

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
AGROINDUSTRIA**

**ESTUDIO PRELIMINAR DE LA SÍNTESIS DE FERRITAS DE
COBALTO CON POTENCIAL APLICACIÓN PARA LA OXIDACIÓN
CATALÍTICA DE EFLUENTES CIANURADOS**

**SÍNTESIS DE FERRITAS DE COBALTO POR VÍA HIDROTERMAL
ASISTIDO POR AGENTES QUELANTES CON PRECURSORES DE
NITRATO DE HIERRO Y COBALTO**

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

CARLA ESTEFANÍA PROAÑO SOLÍS
carla.proano@epn.edu.ec

DIRECTOR: LUCÍA ELIANA MANANGÓN PERUGACHI
lucia.manangon@epn.edu.ec

Quito, febrero 2022

CERTIFICACIONES

Yo, Carla Estefanía Proaño Solís 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.



CARLA ESTEFANÍA PROAÑO SOLÍS

Certifico que el presente trabajo de integración curricular fue desarrollado por Carla Estefanía Proaño Solís, bajo mi supervisión.



LUCÍA ELIANA MANANGÓN PERUGACHI
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.

CARLA ESTEFANÍA PROAÑO SOLÍS

LUCÍA ELIANA MANANGÓN PERUGACHI

DEDICATORIA

Dedico este logro con gran satisfacción a mis padres, a mi hermana, quienes siempre supieron estar en los momentos difíciles, me dieron la confianza para poder cumplir uno de los muchos sueños que tengo y me inspiraron para continuar con perseverancia. A toda mi familia por el apoyo brindado durante esta etapa. A mis amigos, que saben lo complicado que fue llegar hasta aquí y a su vez, lo feliz que fue vivir esta gran experiencia en la Escuela Politécnica Nacional.

AGRADECIMIENTO

Agradezco sinceramente a mis padres Agueda y Carlos por su gran esfuerzo y sacrificio para darme la educación, por su apoyo en cada momento, por ser un gran soporte permitiéndome llegar hasta este momento. Gracias por su cariño y amor incondicional.

Agradezco a mi hermana Mishell, por ser un ejemplo a seguir, por nunca dejarme caer, por brindarme su cariño y por ser mi fuente de inspiración. Gracias porque en los tiempos más complicados, a pesar de la distancia siempre estuviste a mi lado.

Agradezco a Gabriel, por nunca dejarme desfallecer, por ser un gran apoyo, por ser una parte fundamental en mi vida y por darme siempre ánimo para seguir a pesar de las dificultades.

Agradezco a todos mis amigos de la FIQA, en especial a Darlyn, Alfredo y Santiago, porque la distancia nunca fue un impedimento para compartir momentos felices. Porque ahora nos damos cuenta que las tardes de viernes estudiando en la biblioteca de Química valieron la pena.

Agradezco a mi directora de proyecto, Ing. Eliana Manangón, por todo el conocimiento y apoyo incondicional aportado durante esta etapa. Gracias por su gran labor como maestra, por su tiempo y dirección.

Agradezco a Belén Lozada por su gran aporte en conocimiento para realizar este proyecto.

Agradezco a todo el personal del Departamento de Metalurgia Extractiva de la Escuela Politécnica Nacional, por su colaboración y completa entrega para poder culminar con este proyecto.

ÍNDICE DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	2
2.1. Síntesis de Ferrita de Cobalto por vía hidrotermal asistida por agentes quelantes.....	2
2.2. Caracterización.....	2
2.2.1. Difracción de Rayos X.....	2
2.2.2. Espectroscopía de Absorción Atómica.....	3
2.2.3. Análisis Termogravimétrico.....	3
2.2.4. Fisorción de Nitrógeno.....	3
2.3. Ensayo de Oxidación Catalítico del Ion Cianuro.....	3
3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	3
3.1. Influencia del pH y tiempo de reacción sobre las propiedades estructurales de la ferrita de cobalto.....	3
3.2 Influencia de la calcinación sobre las propiedades de la ferrita de cobalto.....	4
3.3 Influencia de la relación molar Fe:Co:C ₆ H ₈ O ₇ sobre las propiedades de la ferrita de cobalto.....	5
3.4 Producción de ferrita de cobalto por vía hidrotermal asistida por agentes quelantes en un reactor de 110 mL.....	5
3.5 Oxidación Catalítica del Ion Cianuro.....	7
4. CONCLUSIONES.....	8
REFERENCIAS.....	8
ANEXOS.....	10

Síntesis de Ferritas de Cobalto por Vía Hidrotermal Asistido por Agentes Quelantes con Precursores de Nitrato de Hierro y Cobalto

Proaño, Carla¹

¹Escuela Politécnica Nacional, Departamento de Metalurgia Extractiva, Quito, Ecuador

Resumen: La ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) es un material muy importante debido a sus propiedades y actividad catalítica. Actualmente, ha aumentado el interés en su uso como catalizador en la industria metalúrgica para el tratamiento de efluentes cianurados. En el presente estudio, las ferritas de cobalto se sintetizaron mediante el método hidrotermal, utilizando precursores de nitrato de cobalto y de hierro en una relación molar $\text{Co:Fe}=1:2$, NaOH como agente precipitante y ácido cítrico como agente quelante. Las propiedades estructurales y texturales fueron evaluadas mediante Difracción de Rayos X (DRX) y el método de las isotermas de adsorción/desorción de N_2 , respectivamente. Los resultados obtenidos por DRX confirmaron la formación de la fase cristalina. El pH, temperatura, tiempo de reacción y calcinación, fueron factores determinantes en la morfología y estructura de las nanopartículas. La concentración de ácido cítrico influyó en las características de las partículas, donde a mayor concentración, mayor fue el tamaño de partícula y se formaron fases secundarias. La ferrita de cobalto sintetizada bajo las mejores condiciones alcanzó una oxidación de cianuro del 42% tras 8 horas de ensayo, donde el porcentaje de disolución de los metales fue cercano al 0,1%, confirmando su estabilidad química y efectividad para una posible aplicación en el tratamiento de efluentes cianurados.

Palabras clave: ferrita de cobalto, agente quelante, ácido cítrico, oxidación catalítica, oxidación de cianuro

Hydrothermal Synthesis of Cobalt Ferrite Assisted by Chelating Agents with Precursors of Iron and Cobalt Nitrates

Abstract: Cobalt ferrite (CoFe_2O_4) is an important material due to its properties and catalytic activity. Nowadays, the interest has increased in its use as a catalyst in the metallurgical industry for the treatment of effluents containing cyanide. In this study, cobalt ferrites were synthesized by the hydrothermal method, using cobalt and iron nitrate as precursors in a molar ratio of $\text{Co:Fe} = 1:2$, NaOH as precipitating agent and citric acid as chelating agent. The structural and textural properties were evaluated by X-ray diffraction (XRD) and N_2 physisorption, respectively. The XRD results confirmed the crystalline phase formation. The pH, temperature, reaction time and calcination were determining factors in the morphology and structure of the cobalt ferrite. The citric acid concentration also affected the synthesis of cobalt ferrite. In fact, the highest concentration of citric acid formed larger particles and secondary phases. The cobalt ferrite synthesized in the best conditions reached a cyanide oxidation of 42% after 8 hours, and the leaching of Fe and Co was negligible (c.a. 0,1%), confirming its effectiveness for a possible application of this catalyst in the treatment of cyanide effluents.

Keywords: cobalt ferrite, chelating agent, citric acid, catalytic oxidation, cyanide oxidation

1. INTRODUCCIÓN

Las ferritas son óxidos ferrimagnéticos con una estructura del tipo espinela, la fórmula más general es MFe_2O_4 , donde M representa a los iones divalentes como Fe^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} . Estos materiales son empleados en la industria debido a su estabilidad química, mecánica y térmica y a su vez, a sus propiedades magnéticas, ópticas, estructurales, eléctricas y catalíticas (Qin et al., 2021; Soufi et al., 2021).

Las propiedades magnéticas, la estabilidad y la dureza de la ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), hacen de este material uno de los más abundantes e importantes. Estos materiales son utilizados como catalizadores para diversas reacciones. Las propiedades

y actividad catalítica de la ferrita de cobalto son influenciadas por el método y condiciones de síntesis, por lo que, es fundamental la selección adecuada del mismo acorde a su aplicación (Ji et al., 2004; Soufi et al., 2021; Tahanian et al., 2020).

Existen diversos métodos para la síntesis de ferrita de cobalto. La síntesis hidrotermal es uno de ellos y es muy utilizado debido a que, no se generan productos secundarios tóxicos, es económico y alcanza un grado de cristalización elevado. Además, la temperatura, la concentración de precursores, el tiempo de reacción y la presión permiten controlar el tamaño y la morfología de las partículas (Das et al., 2020; Kazakov et al., 2020; Soufi et al., 2021; Wu et al., 2014).

La síntesis hidrotermal permite el uso de agentes quelantes que son modificadores que permiten optimizar las propiedades químicas, físicas y magnéticas, así como controlar el tamaño de la partícula. Es así que la concentración y el tipo de agente quelante empleado en la síntesis hidrotermal influyen en las propiedades finales de las ferritas. El ácido cítrico ha sido utilizado como agente quelante en la síntesis hidrotermal de ferritas gracias a su bajo costo, disponibilidad, baja toxicidad, fácil manejo y a su vez, debido a que permite la formación de compuestos estables en soluciones (Adibi et al., 2021; Mendonça et al., 2015; Patta et al., 2019; Pereyima et al., 2018).

Las propiedades de las ferritas de espinela permiten su aplicación en diversas áreas, así como catalizador, en la descomposición de alcoholes, reacciones de alquilación, reacciones de oxidación, en el tratamiento de efluentes contaminados. Actualmente el interés en el uso de ferritas de espinela en la industria metalúrgica para el tratamiento de efluentes cianurados ha aumentado. Estudios realizados muestran la efectividad de ciertos catalizadores basados en ferritas de cobalto en la oxidación del ion cianuro. Según Stoyanova & Christoskova (2005), el sistema de óxidos de cobalto, modificados con hierro es prometedor para el tratamiento de sustancias peligrosas, como el cianuro que se encuentra en aguas residuales de la industria minera. Dependiendo de las condiciones experimentales, se han alcanzado porcentajes de degradación de cianuro del 85% al 87% (Christoskova & Stoyanova, 2009; de la Torre et al., 2018; Manova et al., 2004).

En el procesamiento de minerales, el cianuro es un compuesto que se ha utilizado convencionalmente como reactivo de lixiviación para la extracción de oro. Sin embargo, como resultado, se producen efluentes contaminados con cianuro los cuales son peligrosos por su toxicidad, que pueden afectar a la salud humana y al medio ambiente, incluso en concentraciones bajas. Es por esto que la conversión de dichas sustancias tóxicas en productos no tóxicos previo a su descarga, es fundamental para evitar daños a las personas y al ambiente (K. wei Dong et al., 2021; Shadman et al., 2021; M. Stoyanova et al., 2004).

En este contexto, el presente proyecto tiene como fin la síntesis de ferritas de cobalto por la vía hidrotermal, utilizando precursores de nitrato asistido con agentes quelantes. Estos materiales serán caracterizados para evaluar las propiedades estructurales y texturales y se realizará una prueba de oxidación catalítica de ion cianuro con la ferrita de cobalto que presente las mejores propiedades.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Síntesis de Ferrita de Cobalto por vía hidrotermal asistida por agentes quelantes

La síntesis de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) se realizó mediante el método hidrotermal utilizando nitratos como sales metálicas precursoras, hidróxido de sodio como agente regulador de pH y ácido cítrico como agente quelante. Para esto, se prepararon por separado las soluciones de nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Loba Chemie,

98%) y nitrato de hierro nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Merck, 98%) en una relación molar Co:Fe igual a 1:2 mediante la disolución en agua desionizada. A continuación, se añadió una solución de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, Merck, 99%) disuelto en agua desionizada a las soluciones de nitrato de cobalto y nitrato de hierro y se agitaron por separado durante 2 horas. Para evaluar la influencia del ácido cítrico como agente quelante en la síntesis ferrita de cobalto, se seleccionaron 2 relaciones molares Fe:Co: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ de 1:0,5:1 y 1:0,5:3 (Adibi et al., 2021; Eshraghi & Kameli, 2011).

Transcurrido este tiempo se añadió la mezcla de nitrato de cobalto y ácido cítrico a la que contenía el nitrato de hierro y se continuó agitando durante 3 horas. A continuación, se ajustó el pH a un valor de 12 mediante la adición de una solución de 2 M de hidróxido de sodio (NaOH, Merck, grado reactivo). La suspensión obtenida se transfirió a una autoclave de teflón de la marca Parr de 23 mL y se calentó en la estufa Carbolite Gero a 180 °C durante 18 y 24 horas para evaluar la influencia del tiempo de reacción. Concluido el tiempo de reacción, la autoclave se enfrió a temperatura ambiente, y el precipitado negro se filtró y se lavó varias veces con, agua destilada y etanol, hasta alcanzar un pH neutro. Posteriormente, el producto sólido de color negro se secó en la estufa marca MRC a 110 °C por 3 horas (Adibi et al., 2021; Kennaz et al., 2018).

Finalmente, para determinar el efecto de la temperatura de calcinación sobre las propiedades de la ferrita de cobalto, ciertas muestras se calcinaron en el horno para cerámica marca COMECTA a 500 y 600 °C durante 4 horas (Allaadini et al., 2015).

Para aumentar la producción de ferrita de cobalto, se utilizó una autoclave de 110 mL para la síntesis, donde las condiciones y el procedimiento fueron los mismos que se emplearon para la autoclave de 23 mL, excepto por la temperatura de reacción, ya que la máxima temperatura recomendada para la autoclave de 110 mL fue 150 °C.

2.2 Caracterización

2.2.1 Difracción de Rayos X

Las ferritas de cobalto se caracterizaron con la técnica de difracción de rayos X (DRX) usando el difractómetro Bruker AXS D8 Advance (Bruker, Karlsruhe, Alemania), en un rango de medidas de 2θ de 4,886° - 69,754°, con un desplazamiento de 0,250 a temperatura ambiente de 25 °C. El tamaño de partícula se determinó mediante la ecuación de Scherrer que se presenta a continuación (Adibi et al., 2021):

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Donde D es el tamaño de partícula (nm), β representa el ancho del pico tomado en la mitad de la máxima intensidad (rad), λ es la longitud de onda con radiación Cu - $k\alpha$ ($\lambda = 0,15406$ nm), θ es el ángulo correspondiente del pico (ángulo de Bragg) y k es un factor geométrico que depende del radio de giro aparente del cristal (constante de Scherrer), que para

estructuras cúbicas este valor corresponde a 0,9 (Allaedini et al., 2015; Ansari et al., 2021; Valério & Morelhão, 2019).

2.2.2 Espectroscopía de Absorción Atómica

Para evaluar la relación atómica de Co:Fe en la ferrita de cobalto sintetizada, se disgregaron las muestras de ferritas de cobalto en medio ácido y se analizaron mediante Espectroscopía de Absorción Atómica con el espectrómetro Perkin Elmer AAnalyst 300 (Perkin Elmer, Shelton, CT, USA).

2.2.3 Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico del agente quelante se realizó en el equipo Perkin Elmer STA 8000, en un rango de temperatura de 50 a 900 °C y con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, flujo de aire de 20 mL/min. Este análisis permitió seleccionar la temperatura mínima requerida para eliminar el material orgánico presente en la muestra.

2.2.4 Fisisorción de Nitrógeno

La superficie específica de las ferritas de cobalto se determinó mediante el análisis de las isotermas de fisisorción de nitrógeno aplicando el método Brunauer–Emmett–Teller (BET), mediante un equipo Quantachrome Instruments Nova4200e (Quantachrome Instruments, Boynton Beach, FL, USA). Las muestras fueron desgasificadas durante 18 horas al vacío a 150 °C antes del análisis. La adsorción/desorción de nitrógeno se realizó a 77 K.

2.3 Ensayo de Oxidación Catalítica del Ion Cianuro

La prueba catalítica se realizó en un reactor a temperatura ambiente con agitación mecánica y con un flujo de aire de 1,5 L/min. Se trabajó con una solución sintética de cianuro de sodio (NaCN) de 500 mg/L y se ajustó el pH mediante la adición de hidróxido de sodio (NaOH) hasta alcanzar un valor de 10,5. Para este proceso, la cantidad de ferrita empleada fue de 1 g/L de solución cianurada. Además, se realizó un ensayo de oxidación de ion cianuro a las mismas condiciones del ensayo catalítico, pero sin añadir ferrita de cobalto para usarlo como blanco de referencia (de la Torre et al., 2018).

Con el fin de analizar la concentración de cianuro residual, se tomaron alícuotas de 5 mL cada hora, las mismas que se titularon con una solución de nitrato de plata (AgNO₃) (4,33 g/L) y se empleó yoduro de potasio (KI) (10%) como indicador. Por otro lado, para evaluar la posible lixiviación de cobalto o hierro en la solución cianurada, se tomaron muestras al inicio y al final del ensayo, las cuales se analizaron mediante espectroscopía de absorción atómica. El porcentaje de oxidación del ion cianuro se determinó a partir de la Ecuación 2 (de la Torre et al., 2018; M. K. Stoyanova & Christoskova, 2005).

$$\% \text{Oxidación} = \frac{[\text{CN}^-]_{t=0} - [\text{CN}^-]_t}{[\text{CN}^-]_{t=0}} \times 100 \quad (2)$$

Donde $[\text{CN}^-]_{t=0}$ corresponde a la concentración $\left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right)$ de cianuro libre inicial y $[\text{CN}^-]_t$ es la concentración $\left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right)$ de cianuro libre en un tiempo t de reacción.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

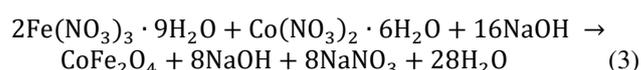
En la presente investigación se empleó el método hidrotermal para la síntesis de ferrita de cobalto asistido por un agente quelante. Las muestras fueron sintetizadas a 150 y 180 °C, con dos niveles de pH (9 y 12), dos tiempos de reacción (18 y 24 h) y dos relaciones molares de Fe: Co:C₆H₈O₇ (1:0,5:1 y 1:0,5:3).

Para definir las condiciones adecuadas de síntesis se realizaron una serie de experimentos donde se variaron los parámetros como el pH, tiempo de reacción, calcinación, relación molar de agente quelante y temperatura de síntesis.

3.1 Influencia del pH y tiempo de reacción sobre las propiedades estructurales de la ferrita de cobalto

Primero se probaron dos valores de pH, 9 y 12 manteniendo constantes el tiempo de reacción en 18 h y la relación molar de agente quelante (Fe: Co:C₆H₈O₇) en 1:0,5:1. A pH 9 la reacción no se completó después del tiempo de reacción, puesto que en el reactor se encontraron aún restos de nitratos y no se formó el precipitado.

Estudios realizados previamente, mencionan que la presencia de NaOH es fundamental para la formación de los cristales, pues permite mantener la presión de vapor del agua dentro del autoclave. Además, se destaca que el mecanismo de formación de la ferrita de cobalto, que obedece a la reacción de la Ecuación 3, es favorecido a valores de pH mayores, cercanos a 12, bajo el cual Allaedini et al. (2015) y Das et al. (2019) obtuvieron nanopartículas de ferrita de cobalto.



Allaedini et al. (2014) determinaron que el pH es un factor que influye en la morfología y estructura de las nanopartículas de ferrita de cobalto. Además, al trabajar a pH mayores de 11, el tamaño de partícula es menor que al sintetizar ferrita de cobalto a valores de pH entre 8 y 9.

En la Figura 1, se puede observar que la muestra FcC_1:0,5:1_18h, sintetizada a un pH de 12, presenta picos intensos correspondientes a los índices de Miller o hkl (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440) y (531) en $2\theta = 18,2^\circ, 30,0^\circ, 35,4^\circ, 37,0^\circ, 43,0^\circ, 53,4^\circ, 56,9^\circ, 62,5^\circ$ y $65,7^\circ$, que evidencian la formación de la fase cristalina de ferrita de cobalto del tipo espinela según el patrón estándar de la CoFe₂O₄ pura (JCDPS card no. 22-1086) (Kennaz et al., 2018). Por lo tanto se seleccionó el pH 12 como el mejor para los siguientes ensayos.

Por otra parte, en la Figura 1 se muestran los difractogramas de las muestras sintetizadas a 18 y 24 horas, manteniendo constantes el pH 12 y la relación molar de agente quelante (Fe: Co:C₆H₈O₇) 1:0,5:1. Los picos del difractograma

correspondiente a la muestra FC_1:0,5:1_18h, cuyo tiempo de reacción fue de 18 h, coinciden con los picos del patrón estándar y están mejor definidos que los de la muestra FC_1:0,5:1_24h cuya síntesis se llevó a cabo durante 24 horas.

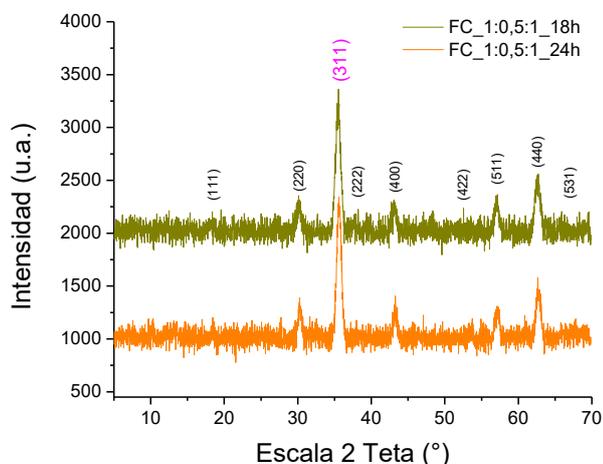


Figura 1. Difractograma de la ferrita de cobalto sintetizada con ácido cítrico como agente quelante a 180 °C, pH=12, 18 y 24h, sin calcinar, relación molar Fe:Co: C₆H₈O₇ de 1:0,5:1

Al comparar la relación ancho/largo en el hkl o índice de Miller de mayor intensidad (311), la correspondiente al tiempo de reacción de 18 h es mayor con respecto a la de 24 h. Varios trabajos han encontrado una relación inversa entre el ancho del pico y el tamaño de partícula, por lo tanto, mientras mayor sea la relación ancho/largo, menor es el tamaño de partícula, es así que a 18 h se presenta un menor tamaño de partícula correspondiente a 12,9 nm, mientras que a 24 h se obtuvo un valor de 13,4 nm (Allaedini et al., 2015; Kennaz et al., 2018).

Según Yao et al. (2016), el tiempo de síntesis hidrotérmal es importante para la formación de cristales uniformes, es así que la muestra debe exponerse el tiempo mínimo a la presión requerida para favorecer el intercambio iónico y la formación de la ferrita. Por otro lado, a tiempos mayores al adecuado, como a 24 horas, las partículas formadas se pueden aglomerar, lo que concuerda con el resultado obtenido mediante el cálculo del tamaño de partícula.

Los picos del difractograma para la muestra con tiempo de reacción de 18 h coincidieron con los del patrón estándar y se obtuvo un menor tamaño de partícula que a 24 h, por lo que se estableció que no es necesario tener un tiempo de reacción mayor, definiendo el tiempo de 18 h como el mejor para la síntesis hidrotérmal de ferrita de cobalto.

3.2 Influencia de la calcinación sobre las propiedades de la ferrita de cobalto

La Figura 2 muestra los difractogramas de la ferrita de cobalto sin calcinar (FC_1:0,5:1_18h) y la ferrita de cobalto calcinada a 500 °C (FCc_1:0,5:1_18h). El difractograma de la muestra calcinada presenta picos con mayor intensidad y mejor definidos que el difractograma de la muestra sin calcinar, esto fue atribuido a que la temperatura permite la eliminación de la fracción orgánica del agente quelante y favorece la cristalización, aunque también podría causar sinterización.

Por lo que, para la síntesis de ferrita de cobalto, se requiere un proceso de calcinación para la remoción del agente orgánico de la muestra. Además, se puede mencionar que las muestras no se vieron afectadas por la sinterización ya que no se detectó un aumento de tamaño de partícula.

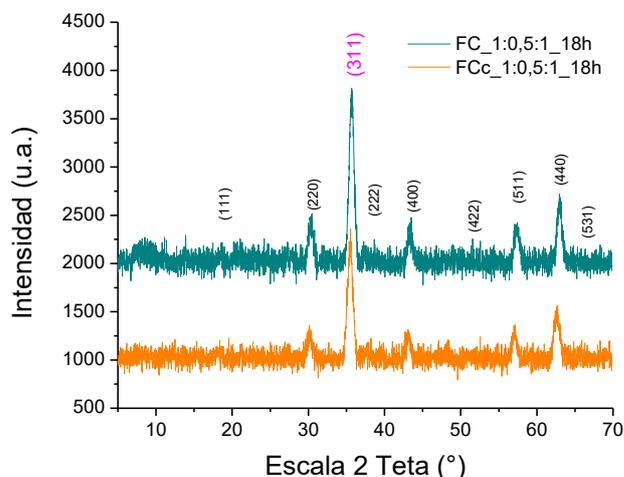


Figura 2. Difractograma de la ferrita de cobalto sintetizada con ácido cítrico como agente quelante a 180 °C, pH=12, 18h, sin calcinar y calcinada, relación molar Fe:Co: C₆H₈O₇ de 1:0,5:1

La temperatura mínima de calcinación, se determinó mediante un Análisis Termogravimétrico de la ferrita de cobalto FC_1:0,5:1_18h. En la Figura 3, se muestra el perfil de pérdida de masa con respecto a la temperatura.

Se detectaron dos etapas principales de pérdida de masa al aumentar la temperatura. En una primera fase, desde los 50 °C hasta los 170 °C, se tiene la pérdida de humedad. La segunda etapa y de mayor interés, corresponde a la pérdida que se produce a temperaturas entre 200 y 400 °C, que se atribuye a la eliminación de los compuestos orgánicos. Finalmente, a partir de los 400 °C la pérdida de masa es mínima (Das et al., 2020).

Como se muestra en la Figura 3, en la segunda fase, en la curva de la diferencial de masa se puede observar que entre 190 y 230 °C, se produce la descomposición del agente orgánico empleado para la síntesis. Por lo que, para asegurar dicho proceso, la temperatura de calcinación fue de 500 °C.

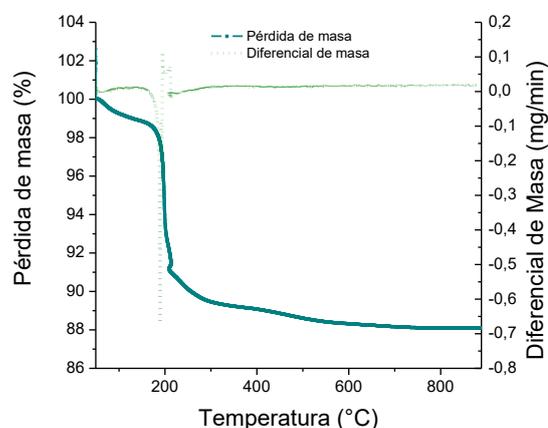


Figura 3. Análisis Termogravimétrico (TGA) de ferrita de cobalto FC_1:0,5:1_18h sin calcinar

3.3 Influencia de la relación molar Fe:Co:C₆H₈O₇ sobre las propiedades de la ferrita de cobalto

Por último, se analizó el efecto de la relación molar del ácido cítrico como agente quelante con respecto al cobalto y al hierro. Se probaron dos relaciones molares Fe: Co: C₆H₈O₇ de 1:0,5:1 y 1:0,5:3, obteniendo los resultados que se observan en la Figura 4.

Los picos de las muestra FCc_1:0,5:1_18h, preparada con una relación de 1:0,5:1, son más nítidos y estrechos con respecto a la muestra cuya relación molar de agente quelante es mayor (FCc_1:0,5:3_18h) esto indicó una mayor cristalinidad de la CoFe₂O₄ a la relación molar 1:0,5:1. Además, al aumentar la relación del agente quelante a 1:0,5:3 se formaron picos de baja intensidad característicos de la hematita.

El ácido cítrico es un ligando que forma complejos con átomos multivalentes. Al aumentar la cantidad de ácido cítrico en la síntesis, se generan más grupos carboxílicos quelantes (COOH) con hierro y cobalto en la solución lo que puede resultar en la formación de fases secundarias. Esto fue verificado en un estudio realizado por Eshraghi y Kameli, (2011), donde se observó la formación de fases de impurezas mientras se sintetizaba nanopartículas de ferrita de cobalto, y fue atribuido a un exceso en la relación molar del ácido cítrico, con respecto a un nivel óptimo.

Dado que se formó hematita en la muestra sintetizada a 18h y relación molar de 1:0,5:3, se probó un mayor tiempo de reacción de 24 horas, para evaluar la influencia del mismo al aumentar la relación del agente quelante a 1:0,5:3. Como se observa en la Figura 4, la muestra FCc_1:0,5:3_24h, corrobora el resultado obtenido a las 18 h, que al trabajar con una relación molar de 1:0,5:3 se forma hematita, determinando que la formación de esta impureza es independiente del tiempo de reacción.

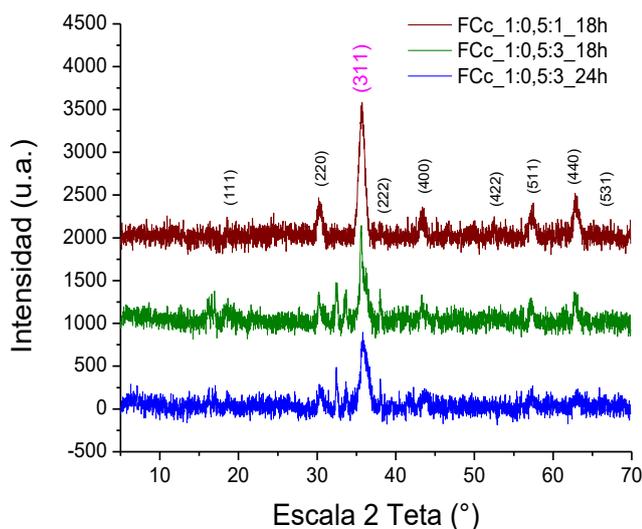


Figura 4. Difractograma de la ferrita de cobalto sintetizada con ácido cítrico como agente quelante a 180 °C, pH=12, 18 y 24h, calcinadas, relación molar Fe:Co: C₆H₈O₇ de 1:0,5:1 y 1:0,5:3

La hematita se puede originar debido a la diferencia de velocidades de hidrólisis de los cationes de cobalto y hierro. En la síntesis hidrotermal, primero se forman los hidróxidos y luego los óxidos. La constante de hidrólisis del Fe³⁺ es mayor a la del Co²⁺ por lo que puede resultar en una mayor formación de óxidos de hierro incluyendo la hematita (Adibi et al., 2021).

El uso de agentes quelantes también tiene influencia en el tamaño de partícula de los materiales. Para determinar el tamaño promedio de las partículas, se utilizó la ecuación de Scherrer, Ecuación (1), considerando el pico con mayor intensidad (311) de los difractogramas de la ferrita de cobalto. Los resultados obtenidos se reportan en la Tabla 1.

Se puede establecer que relación molar del agente quelante con respecto al cobalto y al hierro, influye en el tamaño de partícula y en la formación de fases secundarias. En las muestras de relación 1:0,5:3 se formó hematita, lo que no se observó en las muestras con relación de 1:0,5:1. Esto es consistente con la investigación de Eshraghi y Kameli, (2011), donde al sintetizar la ferrita de cobalto con la relación molar más alta (1:0,5:3) se produjeron impurezas.

Las muestras con relación 1:0,5:1 tienen los tamaños de partícula más pequeños, con un promedio de 12,7 nm. La muestra FCc_1:0,5:1_18h, que corresponde la ferrita de cobalto bajo las mejores condiciones de síntesis, presenta el menor tamaño de partícula igual a 11,3 nm, ésta fue sintetizada a una temperatura de 180 °C, a un pH de 11,96, durante 18 horas, calcinada a una temperatura de 500 °C y con una relación molar de 1:0,5:1.

Para caracterizar la muestra con las mejores condiciones, se verificó la relación molar cobalto/hierro a partir de los datos obtenidos del análisis de Absorción Atómica, los cuales mostraron una relación molar de 0,53, la cual es muy cercana a la relación molar de la ferrita de cobalto (Morais et al., 2006; Sartoratto et al., 2010).

Tabla 1. Tamaño promedio de partículas de ferrita de cobalto sintetizadas

Muestra	Ancho del pico β (rad)	Tamaño de partícula promedio (nm)
FC_1:0,5:1_18h	0,013	12,9
FCc_1:0,5:1_18h	0,015	11,3
FC_1:0,5:1_24h	0,013	13,4
FCc_1:0,5:3_24h	0,018	9,6
FCc_1:0,5:3_18h	0,008	21,3

3.4 Producción de ferrita de cobalto por vía hidrotermal asistida por agentes quelantes en un reactor de 110 mL

Para obtener una mayor cantidad de muestra bajo las mejores condiciones analizadas, la ferrita de cobalto fue sintetizada en una autoclave de 110 mL a una temperatura de 150 °C, pH de 12, durante 18 horas, calcinada a 500 °C y con una relación de agente quelante Fe:Co:C₆H₈O₇ de 1:0,5:1. La temperatura de 150 °C empleada en la síntesis fue establecida debido a que era la temperatura máxima de operación para este reactor de teflón.

En la Figura 5 se observa el difractograma de las muestras sintetizadas en los reactores de 23 y 110 mL. Se puede

observar que la ferrita de cobalto sintetizada en el reactor de 23 mL y 180 °C presenta los picos más nítidos y estrechos, sus índices de Miller coinciden con el patrón estándar y el tamaño de partícula es menor, de 11,3 nm como se observa en la Tabla 2, con respecto a la muestra sintetizada en la autoclave de 110 mL y temperatura de 150 °C.

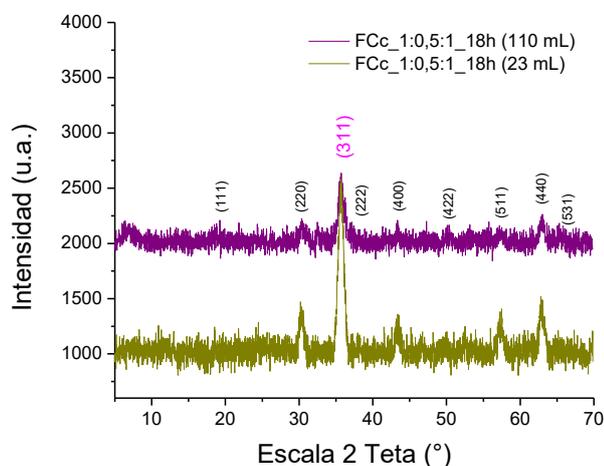


Figura 5. Difractograma de la ferrita de cobalto sintetizada con ácido cítrico como agente quelante a 150 y 180 °C, pH=12, 18h, calcinada 500 °C, relación molar Fe:Co: $C_6H_8O_7$ 1:0,5:1, en reactores de 23 y 110 mL

A su vez, se realizó el análisis químico de esta muestra obteniendo una relación molar Co:Fe de 0,43 como se muestra en la Tabla 2. Este valor no está acorde a lo establecido por bibliografía para la ferrita de cobalto y concuerda con las fases secundarias observadas en el difractograma, pues la relación obtenida se da como consecuencia a un exceso de hierro en la muestra (Mazario Masip, 2015). Este fenómeno se puede atribuir a que la ferrita de cobalto no está formada por completo, denotando que el cambio a un volumen de reactor de 110 mL y a una temperatura de reacción menor (150 °C) afecta la formación de la ferrita de cobalto.

Para verificar las propiedades texturales de la ferrita de cobalto, se determinó el área superficial específica mediante las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno empleando el método BET. Las isotermas de adsorción se muestran en la Figura 6 y las áreas de superficie específica en la Tabla 2.

La isoterma de adsorción/desorción de la ferrita de cobalto FcC_1:0,5:1_18h (23 mL), se presenta en la Figura 6. Las curvas obtenidas corresponden a isotermas del tipo IV acorde a la clasificación de la IUPAC. Además, se observa un ciclo de histéresis del tipo H2 a presiones relativas altas de 0,6 a 1, indicando la presencia de mesoporos en la estructura del producto, según la clasificación de la IUPAC. Estos datos se encuentran acorde a lo estudiado por El-Shobaky et al., (2010) y Briceño et al., (2011) para muestras de ferritas de cobalto calcinadas a 500 °C (M. Dong et al., 2013; Mishra et al., 2020; Thommes et al., 2015).

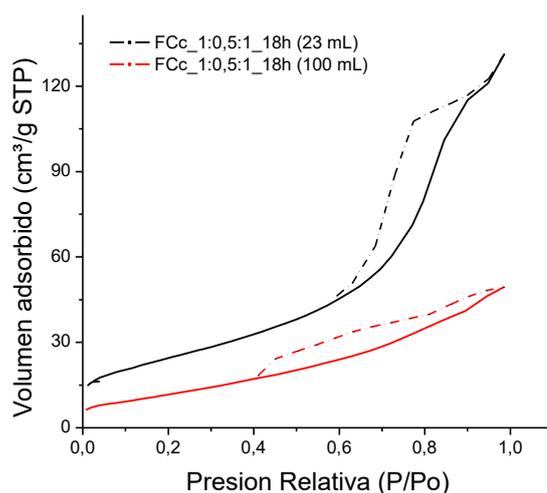


Figura 6. Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno para la ferrita de cobalto sintetizada con ácido cítrico como agente quelante a 150 y 180 °C, pH=12, 18h, calcinada 500 °C, relación molar Fe:Co: $C_6H_8O_7$ 1:0,5:1, en reactores de 23 y 110 mL. Las curvas de línea continua (----) representan la etapa de adsorción y las curvas de línea entrecortada (- - -) representan la desorción

En cuanto a la ferrita de cobalto FcC_1:0,5:1_18h (110 mL), las curvas de adsorción/desorción son distintas a las obtenidas al emplear un reactor de 23 mL y el volumen poroso es menor que para el caso de la ferrita sintetizada en el reactor de 23 mL a 180 °C. Presenta una histéresis del tipo H4, según la clasificación de la IUPAC (Thommes et al., 2015).

Adicionalmente, mediante el método BET, se calculó el área específica de cada una de estas muestras como se observa en la Tabla 2. El área superficial específica de la ferrita de cobalto sintetizada a 150 °C y 110 mL es de 43 m^2/g , siendo este valor menor al correspondiente a la ferrita de cobalto formada a 180 °C y 23 mL. Esto se pudo producir como consecuencia a que la temperatura fue menor a la requerida, y las propiedades de la ferrita de cobalto se vieron afectadas debido a que la temperatura empleada no fue la adecuada para el crecimiento de las partículas de ferrita de cobalto y cristalización de la espinela cúbica (Qu et al., 2006).

Por otro lado, se puede observar que mediante la síntesis a 180 °C, se alcanzó una superficie específica de 87 m^2/g , la cual es similar a la obtenida por Dong et al., (2013) de 83,5 m^2/g para nanopartículas de ferritas de cobalto sintetizadas por vía hidrotermal. Además, el área obtenida de la ferrita de cobalto por este método es ~4 veces mayor al obtenido por Briceño et al., (2011) de 20,7 m^2/g , quienes emplearon el método de síntesis sol-gel de auto combustión. Esto muestra que el método hidrotermal también permite alcanzar superficies específicas comparables o superiores a las que se obtienen con otros métodos.

Tabla 2. Tamaño promedio y área superficial de partículas de ferrita de cobalto sintetizadas

Muestra	Tamaño de partícula (nm)	Relación Molar Co/Fe	Área Superficial (m^2/g)
FcC_1:0,5:1_18h (23 mL)	11,3	0,53	87
FcC_1:0,5:1_18h (110 mL)	13,0	0,43	43

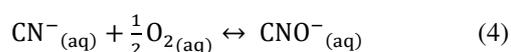
Un menor tamaño de partícula y una mayor área superficial específica son de especial interés para que un material sea un candidato eficiente para aplicarlo como un catalizador heterogéneo en el tratamiento de aguas residuales como un catalizador heterogéneo (Kalam et al., 2018).

3.5 Oxidación Catalítica del Ion Cianuro

La prueba catalítica para la oxidación del ion cianuro se la llevó a cabo con la ferrita de cobalto obtenidas a las mejores condiciones de síntesis encontradas en este trabajo (FCc_1:0,5:1_18h) con un flujo de aire de 1,5 L/min, una agitación constante de 500 rpm, pH de 10,5 a temperatura ambiente. En la Figura 7 se presenta la concentración del ion cianuro con respecto al tiempo, donde la concentración del cianuro libre disminuyó al transcurrir el tiempo.

Para evaluar la influencia de la ferrita de cobalto como catalizador, primero se realizó una prueba solo con un sistema de burbujeo de aire (blanco) y un segundo experimento, con burbujeo de aire y adición del catalizador. Como se observa en la Figura 7, después de 8 horas, en los dos sistemas la concentración fue menor a la inicial, oxidando el ion cianuro un 42% al añadir el catalizador, y un 10% solo con burbujeo de aire.

Según Feijoo et al., (2021), el burbujeo de aire y la constante agitación son factores que influyen en la oxidación, pues permiten que el cianuro libre reaccione con el oxígeno suministrado, como se presenta en la Ecuación 4.



A partir de los datos de la Tabla 3, se observa que el porcentaje de oxidación del ion cianuro al añadir la ferrita de cobalto como catalizador es mayor con respecto al realizar la prueba únicamente con aire. Estos resultados denotan que la ferrita de cobalto sintetizada por vía hidrotermal asistida con ácido cítrico como agente quelante si puede oxidar el ion cianuro, reduciendo su concentración en la solución. Además, esto se puede corroborar con las constantes de reacción de los dos sistemas.

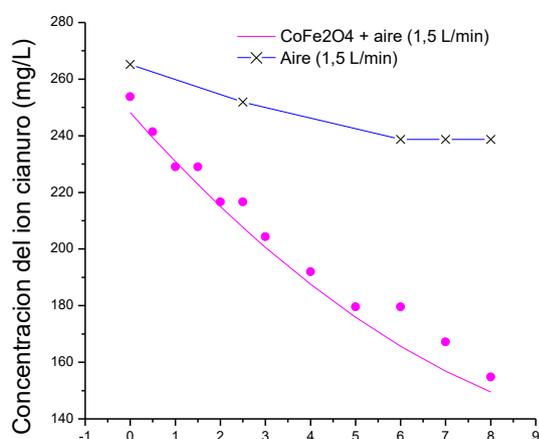


Figura 7. Concentración de cianuro libre con respecto al tiempo para la muestra FCc_1:0,5:1_18h (condiciones de reacción: flujo de aire=1,5 L/min; 500 rpm; pH=10,5)

Tabla 3. Porcentaje de oxidación y constante de reacción de los sistemas empleados para la oxidación del ion cianuro

Sistema	Porcentaje de Oxidación (%)	k (1/h)
Aire	10	0,02
CoFe ₂ O ₄ + Aire	42	0,06

Según la literatura, la oxidación catalítica en fase líquida del ion cianuro se ajusta a una reacción de primer orden con respecto a la concentración de CN⁻ (De La Torre et al., 2018; Feijoo et al., 2021). En la Tabla 3 se presentan las constantes de reacción para las pruebas de oxidación, donde se observa que la constante de reacción realizada solo con aire, es menor con respecto al sistema CoFe₂O₄+aire. Demostrando que la ferrita de cobalto sintetizada puede ser empleada como un catalizador para oxidar cianuro.

El porcentaje de oxidación obtenido en presencia del catalizador (42%) es menor al alcanzado por Stoyanova et al., (2004) de 85% del ion cianuro, donde la ferrita de cobalto fue sintetizada por el método de precipitación-oxidación, y el ensayo de oxidación catalítico se lo realizó a pH de 12 y a una temperatura de 35°C, con un burbujeo constante de aire, un sistema de agitación, durante 30 minutos, con una concentración de catalizador de 1,5 g/L y concentración de CN⁻ de 4 mM. El mayor porcentaje de oxidación, obtenido por Stoyanova et al., (2004), podría deberse a que la concentración de catalizador en la solución cianurada es mayor a la empleada en este trabajo de 1 g/L, y a su vez, la concentración inicial del ion cianuro es menor a la utilizada en esta experimentación. Además, se realizó una purga de aire continua, para mantener constante la concentración de oxígeno.

La disolución del hierro y el cobalto se midió durante todo el ensayo catalítico. Obteniendo porcentajes de lixiviación de cobalto y de hierro de 0,12% y 0,01%, respectivamente.

Los porcentajes de disolución, tanto para el cobalto como para el hierro son bajos. Esto hace referencia a que no se tuvo un desgaste notorio de la muestra por la agitación durante 8 horas y a la alta estabilidad de la estructura de la ferrita de cobalto. Por lo tanto, la disminución de la concentración del ion cianuro se produjo como consecuencia a la oxidación de este compuesto y no por la formación de complejos con el cianuro durante el ensayo (de la Torre et al., 2018).

4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se sintetizó ferrita de cobalto por vía hidrotermal empleando ácido cítrico como agente quelante.

El pH es un factor influyente en la morfología y estructura de las nanopartículas, pues el mecanismo de reacción ocurre cuando los valores son cercanos a 12. El tamaño de partícula disminuyó, según la ecuación de Scherrer, cuando el tiempo de síntesis fue de 18 horas, pues se produjo el intercambio iónico formando cristales uniformes. La calcinación de la ferrita de cobalto es una etapa esencial para la cristalización, así como para la eliminación de compuestos orgánicos presentes en la muestra.

Se evaluó la influencia de la concentración de ácido cítrico como agente quelante en la síntesis hidrotérmal de nanopartículas de ferrita de cobalto. La relación molar Fe:Co: $C_6H_8O_7$ de 1:0,5:1, permitió la formación de nanopartículas con una mayor cristalinidad. Los resultados de DRX revelaron que a mayor concentración se forman fases secundarias y el tamaño de partícula obtenido es mayor, como consecuencia al exceso de ácido cítrico, generando grupos carboxílicos quelantes con hierro y cobalto.

Las ferritas de cobalto sintetizadas en un reactor de 23 mL a 180 °C, un pH de 12, durante 18 horas, calcinadas a una temperatura de 500 °C y con una relación molar de 1:0,5:1, fueron las mejores condiciones para obtener un menor tamaño de partícula de 11,3 nm. El área superficial fue de 87 m²/g.

Las condiciones de síntesis de las nanopartículas en el reactor de 110 mL a 150 °C influyeron en la formación de fases secundarias, el tamaño de partícula, el área superficial específica y en las propiedades de la ferrita de cobalto, lo que se puede atribuir a que la temperatura de cristalización no fue la adecuada, pues la estructura cúbica no se formó por completo. El tamaño de partícula y el área superficial específica fue de 13 nm y 43 m²/g, respectivamente.

La mejor muestra resultó ser la FCC_1:0,5:1_18h, que permitió alcanzar un 42% de oxidación de iones cianuro después de 8 horas, con una agitación constante y flujo de aire de 1,5 L/min. Los porcentajes de disolución de cobalto y hierro no exceden el 1% de disolución, por lo que se puede inferir que la disminución de la concentración del ion cianuro se debió a la oxidación del compuesto.

REFERENCIAS

- Adibi, M., Mirkazemi, S. M., & Alamolhoda, S. (2021). The influence of citric acid on the microstructure and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles synthesized by hydrothermal method. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 127(7), 1–8. <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04657-9>
- Allaadini, G., Tasirin, S. M., & Aminayi, P. (2015). Magnetic properties of cobalt ferrite synthesized by hydrothermal method. *International Nano Letters*, 5(4), 183–186. <https://doi.org/10.1007/s40089-015-0153-8>
- Allaadini, G., Tasirin, S. M., & Pudukudy, M. (2014). Effect of PH on Cobalt Oxide Nano Particles Prepared by Co-Precipitation Method. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, May 2015, 243–247.
- Ansari, A. A., Abushad, M., Arshad, M., Naseem, S., Ahmed, H., Husain, S., & Khan, W. (2021). Microstructure, optical and dielectric properties of cobalt-doped zinc ferrite nanostructures. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(17), 21988–22002. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06647-2>
- Breuer, P. L., Sutcliffe, C. A., & Meakin, R. L. (2011). Cyanide measurement by silver nitrate titration: Comparison of rhodanine and potentiometric end-points. *Hydrometallurgy*, 106(3–4), 135–140. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.12.008>
- Briceño, S., Sagredo, V., & Del Castillo, H. (2011). Síntesis y caracterización de nanopartículas de ferrita Cu 1-X Co X Fe 2 O 4 para la reducción catalítica (RCS) del NOx Synthesis and characterization of ferrite nanoparticles Cu 1-X Co X Fe 2 O 4 for the SCR of NOx. *Revista Ciencia e Ingeniería*, 32(1), 11–16.
- Chio, T. C. (2002). Fundamentals of the Adsorption Theory. *Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems*, 0-471-23325-0, 39–52.
- Christoskova, S., & Stoyanova, M. (2009). Catalytic oxidation of cyanides in an aqueous phase over individual and manganese-modified cobalt oxide systems. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1–3), 690–695. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.051>
- Das, S., Bououdina, M., & Manoharan, C. (2020). The influence of cationic surfactant CTAB on optical, dielectric and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. *Ceramics International*, 46(8), 11705–11716. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.202>
- Das, S., Manoharan, C., Venkateshwarlu, M., & Dhamodharan, P. (2019). Structural, optical, morphological and magnetic properties of nickel doped cobalt ferrite nanoparticles synthesized by hydrothermal method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(22), 19880–19893. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02355-0>
- De La Torre, E., Gámez, S., & Pazmiño, E. (2018). Improvements to the cyanidation process for precious metal recovery from WPCBs. *Waste Electrical and Electronic Equipment Recycling: Aqueous Recovery Methods*, 115–137. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102057-9.00005-6>
- de la Torre, E., Lozada, A. B., Adatty, M., & Gámez, S. (2018). Activated carbon-spinels composites for waste water treatment. *Metals*, 8(12). <https://doi.org/10.3390/met8121070>
- Dong, K. wei, Xie, F., Wang, W., Chang, Y. feng, Chen, C. lin, & Gu, X. wei. (2021). Efficient destruction of sodium cyanide by thermal decomposition with addition of ferric oxide. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 31(4), 1113–1126. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(21\)65565-6](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(21)65565-6)
- Dong, M., Lin, Q., Chen, D., Fu, X., Wang, M., Wu, Q., Chen, X., & Li, S. (2013). Amino acid-assisted synthesis of superparamagnetic CoFe₂O₄ nanostructures for the selective adsorption of organic dyes. *RSC Advances*, 3(29), 11628–11633. <https://doi.org/10.1039/c3ra40469b>
- El-Shobaky, G. A., Turkey, A. M., Mostafa, N. Y., & Mohamed, S. K. (2010). Effect of preparation conditions on physicochemical, surface and catalytic properties of cobalt ferrite prepared by coprecipitation. *Journal of Alloys and Compounds*, 493(1–2), 415–422. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.115>
- Eshraghi, M., & Kameli, P. (2011). Magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles prepared by thermal treatment of ball-milled precursors. *Current Applied Physics*, 11(3), 476–481. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2010.08.032>
- Feijoo, C. Y., Torre, E. D. la, & Narváez, R. A. C. (2021). Cyanide ion oxidation by catalytic effect of nickel ferrites activated carbon composites. *Global Journal of Environmental Science and Management*, 7(2), 239–258. <https://doi.org/10.22034/gjesm.2021.02.07>
- Ji, G. B., Tang, S. L., Ren, S. K., Zhang, F. M., Gu, B. X., & Du, Y. W. (2004).

- Simplified synthesis of single-crystalline magnetic CoFe₂O₄ nanorods by a surfactant-assisted hydrothermal process. *Journal of Crystal Growth*, 270(1–2), 156–161. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.06.025>
- Kalam, A., Al-Sehemi, A. G., Assiri, M., Du, G., Ahmad, T., Ahmad, I., & Pannipara, M. (2018). Modified solvothermal synthesis of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) magnetic nanoparticles photocatalysts for degradation of methylene blue with H₂O₂/visible light. *Results in Physics*, 8, 1046–1053. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.01.045>
- Kazakov, M. O., Kazakova, M. A., Vatutina, Y. V., Larina, T. V., Chesalov, Y. A., Gerasimov, E. Y., Prosvirin, I. P., Klimov, O. V., & Noskov, A. S. (2020). Comparative study of MWCNT and alumina supported CoMo hydrotreating catalysts prepared with citric acid as chelating agent. *Catalysis Today*, 357(November 2018), 221–230. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.03.051>
- Kennaz, H., Harat, A., Guellati, O., Momodu, D. Y., Barzegar, F., Dangbegnon, J. K., Manyala, N., & Guerioune, M. (2018). Synthesis and electrochemical investigation of spinel cobalt ferrite magnetic nanoparticles for supercapacitor application. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 22(3), 835–847. <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3813-y>
- Manova, E., Tsoncheva, T., Paneva, D., Mitov, I., Tenchev, K., & Petrov, L. (2004). Mechanochemically synthesized nano-dimensional iron-cobalt spinel oxides as catalysts for methanol decomposition. *Applied Catalysis A: General*, 277(1–2), 119–127. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.09.002>
- Mazario Masip, E. (2015). Síntesis Electroquímica De Nanopartículas De Ferrita De Cobalto, Caracterización Y Aplicaciones Biomédicas. *Universidad Autónoma de Madrid Facultad de Ciencias*, 220.
- Mishra, S., Sahoo, S. S., Debnath, A. K., Muthe, K. P., Das, N., & Parhi, P. (2020). Cobalt ferrite nanoparticles prepared by microwave hydrothermal synthesis and adsorption efficiency for organic dyes: Isotherms, thermodynamics and kinetic studies. *Advanced Powder Technology*, 31(11), 4552–4562. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2020.10.001>
- Morais, P. C., Santos, R. L., Pimenta, A. C. M., Azevedo, R. B., & Lima, E. C. D. (2006). Preparation and characterization of ultra-stable biocompatible magnetic fluids using citrate-coated cobalt ferrite nanoparticles. *Thin Solid Films*, 515(1), 266–270. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.12.079>
- Qin, H., He, Y., Xu, P., Huang, D., Wang, Z., Wang, H., Wang, Z., Zhao, Y., Tian, Q., & Wang, C. (2021). Spinel ferrites (MFe₂O₄): Synthesis, improvement and catalytic application in environment and energy field. *Advances in Colloid and Interface Science*, 294(July), 102486. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102486>
- Qu, Y., Yang, H., Yang, N., Fan, Y., Zhu, H., & Zou, G. (2006). The effect of reaction temperature on the particle size, structure and magnetic properties of coprecipitated CoFe₂O₄ nanoparticles. *Materials Letters*, 60(29–30), 3548–3552. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.03.055>
- Sartoratto, P. P. C., Soler, M. A. G., Lima, T. M., Silva, F. L. R., Trufini, T. V., Garg, V. K., Oliveira, A. C., & Morales, P. C. (2010). Size-modulation of thermally-annealed nanosized cobalt ferrite particles. *Physics Procedia*, 9, 10–14. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2010.11.004>
- Shadman, S., Massinaei, M., & Zeraatkar Moghaddam, A. (2021). Removal of cyanide from the gold cyanidation plant tailings using graphene-based magnetic nanocomposites. *Chemical Papers*, 75(10), 5543–5560. <https://doi.org/10.1007/s11696-021-01678-9>
- Soufi, A., Hajjaoui, H., Elmoubarki, R., Abdennouri, M., Qourzal, S., & Barka, N. (2021). Spinel ferrites nanoparticles: Synthesis methods and application in heterogeneous Fenton oxidation of organic pollutants – A review. *Applied Surface Science Advances*, 6, 100145. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100145>
- Stoyanova, M., Christoskova, S., & Georgieva, M. (2004). Aqueous phase catalytic oxidation of cyanides over iron-modified cobalt oxide system. *Applied Catalysis A: General*, 274(1–2), 133–138. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.06.002>
- Stoyanova, M. K., & Christoskova, S. G. (2005). Novel Ni-Fe-oxide systems for catalytic oxidation of cyanide in an aqueous phase. *Central European Journal of Chemistry*, 3(2), 295–310. <https://doi.org/10.2478/bf02475998>
- Tahanian, H., Aliahmadi, M., & Faiz, J. (2020). Ferrite Permanent Magnets in Electrical Machines: Opportunities and Challenges of a Non-Rare-Earth Alternative. *IEEE Transactions on Magnetics*, 56(3), 1. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2019.2957468>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Valério, A., & Morelhão, S. L. (2019). Usage of Scherrer's formula in X-ray diffraction analysis of size distribution in systems of monocrystalline nanoparticles. 1–9. <http://arxiv.org/abs/1911.00701>
- Wu, H., Duan, A., Zhao, Z., Qi, D., Li, J., Liu, B., Jiang, G., Liu, J., Wei, Y., & Zhang, X. (2014). Preparation of NiMo/KIT-6 hydrodesulfurization catalysts with tunable sulfidation and dispersion degrees of active phase by addition of citric acid as chelating agent. *Fuel*, 130, 203–210. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.04.038>
- Yao, L., Xi, Y., Xi, G., & Feng, Y. (2016). Synthesis of cobalt ferrite with enhanced magnetostriction properties by the sol-gel-hydrothermal route using spent Li-ion battery. *Journal of Alloys and Compounds*, 680, 73–79. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.092>

BIOGRAFÍA



Carla Estefanía Proaño Solís. Nacida en Quito, Ecuador en 1997. Egresada de la Facultad de Ingeniería Química, con mención en Metalurgia Extractiva de la Escuela Politécnica Nacional. Sus intereses se ven focalizados en el desarrollo de alternativas sostenibles aplicables en la industria nacional e internacional, para el beneficio del medioambiente y la sociedad.

ANEXOS

ANEXO I. CONDICIONES DE SÍNTESIS

Tabla A1. Condiciones de síntesis de ferrita de cobalto asistido por ácido cítrico como agente quelante

N°	Muestra	Relación molar Fe:Co:C ₆ H ₈ O ₇	pH	Temperatura de Reacción (°C)	Tiempo de calcinación (h)	Temperatura de calcinación (°C)
1	FC_1:0,5:1_18h	1:0,5:1	12,00	180	-	-
2	FCc_1:0,5:1_18h	1:0,5:1	12,00	180	4	500
3	FCc_1:0,5:1_18h	1:0,5:1	11,96	180	4	500
4	FCc_1:0,5:1_18h	1:0,5:1	11,96	180	4	500
5	FC_1:0,5:1_18h	1:0,5:1	8,91	180	-	-
6	FC_1:0,5:1_24h	1:0,5:1	12,60	180	-	-
7	FCc_1:0,5:1_24h	1:0,5:1	11,90	180	4	500
8	FC_1:0,5:1_24h	1:0,5:1	12,30	180	-	-
9	FCc_1:0,5:3_24h	1:0,5:3	12,00	180	4	600
10	FCc_1:0,5:3_18h	1:0,5:3	12,00	180	4	600
11	FCc_1:0,5:3_18h	1:0,5:3	12,00	180	4	600
12	FCc_1:0,5:1_24h	1:0,5:1	11,98	180	4	500
13	FCc_1:0,5:1_18h	1:0,5:1	12,10	150	4	500
14	FCc_1:0,5:1_18h	1:0,5:1	11,95	150	4	500

Tabla A2. Resultados de oxidación del ensayo catalítico para el sistema CoFe_2O_4 + Aire

Horas	Volumen AgNO_3 (mL)	Concentración NaCN (g/L)	Concentración CN^- (mg/L)	Porcentaje de oxidación (%)
0	0,95	0,475	251,94	0,00
0,5	0,90	0,450	238,68	5,26
1	0,85	0,425	225,42	10,53
1,5	0,85	0,425	225,42	10,53
2	0,80	0,400	212,16	15,79
2,5	0,80	0,400	212,16	15,79
3	0,75	0,375	198,90	21,05
4	0,70	0,350	185,64	26,32
5	0,65	0,325	172,38	31,58
6	0,65	0,325	172,38	31,58
7	0,6	0,300	159,12	36,84
8	0,55	0,275	145,86	42,11

Tabla A3. Resultados de oxidación del ensayo catalítico para el sistema Aire

Horas	Volumen AgNO_3 (mL)	Concentración NaCN (g/L)	Concentración CN^- (mg/L)	Porcentaje de oxidación (%)
0	1,00	0,50	265,20	0,00
2,5	0,95	0,47	251,94	5,00
6	0,90	0,45	238,68	10,00
7	0,90	0,45	238,68	10,00
8	0,90	0,45	238,68	10,00

ANEXO II. EJEMPLO DE CÁLCULOS

AII.1 Cálculo del tamaño de partícula de ferritas de cobalto mediante datos de Difracción de Rayos X

Para determinar el tamaño de partícula de la ferrita de cobalto sintetizada con ácido cítrico como agente quelante a 180 °C, 18h, pH=12, relación molar 1:0,5:1 y calcinada 500 °C. Para esto, primero se ubicó el punto medio del pico de mayor intensidad de la muestra, donde se determinó el ancho, correspondiendo al dato de β de la Ecuación 1.

$$D = \frac{0,9 \times 0,15406 \text{ (nm)}}{0,01503 \text{ (rad)} \times \cos(35,578^\circ)} = \mathbf{11,3 \text{ nm}}$$

AII.2 Cálculo de la relación molar Co:Fe mediante datos de Absorción Atómica

Los datos obtenidos por absorción atómica, fueron las concentraciones de los metales en (mg/L).

$$\text{(moles de Co)} = 94,5 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times \frac{1 \text{ g}}{10^3 \text{ mg}} \times \frac{1 \text{ mol}}{58,93 \text{ g Co}} \times \frac{1 \text{ L}}{10^3 \text{ mL}} \times 50 \text{ mL} = 0,00008 \text{ mol Co} \quad (\text{A1})$$

$$\text{(moles de Fe)} = 169,2 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times \frac{1 \text{ g}}{10^3 \text{ mg}} \times \frac{1 \text{ mol}}{55,85 \text{ g Co}} \times \frac{1 \text{ L}}{10^3 \text{ mL}} \times 50 \text{ mL} = 0,00015 \text{ mol Fe} \quad (\text{A2})$$

$$\text{Relación molar} = \frac{\text{moles de Co}}{\text{moles de Fe}} = \frac{0,00008 \text{ mol Co}}{0,00015 \text{ mol Fe}} = \mathbf{0,53} \quad (\text{A3})$$

AII.3 Cálculo del área superficial de ferritas de cobalto mediante datos de Fisisorción de Nitrógeno

El área superficial de la ferrita de cobalto FCC_1:0,5:1_18h se determinó mediante la gráfica de $\frac{1}{V \times (\frac{P_0}{P} - 1)}$ vs $\frac{P}{P_0}$, entre las presiones relativas de 0 a 0,39, donde la isoterma es lineal. La ecuación linealizada del modelo BET se presenta en la Ecuación A4 y la linealización se muestra en la Figura A1 (Chio, 2002).

$$\frac{1}{V \times (\frac{P_0}{P} - 1)} = \frac{1}{V_m \times C} + \frac{(C - 1) \times P}{V_m \times C \times P_0} \quad (\text{A4})$$

Donde V corresponde a la cantidad de gas adsorbido a la presión P, P es la presión de equilibrio, Vm es la capacidad de la monocapa, C es la constante de la isoterma y Po corresponde a la presión de saturación a la temperatura de medición de adsorción (Chio, 2002).

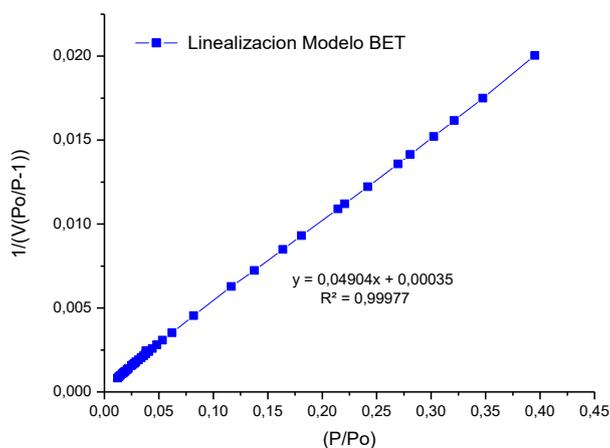


Figura A1. Linealización BET ferrita de cobalto FCC_pH12_1:0,5:1_18h

Con los datos obtenidos de la Figura A1, se determinaron los parámetros de pendiente e intersección de la recta, los cuales se muestran en la Tabla A4.

Tabla A4. Parámetros de linealización	
Parámetro	Valor
Pendiente	0,0493
Intersección	3,58E-04
R ²	0,9997

$$C = \frac{\text{Pendiente}}{\text{Intersección}} + 1 = \frac{0,0493}{3,58E - 04} + 1 = 138,62 \quad (\text{A5})$$

$$V_m = \frac{1}{\text{Pendiente} * \text{Intersección}} = \frac{1}{0,0493 \times 3,58E - 04} = 20,13 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \quad (\text{A6})$$

$$\text{SBET} = 4,35 \frac{\text{m}^2}{\text{cm}^3} \times V_m = 4,35 \frac{\text{m}^2}{\text{cm}^3} \times 20,13 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} = \mathbf{87 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}} \quad (\text{A7})$$

AII.4 Cálculo del porcentaje de oxidación del ion cianuro

La reacción que se lleva a cabo entre el nitrato de plata y el cianuro se presenta en la Ecuación A8 (Breuer et al., 2011).



Para una alícuota de 5 mL, la concentración de cianuro libre es:

$$[\text{NaCN}] = \frac{4,33 \text{ g AgNO}_3}{\text{L}} \times \left(\frac{98 \text{ g NaCN}}{169,87 \text{ g AgNO}_3} \right) \times \left(\frac{0,95 \text{ mL}}{5 \text{ mL}} \right) \quad (\text{A9})$$

$$[\text{NaCN}] = 0,47 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

$$[\text{CN}^-] = [\text{NaCN}] \times \frac{PM_{\text{CN}^-}}{PM_{\text{NaCN}}} \quad (\text{A10})$$

$$[\text{CN}^-] = \frac{0,47 \text{ g NaCN}}{\text{L sol}} \times \frac{26,01 \text{ g CN}^-}{49,02 \text{ g NaCN}} \times \frac{1000 \text{ mg CN}^-}{1 \text{ g CN}^-}$$

$$[\text{CN}^-] = 251,94 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

Con los datos de concentración de cianuro libre, se aplicó la Ecuación 2, para determinar el porcentaje de oxidación para el tiempo de 8 horas.

$$\% \text{Oxidación} = \frac{251,94 \frac{\text{mg}}{\text{L}} - 145,86 \frac{\text{mg}}{\text{L}}}{251,94 \frac{\text{mg}}{\text{L}}} \times 100 \quad (\text{A11})$$

$$\% \text{Oxidación} = \mathbf{42,11 \%}$$

Por otro lado, para calcular la constante de cinética de la reacción, se asumió una cinética de primer orden. Para lo cual se linealizó la función y se realizó la gráfica en función del tiempo, que se presenta en la Figura A2.

$$\ln[\text{CN}^-]_t = \ln[\text{CN}^-]_o - k * t \quad (\text{A12})$$

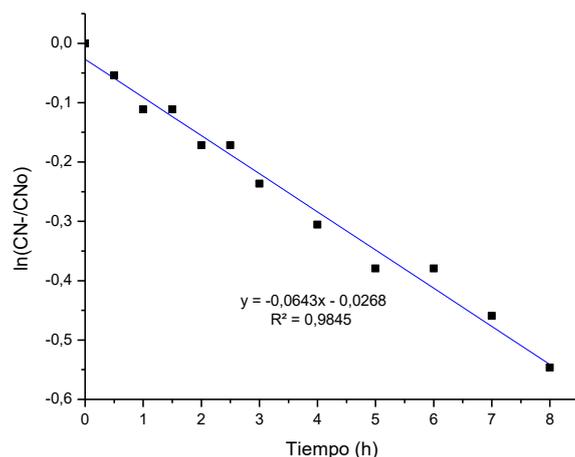


Figura A2. Linealización de la función de oxidación catalítica del ion cianuro mediante ferrita de cobalto

A partir de la Figura A2, al realizar la linealización se obtiene una pendiente de -0,064, la cual corresponde a la constante cinética de reacción k , igual a 0,064 (1/h).

Para el ensayo catalítico se emplearon 500 mg CoFe_2O_4 en una solución cianurada de 0,5 L. En cuanto al porcentaje de lixiviación, se utilizaron las concentraciones inicial y final tanto para el hierro como para el cobalto. Tomando en cuenta el cobalto, el porcentaje de disolución se lo determinó de la siguiente manera:

Tabla A4. Concentraciones inicial y final de Cobalto

Muestra	Co
FCc_1:0,5:1_18h (mg/L)	64
Solución NaCN inicial (mg/L)	0,02
Solución NaCN final (mg/L)	0,4

(A13)

$$\text{Masa inicial}_{\text{Co}} = \frac{64 \frac{\text{mg Co}}{\text{L solución disgregada}} \times 0,1 \text{ L disgregación}}{20 \text{ mg CoFe}_2\text{O}_4} = 0,32 \frac{\text{mg Co}}{\text{mg CoFe}_2\text{O}_4} \times 500 \text{ mg CoFe}_2\text{O}_4 = 160 \text{ mg Co}$$

$$\text{Masa final}_{\text{Co}} = \frac{(0,4 - 0,02) \text{ mg Co}}{\text{L}} \times 0,5 \text{ L} = 0,19 \text{ mg Co} \quad (\text{A14})$$

$$\% \text{ Lixiviación} = \frac{0,19 \text{ mg Co}}{160 \text{ mg Co}} \times 100 = \mathbf{0,12 \%} \quad (\text{A15})$$