610. Recuperado de <https://doi.org/10.1039/c5nr05299h>
- Li, Z., Chanéac, C., Berger, G., Delaunay, S., Graff, A., y Lefèvre, G. (2019). Mechanism and kinetics of magnetite oxidation under hydrothermal conditions. *RSC Advances*, 9(58), 33633–33642. Recuperado de <https://doi.org/10.1039/c9ra03234g>
- Liu, H., Chen, T., y Frost, R. L. (2014). An overview of the role of goethite surfaces in the environment. *Chemosphere*, 103, 1–11. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.11.065>

- López, A. (2018). *SÍNTESIS Y FUNCIONALIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS*. (Tesis de grado). Universidad de Oviedo, España. Recuperado de [https://digibuo.uniovi.es/dspace/bitstream/handle/10651/47759/TFM\\_AymaraLopezMencia.pdf;jsessionid=7A451A983D86EE0899A9E35EFDDE163B?sequence=3](https://digibuo.uniovi.es/dspace/bitstream/handle/10651/47759/TFM_AymaraLopezMencia.pdf;jsessionid=7A451A983D86EE0899A9E35EFDDE163B?sequence=3)
- Mihăilă, E. G., Aruxandei, D. C., Doncea, S. M., Oancea, F., y Dincă, C. (2021). Deep eutectic solvents for co<sub>2</sub> capture in post-combustion processes. *Studia Universitatis Babeş-Bolyai Chemia*, 66(2), 233–246. Recuperado de <https://doi.org/10.24193/subbchem.2021.2.20>
- Mohammadi, H., Nekobahr, E., Akhtari, J., Saeedi, M., Akbari, J., y Fathi, F. (2021). Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles by co-precipitation method coated with biocompatible compounds and evaluation of in-vitro cytotoxicity. *Toxicology Reports*, 8, 331–336. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2021.01.012>
- Mualliful Ilmi, M., Nurdini, N., Maryanti, E., y Setiawan, P. (2021). X-ray Diffraction Peak Profile Analysis for Determination of Microstructural Properties of Hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). *Journal of Research and Development on Nanotechnology Article*, 1. Recuperado de <https://doi.org/10.5614/jrdn.2021.1.1.16667>
- Murad, E., y Schwertmann, U. (1993). Temporal Stability of a Fine-Grained Magnetite. *Clays and Clay Minerals*, 41(1), 111–113. Recuperado de <https://doi.org/10.1346/CCMN.1993.0410112>
- Noval, V., Ochoa, C., y Carriazo, J. (2017). Magnetita: Una estructura inorgánica con múltiples aplicaciones en catálisis heterogénea. *Revista Colombiana de Química*, 46, 42-59. Recuperado de <https://doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v46n1.62831>
- Obregón, D. (2012). *Estudio comparativo de la capacidad de adsorción de Cadmio utilizando carbones activados preparados a partir de semillas de aguaje y de aceituna*. (Tesis de grado). Pontificia Universidad Católica del Perú, Perú. Recuperado de <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.1.2075.6322>
- Perera-Mercado, Y., Saucedo-Salazar, E., Betancourt-Galindo, R., y Saucedo-Salazar, E. (2012). Morfología, estructura y propiedades magnéticas de esferas producidas por plasma de Ar-He. *Superficies y Vacío*, 25(2), 70–74. Recuperado de [https://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1665-35212012000200001](https://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1665-35212012000200001)

- Picasso, G., Vega, J., Uzuriaga, R., y Ruiz, G. P. (2012). PREPARACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA POR LOS MÉTODOS SOL-GEL Y PRECIPITACIÓN: ESTUDIO DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA Y ESTRUCTURA a\* a a SYNTHESIS OF NANOPARTICLES OF MAGNETITE BY SOL-GEL AND PRECIPITATION METHODS: STUDY OF CHEMICAL COMPOSITION AND STRUCTURE. *Rev Soc Quím Perú*, 78(3). Recuperado de [http://www.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci\\_arttextpid=S1810-634X2012000300003](http://www.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci_arttextpid=S1810-634X2012000300003)
- Prieto, F., Rivera, E., Méndez, M., y Gordillo, A. (2008). Caracterización de ferritas de níquel obtenidas mediante mecano-síntesis. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 28(2), 110–120. Recuperado de [http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0255-69522008000200005](http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0255-69522008000200005)
- Reyes, M., González, V., y Luna, J. (2011). Uso de carboximetilcelulosa como matriz polimérica en la síntesis de nuevos materiales híbridos. *Ciencia UANL*, 14(4), 459–465. Recuperado de <https://www.researchgate.net/publication/237034246>
- Rodríguez, A. (2012). “ESTUDIO DE LA SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA POR MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS” DOCTOR EN ELECTROQUÍMICA CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA. (Tesis de grado). Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C., México. Recuperado de <https://cideteq.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1021/91/1/Estudio%20de%20la%20s%C3%ADntesis%20y%20caracterizaci%C3%B3n%20de%20nanopart%C3%ADculas%20de%20magnetita%20por%20m%C3%A9todos%20electroqu%C3%ADmicos.pdf>
- Rosales, G., García, M., Rosales, B., Reyes, C., Ramos, G., y Boone, C. (2021). Formación de maghemita a partir de magnetita obtenida por coprecipitación química. *Revista Iberoamericana de Ciencias*, 8(1), 49–56. Recuperado de [www.reibci.org](http://www.reibci.org)
- Sánchez, J. (2019). *Formación y caracterización de disolventes eutécticos profundos: aplicación a la extracción de moléculas de interés*. (Tesis de grado). Universidad Politécnica de Madrid, España. Recuperado de <https://oa.upm.es/56070/>
- Schulz, D. L., y McCarthy, G. J. (1988). X-Ray Powder Data for an Industrial Maghemite. *Powder Diffraction*, 3(2), 104–105. Recuperado de <https://doi.org/10.1017/s088571560001335x>



- Schwaminger, S. P., Bauer, D., Fraga-García, P., Wagner, F. E., y Berensmeier, S. (2017). Oxidation of magnetite nanoparticles: impact on surface and crystal properties. *CrystEngComm*, 19(2), 246–255. Recuperado de <https://doi.org/10.1039/C6CE02421A>
- Simonson, B. M. (2011). Iron ore deposits associated with Precambrian iron formations. *Elements*, 7(2), 119–120. Recuperado de <https://doi.org/10.2113/gselements.7.2.119>
- Smith, E. L., Abbott, A. P., y Ryder, K. S. (2014). Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chemical Reviews*, 114(21), 11060–11082. Recuperado de <https://doi.org/10.1021/cr300162p>
- Sugimoto, M. (1999). *The Past, Present, and Future of Ferrites*. Recuperado de <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1551-2916.1999.tb20058.x>
- Supattarasakda, K., Petcharoen, K., Permpool, T., Sirivat, A., y Lerdwijitjarud, W. (2013). Control of hematite nanoparticle size and shape by the chemical precipitation method. *Powder Technology*, 249, 353–359. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.08.042>
- Swanson, H., McMurfie, H., Morris, M., y Evans, E. (1967). Standard X-ray Diffraction Powder Patterns. In *National Bureau of Standards Monograph* (5ª Ed.). Recuperado de <https://www.govinfo.gov/content/pkg/GOVPUB-C13-8be02c7db34ce2b1311cbc2037d26129/pdf/GOVPUB-C13-8be02c7db34ce2b1311cbc2037d26129.pdf>
- Trujillo, W. (2013). *Preparación y caracterización de nanopartículas de magnetita funcionalizados con ácido láurico, oleico y etilendiamino tetraacético para aplicaciones biomédicas y remediación ambiental*. (Tesis de grado). Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Perú. Recuperado de <https://cybertesis.unmsm.edu.pe/handle/20.500.12672/3390>
- Vedrtnam, A., Kalauni, K., Dubey, S., y Kumar, A. (2020). A comprehensive study on structure, properties, synthesis, and characterization of ferrites. In *AIMS Materials Science*, 7(6), 800–835. Recuperado de <https://doi.org/10.3934/matricsci.2020.6.800>
- Vidal, C. (2013). *Disolventes Eutécticos profundos (Des, Deep Eutectic Solvents): Nuevos disolventes biorenovables en catálisis homogénea mediada por metales de transición*. (Tesis de grado). Universidad de Oviedo, España. Recuperado de <https://digibuo.uniovi.es/dspace/handle/10651/18138>

- Yadav, B. Sen, Singh, R., Vishwakarma, A. K., y Kumar, N. (2020). Facile Synthesis of Substantially Magnetic Hollow Nanospheres of Maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) Originated from Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) via Solvothermal Method. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 33(7), 2199–2208. Recuperado de <https://doi.org/10.1007/s10948-020-05481-7>
- Zhang, Y., Poe, D., Heroux, L., Squire, H., Doherty, B. W., Long, Z., Dadmun, M., Gurkan, B., Tuckerman, M. E., y Maginn, E. J. (2020). Liquid Structure and Transport Properties of the Deep Eutectic Solvent Ethaline. *Journal of Physical Chemistry B*, 124(25), 5251–5264. Recuperado de <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c04058>

## 5 ANEXOS

### ANEXO I. Resultados de caracterización por DRX



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL  
DEPARTAMENTO DE METALURGIA EXTRACTIVA



#### Resultados Análisis de Difracción de Rayos X

Solicitante : Srta. Yeny Villa.  
No. Referencia : RM - 10639  
Fecha : 16 - 01 - 2024  
Muestras recibidas : Cuatro muestras sólidas denominadas:  
Muestra 1 : F - 1 (Código registrado según cliente).  
Muestra 2 : N - 5 (Código registrado según cliente).  
Muestra 3 : N - 4 (Código registrado según cliente).  
Muestra 4 : N - 6 (Código registrado según cliente).

La determinación de los compuestos con cristalización definida presentes en las muestras se realizó empleando el Difractómetro D8 ADVANCE y el programa Diffrac plus (EVA y TOPAS) para cualificación y semi-cuantificación. A continuación, se detallan los resultados obtenidos del análisis.

Mineral	Fórmula	Muestra 1 Contenido (%)	Muestra 2 Contenido (%)
Hematita	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55	46
Magnetita	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	30	34
Maghemita	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	20

**NOTA:** El límite de detección del equipo empleado es del 1% para compuestos con cristalización definida. Las muestras presentan importante contenido de material amorfo, no identificado por esta técnica de análisis.

Mineral	Fórmula	Muestra 3 Contenido (%)	Muestra 4 Contenido (%)
Hematita	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99-100	99-100

**NOTA:** El límite de detección del equipo empleado es del 1% para compuestos con cristalización definida. Las muestras presentan contenido de material amorfo, no identificado por esta técnica de análisis.



Ing. Diana Endara PhD.  
Jefa de Departamento



MSc. Evelyn Criollo  
Jefa de Laboratorio



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL  
DEPARTAMENTO DE METALURGIA EXTRACTIVA



Resultados Análisis de Difracción de Rayos X

Solicitante : Srta. Yeny Villa.  
No. Referencia : RM - 10639  
Fecha : 22 - 01 - 2024  
Muestras recibidas : Dos muestras sólidas denominadas:  
Muestra 1 : F2 (Código registrado según cliente).  
Muestra 2 : N3 (Código registrado según cliente).

La determinación de los compuestos con cristalización definida presentes en las muestras se realizó empleando el Difractómetro D8 ADVANCE y el programa Difracc plus (EVA y TOPAS) para cualificación y semi-cuantificación. A continuación, se detallan los resultados obtenidos del análisis.

Mineral	Fórmula	Muestra 1 Contenido (%)	Muestra 2 Contenido (%)
Hematita	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99-100	99-100

**NOTA:** El límite de detección del equipo empleado es del 1% para compuestos con cristalización definida. Las muestras presentan contenido de material amorfo, no identificado por esta técnica de análisis.



Ing. Diana Endara PhD.  
Jefa de Departamento



MSc. Evelyn Criollo  
Jefa de Laboratorio

# ANEXO II. Resultados de caracterización por BET

Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction  
for NOVA Instruments  
©1994-2019, Anton Paar Quantachrome  
version 11.06



<b>Analysis</b>		<b>Report</b>	
Operator:	quantachrome	Operator:	quantachrome
Sample ID:	RM-10639	Filename:	N-53_Jenny Villa.qps
Sample Desc:	oxido de hierro	Comment:	
Sample weight:	0.1344 g	Sample Volume:	0.03941 cc
Outgas Time:	18.0 hrs	Outgas Temp:	250.0 C
Analysis gas:	Nitrogen	Bath Temp:	77.3 K
Press. Tolerance:	0.100/0.100 (ads/des)	Equil time:	60/60 sec (ads/des)
Analysis Time:	255.4 min	End of run:	2024/02/09 15:58:45
Cell ID:	15	Equil timeout:	240/240 sec (ads/des)
		Instrument:	Nova Station B

## Multi-Point BET

### Data Reduction Parameters Data

Adsorbate model	Nitrogen	Temperature	77.350K	Liquid Density:	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013	Cross Section:	16.200 Å²		

### Multi-Point BET Data

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)] [1/g]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)] [1/g]
2.01759e-01	15.7630	1.2829e+01	3.02050e-01	17.5566	1.9723e+01
2.20250e-01	16.1046	1.4033e+01	3.20571e-01	17.8472	2.1152e+01
2.36334e-01	16.4689	1.5286e+01	3.49707e-01	18.3512	2.3447e+01
2.61918e-01	16.8690	1.6631e+01	3.97811e-01	19.0849	2.7695e+01
2.84551e-01	17.2629	1.8434e+01			

### BET summary

Slope = 75.020 1/g  
Intercept = -2.603e+00 1/g  
Correlation coefficient, r = 0.998200  
C constant = -27.171  
Surface Area = 48.130 m²/g



<b>Analysis</b>		<b>Report</b>	
Operator:	quantachrome	Operator:	quantachrome
Sample ID:	RM-10639	Filename:	F-1B Jenny Villa.qps
Sample Desc:	oxidado de hierro	Comment:	
Sample weight:	0.1516 g	Sample Volume:	0.04446 cc
Outgas Time:	18.0 hrs	Outgas Temp:	250.0 C
Analysis gas:	Nitrogen	Bath Temp:	77.3 K
Press. Tolerance:	0.100/0.100 (ads/des)	Equil time:	60/60 sec (ads/des)
Analysis Time:	250.9 min	End of run:	2024/02/15 16:25:01
Cell ID:	1	Equil timeout:	240/240 sec (ads/des)
		Instrument:	Nova Station B
		Date:	2024/02/15

**Multi-Point BET**

**Data Reduction Parameters Data**

<b>Adsorbate model:</b>	Nitrogen	<b>Temperature</b>	77.350K	<b>Liquid Density:</b>	0.808 g/cc
<b>Molec. Wt.:</b>	28.013	<b>Cross Section:</b>	16.200 Å <sup>2</sup>		

**Multi-Point BET Data**

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [ W((Po/P) - 1) ] [1/g]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [ W((Po/P) - 1) ] [1/g]
2.03234e-01	3.7329	5.4673e+01	3.02566e-01	4.4078	7.8752e+01
2.24729e-01	3.8869	5.9669e+01	3.23700e-01	4.5517	8.4137e+01
2.43237e-01	4.0227	6.3929e+01	3.52956e-01	4.7611	9.1670e+01
2.62203e-01	4.1498	6.8521e+01	4.01372e-01	5.1314	1.0455e+02
2.82316e-01	4.2729	7.3659e+01			

**BET summary**

Slope = 251.933 1/g  
 Intercept = 2.829e+00 1/g  
 Correlation coefficient, r = 0.999702  
 C constant = 90.064  
 Surface Area = 13.670 m<sup>2</sup>/g

## ANEXO III. Ejemplos de cálculo

### Preparación del DES

Para producir 8,2663 mL de etalina, se pesaron 4,8572 g de ChCl y se tomó una proporción de 2:1 para EG y ChCl, respectivamente.

$$EG = masa\ ChCl * \frac{1}{PM_{ChCl}} * proporción * \frac{PM_{EG}}{1}$$

$$EG = 4,8572\ g\ ChCl * \frac{1\ mol\ ChCl}{139,63\ g\ ChCl} * \frac{2\ mol\ EG}{1\ mol\ ChCl} * \frac{62,07}{1\ mol\ EG} = 4,3184\ g\ EG$$

Se obtuvo la masa de etalina:

$$etalina = masa\ ChCl + masa\ EG$$

$$etalina = 4,8572 + 4,3184 = 9,1756\ g$$

Se obtuvo a partir de bibliografía una densidad para la etalina de 1,11 g/mL.

$$etalina = 9,1756\ g * \frac{1\ mL}{1,11\ g} = 8,2663\ mL$$

### Síntesis de magnetita

Para preparar 1 g de magnetita ( $Fe_3O_4$ ) en relación estequiométrica entre el precursor y etalina, se partió de la ecuación 2.1. con el fin de obtener las masas de DES y precursor de hierro necesarios. Además, se tuvo en cuenta que la pureza de los compuestos fue de 99, 98 y 98% para el EG, ChCl y  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , respectivamente.

- Etilenglicol:

$$masa\ EG = 1\ g\ Fe_3O_4 * \frac{1}{PM_{Fe_3O_4}} * \frac{2\ mol\ EG}{1,13\ mol\ Fe_3O_4} * \frac{PM_{EG}}{1} * \frac{100}{99}$$

$$masa\ EG = 1\ g\ Fe_3O_4 * \frac{1\ mol\ Fe_3O_4}{231,54\ g\ Fe_3O_4} * \frac{2\ mol\ EG}{1,13\ mol\ Fe_3O_4} * \frac{62\ g\ EG}{1\ mol\ EG} * \frac{100}{99}$$

$$masa\ EG = 0,4787\ g$$

- Cloruro de colina

$$masa\ ChCl = 1\ g\ Fe_3O_4 * \frac{1}{PM_{Fe_3O_4}} * \frac{1\ mol\ ChCl}{1,13\ mol\ Fe_3O_4} * \frac{PM_{ChCl}}{1} * \frac{100}{98}$$

$$\text{masa ChCl} = 1 \text{ g Fe}_3\text{O}_4 * \frac{1 \text{ mol Fe}_3\text{O}_4}{231,54 \text{ g Fe}_3\text{O}_4} * \frac{1 \text{ mol ChCl}}{1,13 \text{ mol Fe}_3\text{O}_4} * \frac{139,63 \text{ g ChCl}}{1 \text{ mol ChCl}} * \frac{100}{98}$$

$$\text{masa ChCl} = 0,5439 \text{ g}$$

- Etalina

$$\text{masa etalina} = \text{masa EG} + \text{masa ChCl}$$

$$\text{masa etalina} = 0,4787 + 0,5439 = 1,0226 \text{ g}$$

- Precursor de hierro  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

$$\text{masa Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 1 \text{ g Fe}_3\text{O}_4 * \frac{1}{PM_{\text{Fe}_3\text{O}_4}} * \frac{3,39 \text{ mol Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{1,13 \text{ mol Fe}_3\text{O}_4} * \frac{PM_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}}{1} * \frac{100}{98}$$

$$\text{masa Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 1 \text{ g Fe}_3\text{O}_4 * \frac{1 \text{ mol Fe}_3\text{O}_4}{231,54 \text{ g Fe}_3\text{O}_4} * \frac{1 \text{ mol Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{1,13 \text{ mol Fe}_3\text{O}_4} * \frac{241,85 \text{ g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} * \frac{100}{98}$$

$$\text{masa Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 3,1975 \text{ g}$$

Se realizaron los mismos cálculos para la síntesis con exceso y se multiplicó a la masa de EG y ChCl por un factor de 1,5, debido al 50% en exceso de etalina con respecto al precursor de hierro.

### **Porcentaje de hierro en AA**

Para la muestra N4 a 400°C y estequiométricamente, se pesaron 0,0365 g para el ensayo y se obtuvo una concentración de Fe de 5,11 mg/L con una dilución de 50 y un volumen de aforo de 0,1 L y a su vez, un blanco con concentración de 0,36 mg/L, dilución 1 y volumen de aforo de 0,1 L. Entonces, se tuvo que:

$$\text{mg Fe} = (\text{concentración de Fe} * \text{volumen de aforo} * \text{dilución})$$

$$- (\text{concentración de blanco} * \text{volumen de aforo} * \text{dilución})$$

$$\text{mg Fe} = \left(5,11 \frac{\text{mg}}{\text{L}} * 0,1 \text{ L} * 50\right) - \left(0,36 \frac{\text{mg}}{\text{L}} * 0,1 \text{ L} * 1\right)$$

$$\text{mg Fe} = 25,514$$

$$\frac{\text{mg Fe}}{\text{mg muestra}} = \frac{25,514}{0,0365 \text{ g} * 1000} = 0,6990$$

$$\% \text{Fe} = \frac{\text{mg Fe}}{\text{mg muestra}} * 100 = 0,6990 * 100 = 69,90\%$$



Por lo que, al comparar con el valor de bibliografía en el que se menciona que existe un 70% de Fe en la hematita, se determinó el porcentaje de error.

$$\%error = \frac{0,70 - 0,6990}{0,70} * 100 = 0,16\%$$

### **Porcentaje de contenido de Fe en DRX**

Para las muestras con contenido de magnetita y hematita, se determinó el contenido de Fe. Por ejemplo, para la muestra N5 a 300°C y estequiométricamente (0,0415 g) se obtuvieron 34, 20 y 46% de magnetita, maghemita y hematita, respectivamente.

$$Contenido Fe_3O_4 = 34\% * 0,0415 g = 0,0141 g$$

$$Contenido \gamma - Fe_2O_3 = 20\% * 0,0415 g = 0,0083 g$$

$$Contenido \alpha - Fe_2O_3 = 46\% * 0,0415 g = 0,0141 g$$

$$Contenido Fe = Contenido Fe_3O_4 * \frac{g Fe}{g Fe_3O_4} + Contenido \gamma - Fe_2O_3 * \frac{g Fe}{g \gamma - Fe_2O_3} \\ + Contenido \alpha - Fe_2O_3 * \frac{g Fe}{g \alpha - Fe_2O_3}$$

$$Contenido Fe = 0,0141 * \frac{0,7247 g Fe}{g Fe_3O_4} + 0,0083 * \frac{0,7001 g Fe}{g \gamma - Fe_2O_3} + 0,0141 * \frac{0,7001 g Fe}{g \alpha - Fe_2O_3}$$

$$Contenido Fe = 0,0294 g$$

$$Porcentaje Fe = \frac{0,0294 g}{0,0415 g} * 100 = 70,8475\%$$