

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIA

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

SÍNTESIS DE FERRITA DE COBALTO POR VÍA HIDROTERMAL CON PRECURSORES DE NITRATOS DE HIERRO Y COBALTO, Y BROMURO DE CETILTRIMETILAMONIO (CTAB) COMO AGENTE DE NUCLEACIÓN Y TEXTURA

**TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR PRESENTADO COMO
REQUISITO PARA LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO**

ALFREDO SEBASTIAN SANGURIMA CEDILLO

alfredo.sangurima@epn.edu.ec

DIRECTOR: LUCÍA ELIANA MANANGÓN PERUGACHI

lucia.manangon@epn.edu.ec

DMQ, febrero de 2022

CERTIFICACIONES

Yo, Alfredo Sebastian Sangurima Cedillo, 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.



SEBASTIAN SANGURIMA CEDILLO

Certifico que el presente trabajo de integración curricular fue desarrollado por Sebastian Sangurima Cedillo, bajo mi supervisión.



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.

Sebastian Sangurima Cedillo

Eliana Manangón Perugachi

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a todos los que estuvieron conmigo desde un inicio y a todos los que están en este momento.

AGRADECIMIENTO

Agradezco enormemente a mis padres, hermanas, y familia y por haberme apoyado en cada momento de flaqueza que haya sentido en algún momento de mi carrera universitaria, a mis compañeros y amigos, con los cuales no faltaron las risas y me permitieron disfrutar de la vida. A Ker y a Lúa por acompañarme en mis desvelos y por su infinito amor y apoyo. A la Escuela Politécnica Nacional por ser mi alma mater, especialmente al Departamento de Metalurgia Extractiva (DEMEX), quienes han sido indispensables en la realización de este trabajo con su guía, experiencia y compañerismo y familiaridad. Expreso un especial agradecimiento a la inge Ely por las jaladas de oreja y la infinita paciencia y dedicación en todo este trabajo, y, sobre todo, por haberme enseñado lo gratificante que puede ser el campo de investigación y desarrollo.

ÍNDICE DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	1
2. METODOLOGÍA	2
2.1. Reactivos	2
2.2. Síntesis de ferrita de cobalto por vía hidrotermal	2
2.3. Caracterización de las ferritas sintetizadas	3
2.3.1. Difracción de Rayos X.....	3
2.3.2. Análisis de la composición elemental de la CoFe_2O_4 sintetizada	3
2.3.3. Análisis Termogravimétrico	3
2.3.4. Fisisorción de Nitrógeno.....	3
2.3.5. Oxidación de la solución cianurada.....	3
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	3
3.1. Influencia del tiempo de reacción y pH en el tamaño de partícula de la CoFe_2O_4	3
3.2. Efecto de la calcinación en el tamaño de partícula de la CoFe_2O_4	5
3.3. Influencia del surfactante CTAB en el tamaño de partícula de la CoFe_2O_4	5
3.4. Producción de ferrita de cobalto en un reactor de 110 mL.....	7
3.5. Oxidación catalítica del ion cianuro	8
4. CONCLUSIONES	8
REFERENCIAS	9
ANEXOS.....	11
Anexo I.....	11
Anexo II	11
Anexo III.....	13

Síntesis de ferrita de cobalto por vía hidrotermal con precursores de nitratos de hierro y cobalto, y CTAB como agente de nucleación y textura

Sangurima, Sebastian¹; Manangón, Eliana¹

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

Resumen: En este trabajo, se sintetizaron partículas de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) por ruta hidrotermal con precursores de nitrato y con la asistencia del surfactante bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) y se emplearon como catalizadores en la oxidación de una solución cianurada. En la síntesis de ferrita de cobalto, se evaluó la influencia del tiempo de reacción, pH, calcinación y adición del surfactante CTAB sobre la cristalinidad y tamaño de partícula. El material resultante fue caracterizado mediante la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) que confirmó la presencia de la fase de ferrita de cobalto sin presentar impurezas. Las condiciones idóneas de síntesis fueron: temperatura de reacción de 150 °C, tiempo de reacción de 18 h, pH de 10, y calcinación a 350 °C por 2 h. A partir de la ecuación de Debye-Scherrer se calculó un tamaño de partícula promedio de 11,9 nm. El análisis de fisisorción con nitrógeno indicó una superficie específica de 83 m²/g de la ferrita de cobalto sintetizada con CTAB, lo que significó un incremento del 28% respecto a la ferrita de cobalto sin CTAB. El ensayo catalítico con ferrita de cobalto alcanzó una oxidación del 40% del ion cianuro comparado con el 10% de oxidación atribuido únicamente a la aeración, lo que confirmó la actividad catalítica de la ferrita de cobalto. Finalmente se comprobó que la ferrita de cobalto sintetizada es estable y prácticamente no se lixivia en la solución cianurada.

Palabras clave: Ferrita de cobalto, precursores de nitrato, CTAB, oxidación catalítica, efluentes cianurados.

Hydrothermal synthesis of cobalt ferrite with iron and cobalt nitrate precursors, and CTAB as nucleation and texture agent

Abstract: Cobalt ferrite particles (CoFe_2O_4) were synthesized by the hydrothermal route with nitrate precursors and with the addition of the surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and they were used as catalyst for the oxidation of a cyanide solution. The influence of the reaction time, pH, calcination, and CTAB addition over the cobalt ferrite crystallinity and particle size was studied. The resultant solid was characterized by X-Ray Diffraction (XRD) which determined the successful formation of the crystalline phase of cobalt ferrite without impurities. The ideal synthesis conditions were: reaction temperature of 150 °C, a reaction time of 18 h, a pH of 10, and calcination at 350 °C for 2 h. From the Debye-Scherrer equation, an average particle size of 11.9 nm was calculated. Nitrogen physisorption analysis indicated a specific surface area of 83 m²/g for the cobalt ferrite, which meant an increase of 28% compared to the cobalt ferrite without CTAB. The catalytic test with cobalt ferrite achieved a 40% oxidation of the cyanide ion compared to the 10% oxidation attributed only to aeration, which confirmed the catalytic properties of the cobalt ferrite synthesized. Finally, it was proven that there is practically no leaching of the cobalt ferrite in the cyanide solution.

Keywords: Cobalt ferrite, nitrate precursors, CTAB, catalytic oxidation, cyanide effluents

1. INTRODUCCIÓN

La lixiviación con soluciones de cianuro de sodio prevalece como la principal tecnología de extracción de oro de minerales auríferos debido a su disponibilidad y su alta selectividad para formar complejos con el oro y la plata. Sin embargo, debido a la naturaleza del cianuro, éste también puede formar complejos con otros metales como Cu, Ni y Fe, que generan efluentes difíciles de tratar (Feijoo et al., 2021; Liu et al., 2022; Mudder et al., 2001). Estos efluentes son un tipo de desecho peligroso que, sin el debido tratamiento oxidativo, puede ocasionar graves impactos ambientales y afectación a la salud y seguridad de las personas (Dong et al., 2021).

El cianuro puede ser removido mediante métodos naturales, químicos y biológicos. En el primer caso, se descompone por métodos espontáneos de oxidación, volatilización y por la luz solar; sin embargo, requiere de un mayor tiempo de degradación (Dong et al., 2021). Entre las técnicas de degradación químicas, destacan la oxidación por peróxido de hidrógeno (H_2O_2), la adsorción por carbón activado asistido con iones metálicos (Cu), y la cloración alcalina que, no sólo no logra la remoción completa del ion cianuro, sino que también podría formar subproductos tóxicos como trihalometanos (Sarla et al., 2004).

Los métodos biológicos aprovechan la capacidad de ciertos microorganismos para metabolizar el cianuro e hidrolizarlo en formamida y amoníaco. A pesar de los bajos costos de operación, el tratamiento biológico requiere condiciones específicas para el crecimiento de los microorganismos que resulta en períodos de tratamiento mayores a las otras técnicas (Lovaosa et al., 2017). Considerando la necesidad de tratamientos más efectivos, el interés por la oxidación catalítica heterogénea ha aumentado debido a que se alcanzan velocidades de oxidación de cianuro mayores a las de la degradación natural y de algunos tratamientos químicos. Además, la fácil separación del catalizador de los efluentes tratados permite su recuperación y reutilización, resultando en una disminución de costos (Noval et al., 2017; Thomas, 2010). Kitis et al. (2005) estudiaron la degradación catalítica del cianuro por acción de piedra pómez pura, piedra pómez impregnada con Cu, y piedra pómez impregnada con Cu y en combinación con la adición de H₂O₂. En los ensayos catalíticos, los dos primeros catalizadores alcanzaron una remoción del 20% en las primeras 24 h. Esta baja remoción se debió a la incapacidad de la piedra pómez para adsorber los iones cianuro cargados negativamente sobre una superficie de la misma carga. Por otro lado, la impregnación con Cu y la adición de H₂O₂ (150 mg/L) mejoró la tasa inicial de degradación y alcanzó un 90% de remoción del cianuro. Por otro lado, De la Torre et al. (2018) sintetizaron catalizadores de ferrita de cobre y de cobalto de tipo espinelas que fueron impregnados en carbón activado granular (1000 m²/g CA) para obtener materiales compósitos. En los ensayos catalíticos, la ferrita de cobalto impregnada logró una oxidación del 90% debido a que los iones de hierro originaban más sitios activos y el oxígeno de la propia espinela oxidaba el ion cianuro a cianato. En cambio, la ferrita de cobre impregnada calcinada alcanzó un 98% de remoción del cianuro.

Las ferritas se forman a partir de metales de transición (M) como Ni, Co, Cu, Zn, Mn y Fe. Éstos se clasifican según su estructura cristalina: la granate (M₃FeO₁₂), la hexagonal (MFe₁₂O₁₉) y la espinela (MFe₂O₄) (Kharisov et al., 2019). La ferrita de cobalto (CoFe₂O₄) es un óxido con estructura de espinela inversa, de alta coercitividad, y de alta estabilidad física y química (Ji et al., 2004). Las propiedades de estos materiales magnéticos y sus consiguientes aplicaciones dependen de su composición química, morfología y tamaño de partícula (Ji et al., 2004). Asimismo, Dippong et al. (2021) mencionan que las propiedades de los materiales *bulk* dependen de la composición química a diferencia de los nanomateriales (1-100 nm) cuyas propiedades son condicionadas por el tamaño de partícula (D) y morfología. Según Fariñas et al. (2018), las propiedades de las nanopartículas (NPs) de la ferrita de cobalto son alta resistencia eléctrica, fuerte anisotropía, permeabilidad magnética, alta estabilidad estructural a altas temperaturas. Las nanopartículas de ferrita de cobalto tienen una gran importancia en tecnologías modernas como medios de almacenamiento magnético, catalizadores, agentes de contraste en la resonancia magnética, refrigeración magnetocalórica y descontaminación del agua (Bhagwat et al., 2019). La microestructura de estos materiales es definida por el método de síntesis por lo que varios estudios se han enfocado en producir partículas con una pequeña dispersión de

tamaño y morfología controlada (Fariñas et al., 2018; Ferraz et al., 2021; Kennaz et al., 2018).

Experimentaciones reportan varias rutas de síntesis como la coprecipitación química húmeda (Rani et al., 2018), precipitación acuosa (Kennaz et al., 2018), técnica sol-gel (Ashour et al., 2018), y vía hidrotermal con la adición del surfactante, bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), el cual mejora la nucleación y cristalinidad de las nanopartículas (Ji et al., 2004). Muchas de las técnicas de síntesis requieren de tiempos de preparación prolongados y producen materiales de morfología variada y elevada dispersión en el tamaño de partícula (Rani et al., 2018).

En la presente investigación, se estudió la síntesis de ferrita de cobalto por vía hidrotermal con precursores de nitrato de cobalto y hierro y la adición del surfactante CTAB como agente de nucleación y textura; posteriormente, se evaluó la actividad catalítica de las ferritas sintetizadas en la oxidación del ion cianuro en soluciones sintéticas.

2. METODOLOGÍA

2.1. Reactivos

Para la síntesis de ferrita de cobalto se emplearon los precursores de nitrato de hierro (Fe(NO₃)₃ * 9H₂O, Merck, 98%) y nitrato de cobalto (Co(NO₃)₂ * 6H₂O, Loba Chemie, 98%). El surfactante bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, Sigma Aldrich, ≥ 98%) se utilizó como agente de nucleación y textura. El hidróxido de sodio (NaOH, Merck, ≥ 99%) fue utilizado como agente regulador de pH y precipitante.

2.2. Síntesis de ferrita de cobalto por vía hidrotermal

Primero se pesaron 40,39 g de Fe(NO₃)₃ * 9H₂O que se disolvieron en 100 mL de agua desionizada para obtener una solución 1 M. En segundo lugar, se pesaron 29,09 g de Co(NO₃)₂ * 6H₂O que se disolvieron en 200 mL de agua desionizada para obtener una solución 0,5 M, de tal manera que, al mezclar las soluciones se obtenga una relación molar Fe: Co = 1: 0,5 (Kennaz et al., 2018). La solución resultante se agitó magnéticamente durante 30 min. Para la síntesis con CTAB, se pesaron 1,73 g que se disolvieron en 50 mL de agua desionizada para obtener una solución 0,1 M y una relación molar CTAB:Fe: Co = 0,1: 1: 0,5. Las tres soluciones se agitaron por separado durante 30 min y luego se mezclaron en una solución final que se agitó por 30 min adicionales. Finalmente, se añadió gota a gota la solución 2 M de NaOH como agente precipitante para ajustar el pH a niveles de 10 y 12,5. Se midió el potencial redox (Eh) de la solución final a diferentes niveles de pH (1, 2, 3, 5, 8, 9, y 10) para evaluar estas condiciones según el diagrama Eh-pH de Fe y Co.

Los ensayos de síntesis se realizaron en autoclaves de acero inoxidable con revestimiento de teflón de volúmenes de 23 a 180 °C y 110 mL a 150 °C en la estufa marca Carbolite Gero durante dos tiempos de reacción de 18 y 24 h. Luego de la reacción, la autoclave se enfrió a temperatura ambiente y la solución resultante se filtró con un sistema de filtración y una bomba de vacío marca ROCKER 410. El producto se lavó con etanol hasta alcanzar un pH neutro para eliminar subproductos

de la reacción (Fernandes de Medeiros et al., 2017). Posteriormente, se secó a 110 °C durante 3 h en la estufa Mira Heating Co. Ltd. (MRC). Finalmente, algunas muestras se calcinaron en la mufla marca COMECTA a 500 °C por 4 h. Por otro lado, las ferritas sintetizadas con CTAB se calcinaron a 350 °C durante 2 h. Las condiciones experimentales se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones experimentales de síntesis de CoFe₂O₄ sin adición y con adición de CTAB

Muestra	Temperatura de reacción (°C)	Calcificación	
		Tiempo (h)	Temperatura (°C)
FC_pH10_18h	180	-	-
FC_pH10_24h		-	-
FC_pH12,5_18h		-	-
FC_pH12,5_24h		-	-
FCc_pH10_18h	150	4	500
FCc_pH12,5_18h		4	500
FCSc1_pH10_18h		2	350
FCSc2_pH10_18h		2	350

Las muestras cuyo nombre inicia con FCc son aquellas que fueron calcinadas, mientras que las que inician en FCSc, son aquellas que se sintetizaron con adición de CTB y se calcinaron

2.3. Caracterización de las ferritas sintetizadas

2.3.1. Difracción de Rayos X

El análisis de Difracción de Rayos X (DRX) fue desarrollado con un difractómetro modelo Bruker AXS D8 Advance (Bruker, Karlsruhe, Alemania) equipado con una fuente de radiación de Cu-Kα (1,5406 Å). Las mediciones se realizaron en un rango de 2θ de 4,88°- 69,75°, con un step time de 160 s, desplazamiento de 0,25 y a temperatura ambiente. El tamaño de partícula (D) de cada muestra se calculó a partir del ancho a media altura (FWHM) del pico máximo (3 1 1) según la ecuación de Debye-Scherrer (1) (Allaedini et al., 2015).

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

Donde D es el tamaño de partícula (nm), k es la constante de Debye-Scherrer (0,89), λ es la longitud de onda de la fuente de radiación (0,15406 nm), β es el ancho completo de la mitad del pico de difracción de máxima intensidad (rad), y θ es el ángulo de difracción o de Bragg.

2.3.2. Análisis de la composición elemental de la CoFe₂O₄ sintetizada

Las ferritas sintetizadas fueron disgregadas en medio ácido y las soluciones obtenidas se analizaron por absorción atómica empleando el espectrómetro Perkin Elmer AAnalyst 300 (Perkin Elmer, Shelton, CT, USA). Este análisis permitió verificar la relación molar Fe: Co = 1: 0,5 presente en la ferrita de cobalto.

2.3.3. Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico fue desarrollado en el equipo Perkin Elmer STA 8000 en un rango de temperatura de 50 °C- 500 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y flujo de aire de 20 mL/min durante 2 h. Se analizó la muestra de

ferrita de cobalto sintetizada con CTAB y se tomaron como referencia los termogramas del CTAB puro, y de la ferrita de cobalto sintetizada con CTAB antes y ferrita de cobalto sintetizada con CTAB después de calcinar.

2.3.4. Fisisorción de Nitrógeno

El análisis de Fisisorción de Nitrógeno se realizó con el equipo Quantachrome Instruments Nova4200e (Quantachrome Instruments, Boynton Beach, FL, USA) para evaluar las propiedades texturales de la ferrita de cobalto mediante las isotermas de fisisorción de nitrógeno obtenidas a 77 K. Se utilizó el modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET) para la determinación del área de superficie específica. Antes del análisis, las muestras fueron desgasificadas a 150 °C durante toda la noche.

2.3.5. Oxidación de la solución cianurada

Para medir la actividad catalítica de las ferritas se preparó una solución sintética de cianuro de sodio (NaCN) de 500 mg/L, la misma que resultó en una concentración inicial de 265,2 mg/L de ion cianuro (CN⁻). Se realizaron dos ensayos catalíticos: el primero sin la presencia de la ferrita de cobalto que constituyó el blanco y el segundo, con la adición de 500 mg de ferrita de cobalto a 500 mL de solución. La concentración de cianuro residual se midió mediante titulación con una solución de AgNO₃ de 4,33 g/L cada 30 minutos durante las dos primeras horas, y cada hora durante las 6 horas restantes del ensayo catalítico. Además, se tomaron alícuotas al inicio y al final del ensayo para analizar la concentración de Fe y Co y verificar si existió lixiviación de la ferrita de cobalto.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este estudio, se sintetizaron ferritas de cobalto por el método hidrotermal y se variaron algunas condiciones de síntesis como el tiempo de reacción, pH, calcificación y adición del surfactante CTAB.

3.1. Influencia del tiempo de reacción y pH en el tamaño de partícula de la CoFe₂O₄

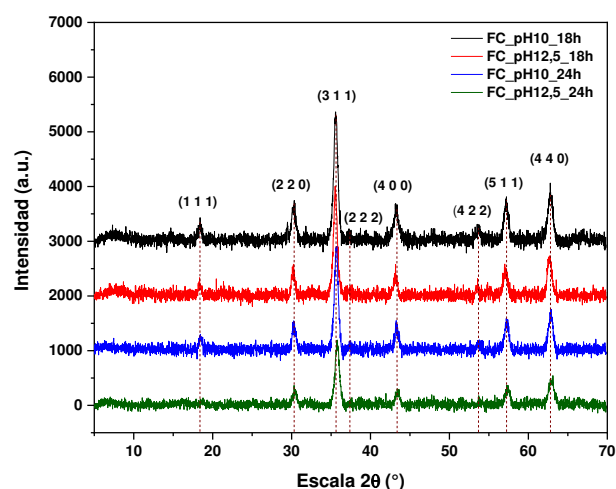


Figura 1. Difractogramas de CoFe₂O₄ sintetizadas a 180 °C, pH 10 y 12,5, y tiempos de reacción de 18 y 24 h

En la Figura 1 se observa que las dos muestras sintetizadas a 18 h (FC_pH10_18h y FC_pH12,5_18h) y la muestra sintetizada por 24 h a pH 10 (FC_pH10_24h) presentaron picos de difracción en los ángulos promedios (2θ): 18,40°; 30,29°; 35,61°; 37,47°; 43,21°; 53,70°; 57,14°; y 62,80°, que corresponden a los índices de Miller de la ferrita de cobalto: (1 1 1), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1), y (4 4 0). La estructura de las muestras se asemeja a la estructura cristalina estándar de CoFe_2O_4 del Centro Internacional de Datos de Difracción No. 22-1086, correspondiente al tipo de espinela cúbica, sin presentar fases secundarias como $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Por el contrario, cuando el tiempo de reacción fue 24 h y con un pH de 12,5 (FC_pH 12,5_24h), la muestra no presentó los picos característicos significativos en los índices (1 1 1), (2 2 2) y (4 2 2), por lo cual, estas condiciones no son idóneas para la síntesis de la fase ferrita de cobalto.

Con respecto al tiempo de reacción, se observa que a un pH 10, la muestra FC_pH10_18h presentó picos más intensos y definidos que la muestra FC_pH10_24h, especialmente al comparar el pico en el índice (4 2 2). Este comportamiento no coincide con la observación hecha por Karaagac et al. (2019) quienes mencionan que existe una relación directa entre la intensidad del pico y el tiempo de reacción y una relación directa entre este último y el tamaño de partícula. Esta relación se verificó al comparar los tamaños de partícula calculados con la ecuación de Debye-Scherrer, mostrados en la Tabla 2.

Tabla 2. Tamaños de partícula ($D_{(311)}$) de CoFe_2O_4 sintetizadas a 180 °C, a valores de pH de 10 y 12,5, y tiempos de reacción de 18 y 24 h

Muestras	Altura del pico máximo	β (rad)	$D_{(311)}$ (nm)
FC_pH10_18h	2368,27	0,0108	13,3
FC_pH10_24h	1881,42	0,0096	15,0
FC_pH12,5_18h	2035,18	0,0097	14,9

No se calculó el tamaño de partícula para la muestra FC_pH12,5_24h dado que la fase de ferrita de cobalto no se formó completamente

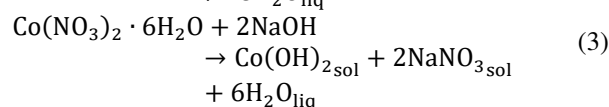
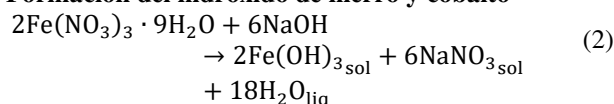
El tamaño de partícula (D) obtenido a pH de 10 y tiempo de reacción de 24 h fue 15 nm, el cual es mayor que el D calculado para la muestra a pH 10 y 18 h (13,3 nm). De manera que a medida que el tiempo de reacción aumenta, el D también aumenta. No se pudo realizar esta comparación al pH 12,5 porque a 24 h la CoFe_2O_4 no se formó completamente. El proceso de crecimiento de los cristales observado a un mayor tiempo de reacción puede deberse al proceso de maduración de Ostwald. Según Šuljagić et al. (2021), debido a la termodinámica del sistema, las partículas más pequeñas presentan mayor solubilidad que las partículas grandes, por consiguiente, las primeras se depositan en las de mayor tamaño. El decremento del número de partículas pequeñas provoca la disminución de la entropía que produce los fenómenos de coalescencia de los cristalitos (Fernandes de Medeiros et al., 2017; Toledo, 2015).

Sadr, Manuchehri y Assi (2014) también investigaron la síntesis de ferrita de cobalto y probaron tiempos de reacción de 15 h y 21 h. Estos investigadores obtuvieron un mayor tamaño de partícula a un tiempo de reacción mayor y además detectaron la formación de la subfase hematita (Fe_2O_3), la cual fue atribuida a la deficiencia de iones de cobalto en ocupar los sitios octaédricos en la estructura de la espinela de la ferrita (Majid et al., 2020).

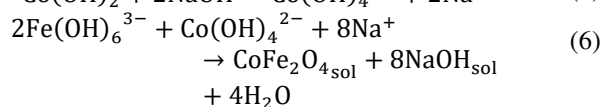
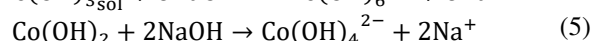
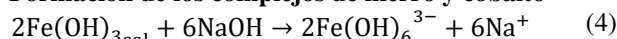
Aunque el tamaño de partícula se relaciona principalmente con las condiciones de síntesis, no existe un acuerdo entre los autores sobre la influencia del tiempo en la reacción hidrotermal. La investigación realizada por Jovanović et al. (2014) menciona que en las primeras horas de reacción existió un crecimiento significativo de los tamaños de las nanopartículas. No obstante, cuando la reacción sobrepasó las 24 h, no se observó un cambio importante en el tamaño de partícula y morfología de las muestras de ferrita de cobalto. Por el contrario, Jalalian et al. (2016) señalan que a medida que aumenta el tiempo de reacción, tanto el tamaño de partícula como la distribución de tamaño aumentan. De manera que, con base en los tamaños de partícula calculados y las observaciones de Jovanović et al. (2014), el tiempo de reacción requerido para obtener el menor tamaño de partícula fue 18 h.

Para evaluar la influencia del pH en la formación de la ferrita de cobalto, se requiere analizar tanto el mecanismo de reacción hidrotermal representado por las Ecuaciones (2), (3), (4), (5), (6), y (7) y propuesto por Melo et al. (2018), como los diagramas de Pourbaix (Eh vs. pH) del sistema Fe-Co- H_2O y Fe-Co- $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$ según las Figuras 2 y 3, respectivamente.

i) Formación del hidróxido de hierro y cobalto



ii) Formación de los complejos de hierro y cobalto



iii) Reacción global de formación de la ferrita de cobalto

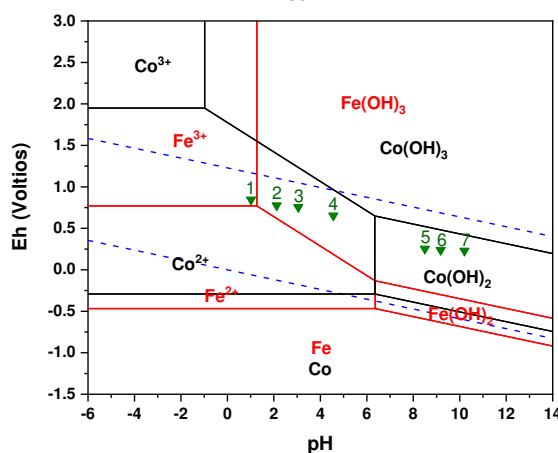
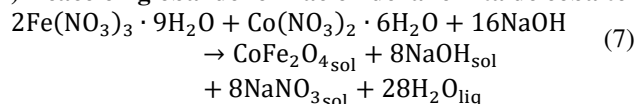


Figura 2. Diagrama de Pourbaix del sistema Fe-Co- H_2O a 25 °C. Las concentraciones de Fe y Co fueron 1,669 mol/kg H_2O y 0,4997 mol/kg H_2O , respectivamente

La Figura 2 presenta los hidróxidos de Co y Fe que participan en la formación de los complejos para la posterior formación de la ferrita de cobalto. Los valores de Eh medidos en la solución precursora, mostrados en la Tabla A2, indican que los experimentos de síntesis se encuentran dentro de la línea de estabilidad del agua y, a un pH superior a 6, se asegura la coexistencia de las especies $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y $\text{Co}(\text{OH})_2$. Así mismo, Cote y Teja (2002) mencionan que, debido a la mayor solubilidad del cobalto, se requiere de un pH mayor a 6, por lo que la composición de la ferrita de cobalto está asociada principalmente a la solubilidad de los iones de cobalto.

Con respecto a la formación de los hidróxidos de Fe y Co, la cantidad de NaOH debe estar por encima de la cantidad estequiométrica requerida, por lo que el pH de la solución debe ajustarse entre 10 y 12. No obstante, debido a que los cationes metálicos tienden a hidrolizarse rápidamente, un exceso en la adición del agente precipitante fomenta la formación de una red intermedia de hidróxido de cobalto más extensa que resulta en la formación de partículas de mayor tamaño a niveles de pH mayores (Fernandes de Medeiros et al., 2017; Jovanović et al., 2014).

3.2. Efecto de la calcinación en el tamaño de partícula de la CoFe_2O_4

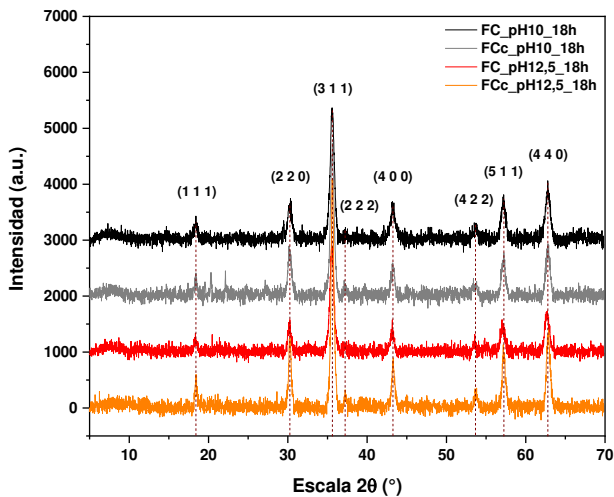


Figura 3. Difractogramas de CoFe_2O_4 sintetizadas a 180 °C, pH 10 y 12,5, sin y con calcinación

La Figura 3 indica que la calcinación mejoró la intensidad y estrechez de los picos al comparar la muestra sin calcinar $\text{FC}_\text{pH12,5}_\text{18h}$ con la muestra calcinada $\text{FCc}_\text{pH12,5}_\text{18h}$. Purnama et al. (2019), quienes sintetizaron ferrita de cobalto por coprecipitación estudiaron la influencia de la calcinación a 600 °C, 800 °C y 1000 °C. Estos investigadores atribuyeron las elevadas intensidades de pico a una mejor distribución de cationes en los sitios tetraédricos y octaédricos, obtenida gracias a temperaturas de calcinación superiores, lo cual mejora la cristalinidad de la ferrita. Esto concuerda con el estudio de Gharagozlu (2011) quien sintetizó ferrita de cobalto dispersa en un matriz de sílice por el método sol-gel, donde el incremento de la temperatura de calcinación aumentó la intensidad de los picos, lo que también indicó el mejoramiento de la cristalinidad de la ferrita de cobalto.

A pesar que la calcinación aumentó la cristalinidad, tuvo un efecto de sinterización en el tamaño de partícula, es decir, mientras la muestra es más cristalina, el tamaño de partícula (D) será mayor. Esto se observa en los D calculados para las muestras mostradas en la Tabla 3.

Tabla 3. Tamaños de partícula de CoFe_2O_4 sintetizadas a 180 °C, a pHs de 10 y 12,5, tiempo de reacción de 18 h, y calcinación de algunas muestras

Muestras	Altura del pico máximo	β (rad)	$D_{(311)}$ (nm)
$\text{FC}_\text{pH10}_\text{18h}$	2368,27	0,0108	13,3
$\text{FCc}_\text{pH10}_\text{18h}$	2733,64	0,0096	15,1
$\text{FC}_\text{pH12,5}_\text{18h}$	2035,18	0,0097	14,9
$\text{FCc}_\text{pH12,5}_\text{18h}$	4062,43	0,0071	20,3

El tamaño de la partícula de la muestra $\text{FCc}_\text{pH12,5}_\text{18h}$ fue mayor (20,3 nm) comparada con su similar no calcinada (14,9 nm). Fernandes de Medeiros et al. (2017) sugiere que la calcinación aumenta la energía interna y entropía del sistema, y para reducir la entropía en el sistema, el tiempo de contacto entre los cristales debe aumentar, lo que resulta en la aglomeración y formación de cristales de mayor tamaño. Esto se corroboró con lo reportado por Purnama et al. (2019) que, a 600 °C, 800 °C y 1000 °C, obtuvieron tamaños de partículas de 31,7 nm, 35,3 nm, y 42,6 nm, respectivamente.

3.3. Influencia del surfactante CTAB en el tamaño de partícula de la CoFe_2O_4

En este estudio, se propuso evaluar la influencia de la adición de CTAB como un agente de nucleación y textura, para lo cual se seleccionaron las mejores condiciones de síntesis de ferrita de cobalto encontradas en este estudio y se probó la adición de CTAB en una relación molar $\text{CTAB}:\text{Fe}:\text{Co} = 0,1:1:0,5$. Las condiciones experimentales que alcanzaron los mejores resultados fueron pH 10, tiempo de reacción 18 h y sin calcinación.

Primero se caracterizó la ferrita de cobalto sintetizada sin CTAB ($\text{FC}_\text{pH10}_\text{18h}$) como referencia.

El análisis químico mostró una relación estequiométrica molar de $\text{Co}:\text{Fe} = 0,49$, consistente con la composición de una ferrita de cobalto pura y comparable con la relación molar $\text{Co}:\text{Fe} = 0,5:1$ obtenida por Lopes-Moriyama et al. (2014) que fue $\text{Co}:\text{Fe} = 0,5:1$. Esta relación molar indicó una distribución homogénea de los iones después de la primera fase de formación de los hidróxidos y demostró que la ferrita de cobalto sintetizada es una fase pura (Jovanović et al., 2014).

En la Figura 4 se muestra una isoterma de adsorción-desorción que corresponde a una isoterma multicapa Tipo IV, característico de los materiales mesoporosos según la IUPAC, y una histéresis Tipo H2.

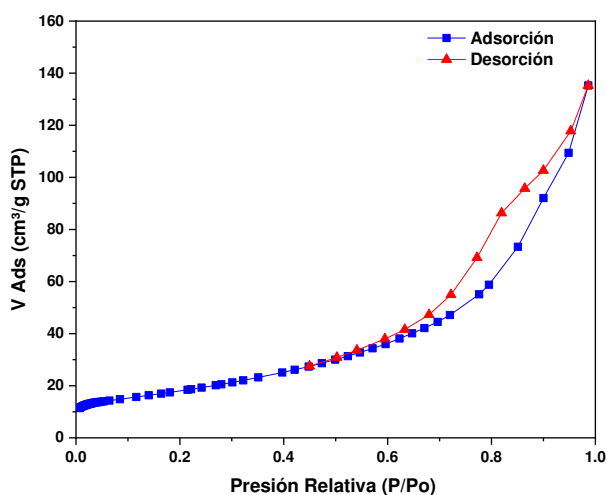


Figura 4. Isoterma de adsorción y desorción de la muestra FC_pH10_18h

El tipo de isoterma obtenido coincide con la obtenida por Mishra et al. (2020), quien menciona que este tipo de isoterma sugiere interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente. A partir de la isoterma, se empleó el modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y se obtuvo una superficie específica de 65 m²/g. La síntesis con precursores de cloruro realizada por Zalite et al. (2015) determinó una superficie específica de 63 m²/g de ferrita de cobalto, valor que se asemeja a la superficie específica calculada. Sin embargo, una síntesis similar con precursores de cloruro efectuada por Mishra et al. (2020) determinó una superficie específica de 31 m²/g, que es inferior a las superficies obtenidas por Zalite et al. (2015) y por la presente investigación.

Antes de sintetizar la ferrita de cobalto con adición de CTAB, se determinó la temperatura mínima de calcinación para remover el surfactante orgánico, pero a la vez evitar la sinterización de las partículas. Para esto, se realizó un análisis termogravimétrico del surfactante CTAB, cuyo perfil de pérdida de masa se muestra en la Figura A1, en la sección de anexos. Según el análisis TGA-DTA mostrado en la Figura A2, la principal pérdida de masa de 91,2% se detectó en un rango de 180 °C a 340 °C, esta pérdida de masa se atribuyó a la combustión del surfactante. A partir de este análisis, se determinó que la temperatura mínima de calcinación para la síntesis de CoFe₂O₄ con adición de CTAB fue 350 °C.

En la Figura 5, se muestran los difractogramas de las muestras de CoFe₂O₄ sintetizada con CTAB sintetizado a 180 °C, pH 10 y tiempo de reacción 18 h (FCSc1_pH10_18h) y CoFe₂O₄ sin CTAB a las mismas condiciones (FC_pH10_18h).

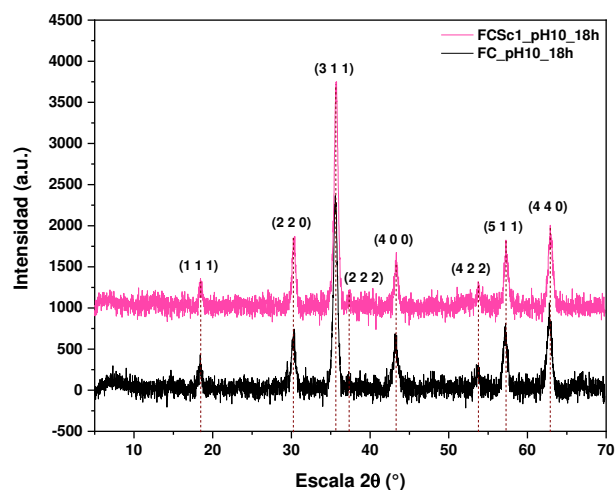


Figura 5. Difractogramas de CoFe₂O₄ sintetizada con y sin CTAB, a pH 10 y tiempo de reacción 18 h

Según los difractogramas de la Figura 5, la muestra FCSc1_pH10_18h es más cristalina que la muestra sin surfactante. Esto se explica debido a que el CTAB mejora la nucleación de las partículas al reducir la tensión superficial de la solución lo que a su vez permite la disminución de la energía de activación necesaria para la formación de la fase cristalina de la ferrita de cobalto (Ji et al., 2004). En la Tabla 4 se muestran los tamaños de partículas calculados empleando la ecuación de Debye-Scherrer.

Tabla 4. Tamaños de partícula de CoFe₂O₄ sintetizadas sin y con CTAB, a 180 °C, a pH 10, y tiempo de reacción de 18 h

Muestras	Altura del pico máximo	β (rad)	D ₍₃₁₁₎ (nm)
FC_pH10_18h	2368,27	0,0108	13,3
FCSc1_pH 10_18 h	2719,40	0,0102	14,1

Se observa que el D de la ferrita de cobalto con CTAB fue mayor (14,1 nm) que su similar sin el surfactante (13,3 nm). Previamente, se mencionó que el CTAB actúa como un agente inhibidor del crecimiento de las partículas, sin embargo, el surfactante CTAB debe ser removido al final de la síntesis mediante calcinación la cual puede causar sinterización. En este caso, la baja temperatura de calcinación evitó una sinterización significativa.

Para comprender cómo influye la adición del surfactante en la síntesis de ferrita de cobalto, se debe revisar el mecanismo de interacción mostrado en la Figura 6.

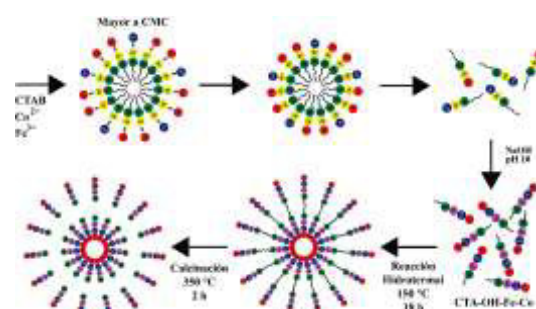


Figura 6. Esquema propuesto para la interacción del surfactante CTAB con los iones Co²⁺ y Fe³⁺

(Esta figura fue modificada a partir de los esquemas del método hidrotérmal publicado por Amirthavalli et al. (2018) y del método solvotermal publicado por Chen et al. (2017)

Cuando el CTAB está en el medio de reacción, se hidroliza en los iones Br^- y CTA^+ , siendo éste último una unidad de crecimiento con cabezas hidrofílicas y largas colas hidrofóbicas. Cuando el pH de la solución es mayor a 9, la unidad de crecimiento del CoFe_2O_4 es el Co-Fe-O^- , cargada negativamente (Amirthavalli et al., 2018; Ji et al., 2004; Pervaiz et al., 2013). Cuando la concentración del surfactante excede la Concentración Micelar Crítica (CMC), ($C_{\text{CTAB}} = 0,1 \text{ mol/L}$ es mayor a la $\text{CMC}_{\text{CTAB}} = 0,0009 \text{ mol/L}$. Li et al., 2006), las moléculas de CTAB se agrupan en formas de micelas esféricas con colas hidrofóbicas expuestas al medio acuoso. Sin embargo, esta orientación de las colas no es la preferida y se produce una disminución de la entropía del sistema para favorecer la reorientación de las colas hacia el interior, para aislarlas del medio acuoso, y de las cabezas hidrofílicas hacia el exterior (Amirthavalli et al., 2018; Chen et al., 2017), como se observa en la Figura 6.

El Br^- que está junto a las cabezas, atraen los iones Co^{2+} y el Fe^{3+} para que se junten a las micelas. Cuando se incrementa la temperatura y la presión en la autoclave, los iones de Co y Fe se nuclean mediante una reacción de precipitación por acción del NaOH, formando Co-Fe-O^- que se adsorben en las cabezas de CTA^+ debido a las interacciones electrostáticas (Chen et al., 2017).

Así mismo, Lopes-Moriyama et al. (2014) y Chandekar y Kant (2018) mencionan que las moléculas del surfactante rodean a las partículas Co-Fe-O^- formando una barrera que inhibe la aglomeración de partículas e impide que se produzcan más reacciones, como la transformación de Fe(OH)_3 en FeO(OH) .

3.4. Producción de ferrita de cobalto en un reactor de 110 mL

Una vez que se definieron las condiciones experimentales de síntesis y el efecto positivo de la adición del CTAB, se empleó el experimento a una autoclave de mayor volumen 110 mL para obtener suficiente ferrita de cobalto para el posterior ensayo catalítico; sin embargo, la máxima temperatura de reacción permitida fue $150 \text{ }^\circ\text{C}$ y no $180 \text{ }^\circ\text{C}$. En la Figura 7 se muestra el difractograma de la muestra $\text{FCS}_{\text{c}2_p\text{H}10_18\text{h}}$.

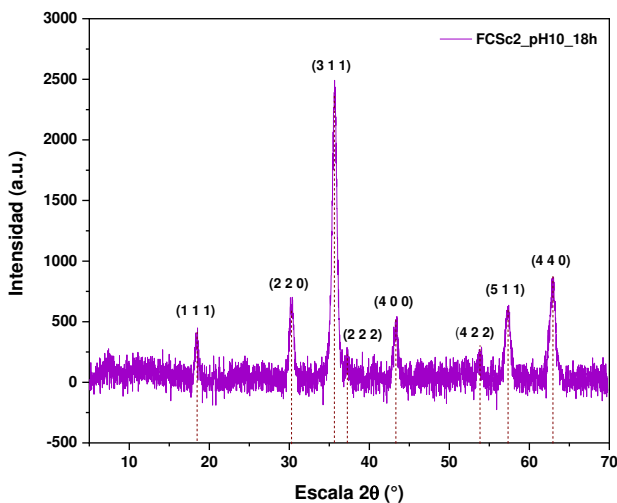


Figura 7. Difractograma de CoFe_2O_4 sintetizada con CTAB a pH 10 y tiempo de reacción de 18 h y temperatura de reacción $150 \text{ }^\circ\text{C}$

Esta muestra de ferrita de cobalto es cristalina y así como la ferrita de cobalto sin CTAB, no presenta subfases de impurezas como goethita y hematita. Esto se atribuye a que el surfactante influyó en el rendimiento de la síntesis hidrotermal (Lopes-Moriyama et al., 2014). El tamaño de partícula calculado según la Ecuación (1) fue $11,9 \text{ nm}$, siendo el menor tamaño de partícula de todas las ferritas de cobalto sintetizadas.

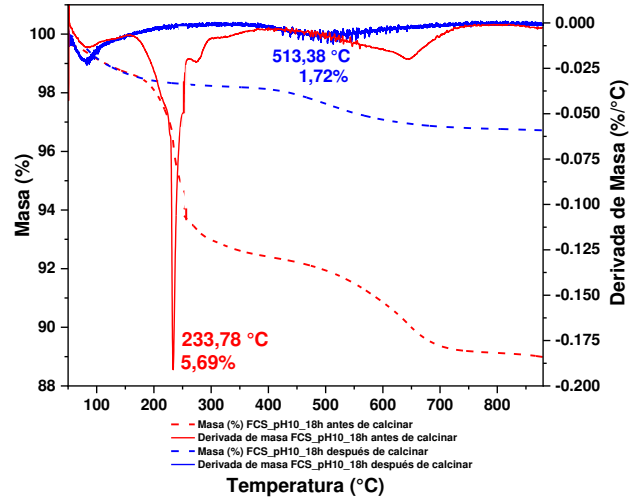


Figura 8. Termograma de la muestra $\text{FCS}_{\text{c}2_p\text{H}10_18\text{h}}$ antes y después de la calcinación

En la Figura 8 se muestra el termograma de la ferrita de cobalto sintetizada con CTAB antes y después de calcinar. La muestra no calcinada exhibe una pérdida de masa del 5,7% en un rango de temperatura de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, mientras que el termograma de la ferrita de cobalto calcinada exhibe una pérdida de masa del 1,2% en un rango de temperatura de $260 \text{ }^\circ\text{C}$ a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ que, según Das et al. (2020), la pérdida de masa se atribuye a la remoción del componente orgánico del surfactante y al NaOH remanente. No se encontraron pérdidas de masa importantes a mayores temperaturas.

En la Figura 9 se muestra la isoterma de adsorción-desorción de la ferrita de cobalto con CTAB sintetizada a $150 \text{ }^\circ\text{C}$.

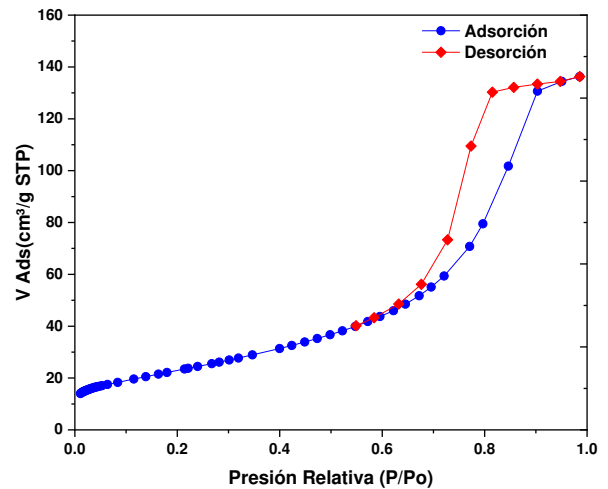


Figura 9. Isooterma de adsorción y desorción de la muestra con CTAB $\text{FCS}_{\text{c}2_p\text{H}10_18\text{h}}$

Al igual que la ferrita de cobalto sintetizada a 180 °C, denominada FCS_c2_ph10_18h, muestra una isoterma Tipo IV y una histéresis Tipo H2. Este resultado coincide con el estudio de adsorción-desorción de muestras de CoFe₂O₄ realizado por Amirthavalli et al. (2018), en el cual mencionan que la histéresis Tipo H2 indica una morfología mesoporosa atribuida a la eliminación de las moléculas del surfactante de la ferrita de cobalto durante el lavado con etanol y agua desionizada. También, Cao et al. (2013) indica que el Tipo H2 es un ciclo de histéresis común para estructuras mesoporosas formadas por el acoplamiento de nanopartículas asistido por un surfactante. En la Figura 6 se observa el esquema gráfico de reacción, en el cual, después del lavado con etanol y la calcinación se muestran los mesoporos formados en la ferrita de cobalto.

Se empleó el modelo BET a la isoterma de adsorción y se obtuvo una superficie específica de 83 m²/g, que constituye un aumento del 28% en su superficie específica. Este resultado coincide con la observación realizada por Chandekar y Kant (2018), quienes mencionan que los números de ligando del surfactante introducidos por partícula producen un incremento en la superficie específica gracias a los diferentes tamaños de partícula con diferente relación de superficie y volumen. Asimismo, existe evidencia que la adición de un agente templante como son los líquidos iónicos (LI), aumenta la superficie específica. Este comportamiento se observó en la síntesis hidrotermal con precursores de nitrato de Ghaemi et al. (2021), quienes obtuvieron una superficie específica de 24 m²/g y 42 m²/g para la CoFe₂O₄ sin templante y con templante (IL:Fe: Co = 1: 2: 1), respectivamente.

3.5. Oxidación catalítica del ion cianuro

La ferrita de cobalto sintetizada con CTAB a 150 °C fue empleada para el ensayo catalítico de oxidación del ion cianuro. En la Figura A3 se muestra que la oxidación del ion cianuro con ferrita de cobalto y con aeración alcanzó el 40% de oxidación de la concentración inicial del ion cianuro después de 8 h de ensayo catalítico. Este resultado se comparó con la oxidación alcanzada por el blanco (sin la ferrita de cobalto), y alcanzó un 10% después de las 8 h. Esto significó un aumento del 30% de oxidación del ion cianuro que se puede atribuir a la actividad catalítica de la ferrita de cobalto.

Según Manova et al. (2011), el proceso catalítico es facilitado por la cantidad de los iones coordinados octaédricamente en la estructura de la espinela, puesto que las propiedades catalíticas están determinadas significativamente por los cationes más expuestos a la superficie de la ferrita de cobalto.

De la Torre et al. (2018) realizaron un ensayo catalítico con ferrita de cobalto impregnada sobre carbón activado (CA) granular (280 m²/g) y CA granular (1000 m²/g) con aeración a 180 L/min. En un ensayo previo, se determinó que después de 8 h, el porcentaje de oxidación alcanzado con aire, pero sin catalizador fue de 10%, resultado que coincide con el blanco realizado. Una vez que se adicionó la ferrita impregnada sobre CA, el porcentaje de oxidación alcanzado fue 76% (AC280 m²/g) y 90% (AC1000 m²/g). Los autores atribuyen la actividad catalítica de la ferrita al mecanismo de Mars van

Krevelen, en el cual, el oxígeno de la estructura de espinela de la CoFe₂O₄ oxidada al ion cianuro y lo transforma en cianato. Los porcentajes de oxidación de los autores son mayores al obtenido en este trabajo, probablemente como consecuencia de la impregnación de la ferrita sobre el carbón activado.

La Figura 10 presenta la disminución de la concentración del CN⁻ en función del tiempo para el blanco y para el ensayo catalítico con ferrita de cobalto.

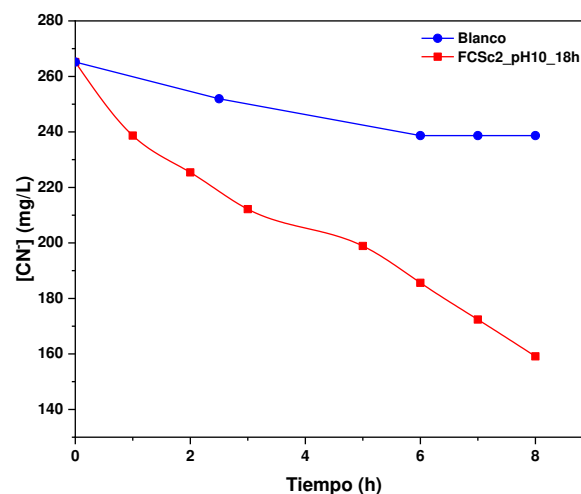


Figura 10. Concentración del cianuro libre (mg/L) durante el ensayo catalítico con y sin FCS_c2_ph10_18h

La concentración final de CN⁻ en el ensayo catalítico fue 159,2 mg/L, mientras que la misma para el blanco fue 238,7 mg/L. Se calcularon las constantes de velocidades de oxidación de cada ensayo. La Figura A4 muestra la linealización de [CN⁻], de la cual, se determinó que la constante de velocidad de oxidación de primer orden para la oxidación con CoFe₂O₄ fue 0,057 h⁻¹, es decir, cuatro veces más que la constante de oxidación del blanco, 0,014 h⁻¹. Se verificó que al final del ensayo catalítico, la ferrita de cobalto se lixivió un 0,23% de contenido de cobalto y 0,15% de hierro, que indica que la oxidación del ion cianuro se debió principalmente a la actividad catalítica de la ferrita de cobalto.

4. CONCLUSIONES

La ruta hidrotermal de síntesis de CoFe₂O₄ con precursores de nitratos asistido con CTAB fue satisfactoria en la formación de partículas mesoporosas de fase cristalina con un tamaño de partícula de 11,9 nm.

Las condiciones idóneas para la síntesis hidrotermal de la ferrita de cobalto sin CTAB fueron 180 °C, pH de 10, tiempo de reacción de 18 h y sin calcinación. Las condiciones idóneas para la síntesis de ferrita de cobalto con CTAB, las condiciones idóneas fueron temperatura de reacción 150 °C, pH 10, tiempo de reacción 18 h y con calcinación para eliminar las moléculas de surfactante.

El factor determinante en la formación de la fase ferrita es la solubilidad de los iones de cobalto, que indica que el pH de control se debe encontrar entre 10 y 12. El mecanismo de formación de la ferrita asistida con CTAB se debe a la interacción de CTA⁺ con la unidad de crecimiento Co-Fe-O⁻

que permite que el CTAB actúe como un agente inhibidor del crecimiento de la partícula

La superficie específica determinada para FCS_{c2_pH10_18h}, fue 83 m²/g, lo que significó un aumento del 28% de la superficie específica con respecto a la ferrita de cobalto sin CTAB.

El ensayo catalítico con CoFe₂O₄ con CTAB y aeración alcanzó un 40% de oxidación, cuatro veces más que el ensayo catalítico sin la ferrita de cobalto. Las lixiviaciones de cobalto y hierro al finalizar el ensayo catalítico fueron 0,23% y 0,15%, respectivamente por lo que se considera que la disminución del ion cianuro se debe únicamente al efecto catalítico de la ferrita de cobalto.

REFERENCIAS

- 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>
- Amirthavalli, C., Thomas, J. M., Nagaraj, K., & A.A.M., P. (2018). Facile room temperature CTAB-assisted synthesis of mesoporous nano-cobalt ferrites for enhanced magnetic behaviour. *Materials Research Bulletin*, 100, 289–294. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.12.026>
- Ashour, A. H., El-Batal, A. I., Maksoud, M. I. A. A., El-Sayyad, G. S., Labib, S., Abdeltwab, E., & El-Okri, M. M. (2018). Antimicrobial activity of metal-substituted cobalt ferrite nanoparticles synthesized by sol-gel technique. *Particuology*, 40, 141–151. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2017.12.001>
- Bhagwat, V. R., Humbe, A. V., More, S. D., & Jadhav, K. M. (2019). Sol-gel auto combustion synthesis and characterizations of cobalt ferrite nanoparticles: Different fuels approach. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 248. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2019.114388>
- Cao, J. L., Yan, Z. L., Wang, Y., Sun, G., Wang, X. D., Bala, H., & Zhang, Z. Y. (2013). CTAB-assisted synthesis of mesoporous CoFe₂O₄ with high carbon monoxide oxidation activity. *Materials Letters*, 106, 322–325. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.05.054>
- Chandekar, K. V., & Kant, K. M. (2018). Relaxation phenomenon and relaxivity of cetrimonium bromide (CTAB) coated CoFe₂O₄ nanoplatelets. *Physica B: Condensed Matter*, 545, 536–548. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.07.010>
- Chen, P., Cui, B., Cui, X., Zhao, W., Bu, Y., & Wang, Y. (2017). A microwave-triggered controllable drug delivery system based on hollow-mesoporous cobalt ferrite magnetic nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 699, 526–533. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.304>
- Cote, L. J., Teja, A. S., Wilkinson, A. P., & Zhang, Z. J. (2002). Continuous hydrothermal synthesis and crystallization of magnetic oxide nanoparticles. *Journal of Materials Research*, 17(9), 2410–2416. <https://doi.org/10.1557/JMR.2002.0352>
- 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>
- de la Torre, E., Lozada, A. B., Adatty, M., & Gámez, S. (2018). Activated carbon-spinel composites for waste water treatment. *Metals*, 8(12). <https://doi.org/10.3390/met8121070>
- Dippong, T., Levei, E. A., & Cadar, O. (2021). Recent advances in synthesis and applications of MFe₂O₄ (M = Co, Cu, Mn, Ni, Zn) nanoparticles. In *Nanomaterials* (Vol. 11, Issue 6). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/nano11061560>
- Dong, K., Xie, F., Wang, W., Chang, Y., Lu, D., Gu, X., & Chen, C. (2021). The detoxification and utilization of cyanide tailings: A critical review. In *Journal of Cleaner Production* (Vol. 302). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126946>
- Fariñas, J. C., Moreno, R., Pérez, A., García, M. A., García-Hernández, M., Salvador, M. D., & Borrell, A. (2018). Microwave-assisted solution synthesis, microwave sintering and magnetic properties of cobalt ferrite. *Journal of the European Ceramic Society*, 38(5), 2360–2368. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.052>
- 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>
- Fernandes de Medeiros, I. A., Lopes-Moriyama, A. L., & de Souza, C. P. (2017). Effect of synthesis parameters on the size of cobalt ferrite crystallite. *Ceramics International*, 43(5), 3962–3969. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.105>
- Ferraz, I. S. B., Castro, T. J., Mantilla, J., Coaquira, J. A. H., Garg, V. K., Oliveira, A. C., Franco, A., Morais, P. C., & da Silva, S. W. (2021). Structural, optical and magnetic properties of CoAl_xFe_{2-x}O₄ nanoparticles prepared by combustion reaction method. *Journal of Alloys and Compounds*, 887. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161398>
- Ghaemi, A., Mohave, F., Farhadi, A., Takassi, M. A., & Tavakkoli, H. (2021). Hydrothermal synthesis of mesoporous cobalt ferrite by ionic liquid-assisted process; catalytic performance, morphology, and magnetic studies. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 57(4), 1321–1330. <https://doi.org/10.1007/s41779-021-00630-0>
- Gharagozlou, M. (2011). Influence of calcination temperature on structural and magnetic properties of nanocomposites formed by Co-ferrite dispersed in sol-gel silica matrix using tetrakis(2-hydroxyethyl) orthosilicate as precursor. *Chemistry Central Journal*, 5(1). <https://doi.org/10.1186/1752-153X-5-19>
- Jalalian, M., Mirkazemi, S. M., & Alamolhoda, S. (2016). The effect of poly vinyl alcohol (PVA) surfactant on phase formation and magnetic properties of hydrothermally synthesized CoFe₂O₄ nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 419, 363–367. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.06.045>
- 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>
- Jovanović, S., Spreitzer, M., Otoničar, M., Jeon, J. H., & Suvorov, D. (2014). PH control of magnetic properties in precipitation-hydrothermal-derived CoFe₂O₄. *Journal of Alloys and Compounds*, 589, 271–277. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.217>
- Karaagac, O., Yildiz, B. B., & Köçkar, H. (2019). The influence of synthesis parameters on one-step synthesized superparamagnetic cobalt ferrite nanoparticles with high saturation magnetization. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 473, 262–267. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.10.063>
- 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>
- Kharisov, B. I., Dias, H. V. R., & Kharissova, O. V. (2019). Mini-review: Ferrite nanoparticles in the catalysis. In *Arabian Journal of Chemistry* (Vol. 12, Issue 7, pp. 1234–1246). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.10.049>
- Kitis, M., Karakaya, E., Yigit, N. O., Civelekoglu, G., & Akcil, A. (2005). Heterogeneous catalytic degradation of cyanide using copper-impregnated pumice and hydrogen peroxide. *Water Research*, 39(8), 1652–1662. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.01.027>

- Liu, Q., Luo, Y., & Shi, J. (2022). Reagent elution combined with positive pressure filtration: A zero-discharge method for cyanide tailings remediation. *Journal of Environmental Sciences (China)*, *113*, 376–384. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.06.028>
- Lopes-Moriyama, A.-L., Madigou, V., Pereira de Souza, C., Leroux, C., André Luís Lopes-Moriyama, A., Madigou, V., & Leroux Affiliations, C. (2014). Con-trolled synthesis of CoFe₂O₄ nano-octahedra. *Powder Technology*, *256*, 482. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.01.080i>
- Lovaso, C. R., Hela, K., Harinaivo, A. A., & Hamma, Y. (2017). Bioremediation of soil and water polluted by cyanide: A review. *African Journal of Environmental Science and Technology*, *11*(6), 272–291. <https://doi.org/10.5897/ajest2016.2264>
- Majid, F., Nazir, A., Ata, S., Bibi, I., Mehmood, H. S., Malik, A., Ali, A., & Iqbal, M. (2020). Effect of Hydrothermal Reaction Time on Electrical, Structural and Magnetic Properties of Cobalt Ferrite. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie*, *234*(2), 323–353. <https://doi.org/10.1515/zpch-2019-1423>
- Manova, E., Tsoncheva, T., Paneva, D., Popova, M., Velinov, N., Kunev, B., Tenchev, K., & Mitov, I. (2011). Nanosized copper ferrite materials: Mechanochemical synthesis and characterization. *Journal of Solid State Chemistry*, *184*(5), 1153–1158. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.03.035>
- Manuchehri, Q. S., Sadr Manuchehri, Q., & Assi, N. (2014). *Calcination Treated Hydrothermal Method to Produce Fine Crystalline CoFe₂O₄ Nano-Particles International Journal of Bio-Inorganic Hybrid Nanomaterials Calcination Treated Hydrothermal Method to Produce Fine Crystalline CoFe₂O₄ Nano-Particles*. <https://www.researchgate.net/publication/268926655>
- 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>
- Mudder, T. I., Michael, M., Botz, P. E., & Smith, A. (2001). *Chemistry and Treatment of Cyanidation Wastes SECOND EDITION*.
- Noval, V. E., Ochoa, C., & Carriazo, J. (2017). Magnetita (Fe₃ O₄): Una estructura inorgánica con múltiples aplicaciones en catálisis heterogénea Resumen Magnetite (Fe₃ O₄): An inorganic structure with many applications for heterogeneous catalysis Abstract Magnetita (Fe₃ O₄): Uma estrutura. *Rev. Colomb. Quim.*, 47–49. https://www.researchgate.net/publication/315952337_Magnetita_Fe3O4_Una_estructura_inorganica_con_multiples_aplicaciones_en_catalisis_heterogenea
- Pervaiz, E., Gul, I. H., & Anwar, H. (2013). Hydrothermal synthesis and characterization of CoFe₂O₄ nanoparticles and nanorods. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, *26*(2), 415–424. <https://doi.org/10.1007/s10948-012-1749-0>
- Purnama, B., Wijayanta, A. T., & Suharyana. (2019). Effect of calcination temperature on structural and magnetic properties in cobalt ferrite nano particles. *Journal of King Saud University - Science*, *31*(4), 956–960. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2018.07.019>
- Rani, B. J., Ravina, M., Saravanakumar, B., Ravi, G., Ganesh, V., Ravichandran, S., & Yuvakkumar, R. (2018). Ferrimagnetism in cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles. *Nano-Structures and Nano-Objects*, *14*, 84–91. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2018.01.012>
- Sarla, M., Pandit, M., Tyagi, D. K., & Kapoor, J. C. (2004). Oxidation of cyanide in aqueous solution by chemical and photochemical process. *Journal of Hazardous Materials*, *116*(1–2), 49–56. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.06.035>
- Šuljagić, M., Vulić, P., Jeremić, D., Pavlović, V., Filipović, S., Kilanski, L., Lewinska, S., Slawska-Waniewska, A., Milenković, M. R., Nikolić, A. S., & Andjelković, L. (2021). The influence of the starch coating on the magnetic properties of nanosized cobalt ferrites obtained by different synthetic methods. *Materials Research Bulletin*, *134*. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.111117>
- Thomas, S. J. M. (2010). The Advantages of Exploring the Interface Between Heterogeneous and Homogeneous Catalysis. *ChemCatChem*, *2*(2), 127–132. <https://doi.org/10.1002/cctc.200900275>
- Toledo, D. (2015). *Cobalt Ferrite Nanoparticles Fabricated via Coprecipitation in Air: Overview of Size Control and Magnetic Properties* [Florida International University]. <https://doi.org/10.25148/etd.FIDC000195>
- Zalite, I., Heidemane, G., Kuznetsova, L., & Maiorov, M. (2015). Hydrothermal synthesis of cobalt ferrite nanosized powders. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, *77*(1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/77/1/012011>

ANEXOS

Anexo I

Tablas complementarias de las experimentaciones realizadas

Tabla A1. Condiciones experimentales de las síntesis de CoFe_2O_4 a dos niveles de temperatura de reacción, dos niveles de pH, y sin y con CTAB

Muestra	pH	Temperatura de reacción (°C)	Peso de polvo de ferrita (g)	Calcificación		Tamaño de partícula (nm)
				Tiempo (h)	Temperatura (°C)	
FC_pH10_18h	10,30		0,63	-	-	13,3
FC_pH10_24 h	10,05		0,68	-	-	15,0
FC_pH12,5_18h	12,65		0,39	-	-	14,9
FC_pH12,5_24h	12,55	180	0,23	4	500	-
FCc_pH10_18h	10,30		0,63	4	500	15,1
FCc_pH12,5_18h	12,6		0,41	4	500	20,3
FCSc1_pH10_18h	10,16		0,49	2	350	14,1
FCSc1_pH10_18h	10,22	150	1,54	2	350	11,9

Tabla A2. Potenciales Eh y pH medidos a soluciones

Experimento	pH	Eh
1	1,02	0,846
2	2,12	0,776
3	3,05	0,755
4	4,56	0,653
5	8,50	0,253
6	9,18	0,238
7	10,20	0,229

Anexo II

Diagramas complementarios de los análisis químicos realizados

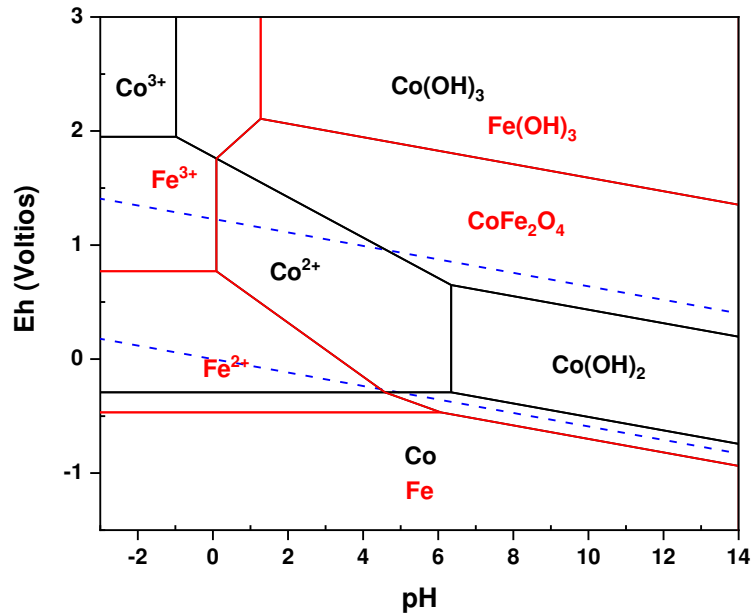


Figura A1. Diagrama de Pourbaix del sistema Fe-Co- CoFe_2O_4 - H_2O a 25 °C
 Fe: 1,669 mol/kg H_2O Co: 0,4997 mol/kg H_2O

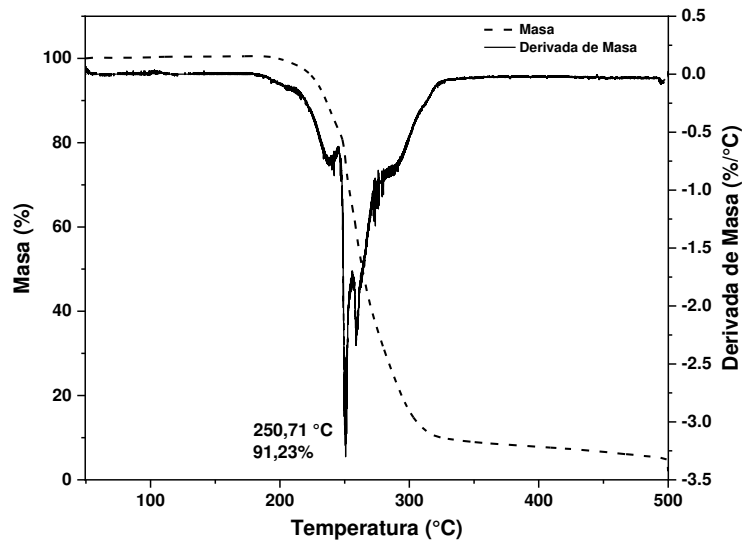


Figura A2. Termograma del CTAB puro

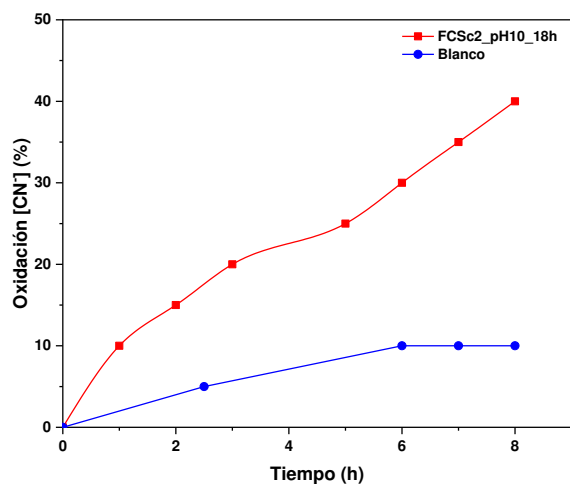


Figura A3. Porcentaje de oxidación del CN^- mediante el ensayo catalítico del blanco y con FCSc2_pH10_18h

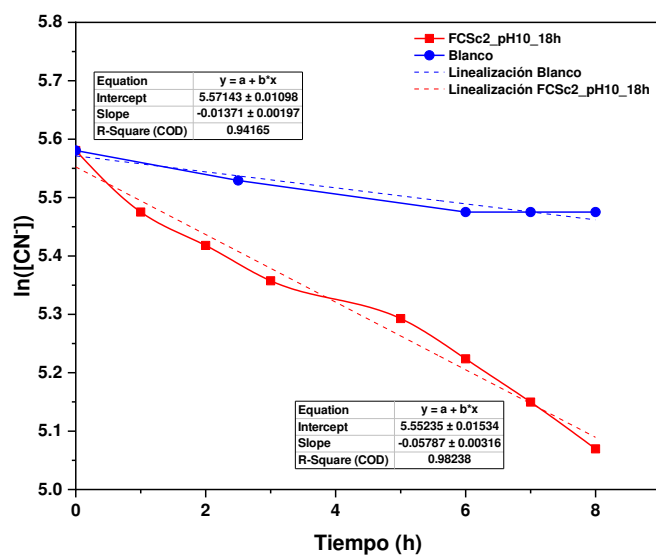


Figura A4. Linealización de $[\text{CN}^-]$ del blanco y con FCSc2_pH10_18h

Anexo III

Ejemplo de cálculo del tamaño de partícula

Para El cálculo del tamaño de partícula de la ferrita de cobalto, mediante el programa Origin Pro 8 se determinaron los puntos (X,Y) del pico de mayor intensidad del difractograma. A partir de esta altura se determinó la altura media requerido para el cálculo del ancho (β). A continuación, se muestra el ejemplo de cálculo.

Tamaño de partícula de FCSc2_pH10_18h

$$D = \frac{k \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (A1)$$

$$D = \frac{0,89 \times 0,15406 \text{ nm}}{0,0121 \text{ (rad)} \times \cos \frac{35,65^\circ}{2}} = 11,9 \text{ nm}$$

Ejemplo de cálculo del porcentaje de cobalto lixiviado durante el ensayo catalítico

Tabla A3. Resultados de análisis de Absorción Atómica de la ferrita de cobalto con CTAB

Muestra	Co	Fe
FCSc2_pH10_18h	0,41 1/100	8,3 1/10
Solución NaCN (t= 0 h)	<0,01	0,06
Solución NaCN (t= 8 h)	0,54	0,75

Masa inicial de cobalto en la CoFe_2O_4

El ensayo catalítico con ferrita de cobalto: 500 mg de ferrita de cobalto en 500 mL de solución cianurada

$$\text{Masa Co}_o = 41 \frac{\text{mg Co}}{\text{L solución disgregación}} \times \frac{0,1 \text{ L solución disgregación}}{20 \text{ mg CoFe}_2\text{O}_4} = 0,205 \frac{\text{mg Co}}{\text{mg CoFe}_2\text{O}_4}$$

$$\text{Masa Co}_o = 0,205 \frac{\text{mg Co}}{\text{mg CoFe}_2\text{O}_4} \times 500 \text{ mg CoFe}_2\text{O}_4 = 102,5 \text{ mg Co}$$

Masa del cobalto durante el ensayo catalítico

$$\text{Masa Co}_{\text{lixiviada}} = ([\text{NaCN}_{t=8 \text{ h}}] - [\text{Solución NaCN}_{t=0 \text{ h}}]) \times \text{Volumen de solución de NaCN al final del ensayo catalítico} \quad (A2)$$

$$\text{Masa Co}_{\text{lixiviada}} = \left(0,54 \frac{\text{mg}}{\text{L}} - 0,01 \frac{\text{mg}}{\text{L}}\right) \times 0,45 \text{ L} = 0,23 \text{ mg Co}$$

Porcentaje de cobalto lixiviado

$$\text{Co lixiviado (\%)} = \frac{\text{Masa Co}_{\text{lixiviada}}}{\text{Masa Co}_o} \times 100 \quad (A3)$$

$$\text{Co lixiviado (\%)} = \frac{0,23 \text{ mg Co}}{102,5 \text{ mg Co}} \times 100 = 0,23\%$$