

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIA

**ESTUDIO PRELIMINAR DE LA SÍNTESIS DE FERRITAS DE
HIERRO Y NÍQUEL POR EL MÉTODO DE COMBUSTIÓN EN
SOLUCIÓN CON EL SOLVENTE EUTÉCTICO PROFUNDO RELINA
(CLORURO DE COLINA Y UREA)**

**ESTUDIO PRELIMINAR DE LA SÍNTESIS DE FERRITA DE HIERRO
POR EL MÉTODO DE COMBUSTIÓN EN SOLUCIÓN CON EL
SOLVENTE EUTÉCTICO PROFUNDO RELINA (CLORURO DE
COLINA Y UREA)**

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

JESSICA VIVIANA ANGOS QUIMBIULCO

jessica.angos@epn.edu.ec

DIRECTOR: LUCIA ELIANA MANANGON PERUGACHI

lucia.manangon@epn.edu.ec

DMQ, febrero 2024

CERTIFICACIONES

Yo, JESSICA VIVIANA ANGOS QUIMBIULCO 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.

JESSICA VIVIANA ANGOS QUIMBIULCO

Certifico que el presente trabajo de integración curricular fue desarrollado por JESSICA VIVIANA ANGOS QUIMBIULCO, bajo mi supervisión.

LUCIA ELIANA MANANGON 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.

JESSICA VIVIANA ANGOS QUIMBIULCO

LUCIA ELIANA MANANGON PERUGACHI

DEDICATORIA

A mi querida madre y mi amada hermana, quienes han sido mi inspiración constante, mi apoyo incondicional y mis guías en cada paso de este camino académico. A ustedes dedico este trabajo con todo mi cariño y gratitud, por su amor incondicional, por creer en mí y por ser mi mayor motivación para alcanzar mis metas. Su amor y apoyo han sido fundamentales en este viaje.

AGRADECIMIENTO

En este camino hacia la culminación de mi carrera como ingeniera, he sido bendecida con el apoyo incondicional de personas extraordinarias que han iluminado mi camino con su amor, aliento y amistad.

A mi amada madre, María Carmen Quimbiulco, mi eterna fuente de inspiración y fortaleza, cuyo amor y sacrificio han sido la base de mi éxito. A mi hermana Katherine Angos, cuyo cariño y comprensión infinita han sido mi pilar en momentos de duda y desafío. A mi padre Oscar Angos, quien con su apoyo y sabias palabras ha sido mi guía en los momentos más difíciles. Su confianza en mí ha sido el motor que me ha impulsado a seguir adelante.

A mis adoradas amigas Salomé, Luisa, Salma, Sofía y Dominique, cuya amistad ha sido mi refugio en los días difíciles y mi fuente de alegría en los momentos de triunfo. Su compañía ha sido un tesoro invaluable, y cada risa compartida y lágrima derramada ha fortalecido nuestro vínculo de amistad. Con ustedes, he vivido los mejores momentos en la universidad y he conocido la verdadera esencia de la amistad. No saben cuánta felicidad me produce tenerlas en mi vida.

A Jordano, quien ha sostenido mi mano y compartido cada paso de este viaje desde su llegada a mi vida. Su aliento y apoyo inquebrantable han sido un verdadero sostén para mí en este trayecto.

A mis amigos Justin y Génesis, que a pesar de haberlos conocido hace tan poco, su apoyo incondicional ha sido invaluable.

A las ingenieras y maestras que han desempeñado un papel fundamental en mi trayectoria académica. En particular, quiero reconocer el invaluable aporte de la Ingeniera Eliana Manangon, cuya guía y apoyo han sido determinantes en mi desarrollo profesional y académico. También agradezco a Ayleen Villacres y Ana Belén Lozada, cuyos conocimientos y ejemplaridad han sido una constante fuente de inspiración en mi búsqueda de la excelencia. Asimismo, no puedo pasar por alto el impacto de la Ingeniera Diana Endara, cuya dedicación y pasión por la enseñanza han dejado una marca indeleble en mi vida.

A cada una de estas personas maravillosas, mi más profundo agradecimiento. Su presencia ha enriquecido mi vida de formas inimaginables. Que este logro también sea suyo, pues sin ustedes, queridos seres, nada de esto habría sido posible.

ÍNDICE DE CONTENIDO

CERTIFICACIONES.....	I
DECLARACIÓN DE AUTORÍA.....	II
DEDICATORIA.....	III
AGRADECIMIENTO.....	IV
ÍNDICE DE CONTENIDO.....	V
RESUMEN	VII
ABSTRACT	VIII
1 DESCRIPCIÓN DEL COMPONENTE DESARROLLADO	1
1.1 Objetivo general	2
1.2 Objetivos específicos	3
1.3 Alcance	3
1.4 Marco teórico	4
1.4.1 Ferritas	4
1.4.2 Magnetita.....	4
1.4.3 Síntesis de Magnetita	9
1.4.4 Combustión en solución (<i>solution combustion synthesis, SCS</i>)	9
1.4.5 Solventes Eutécticos Profundos (<i>deep eutectic solvents, DES</i>)	10
1.4.6 Relina	11
2 METODOLOGÍA.....	13
2.1 Reactivos	13
2.2 Preparación de la Relina.....	13
2.3 Método de Combustión en Solución para Síntesis de Ferrita de Hierro con el Uso de Relina en una Mufla	13
2.4 Método de Combustión en Solución para Síntesis de Ferrita de Hierro con el Uso de Relina en horno tubular.....	14
2.5 Caracterización de la magnetita sintetizada.....	15
2.5.1 Análisis por difracción de rayos X (DRX).....	15
2.5.2 Fisisorción de Nitrógeno	15
2.5.3 Microscopio electrónico de transmisión (TEM)	15
2.5.4 Análisis químico por absorción atómica (AA)	16
3 RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	16
3.1 Resultados	16
3.1.1 Influencia de la temperatura en el método de combustión en solución para síntesis de magnetita.....	16

3.1.2	Influencia de la relación de precursores y DES tanto estequiométricamente como con exceso de relina (DES)	21
3.1.3	Influencia de una atmósfera de N ₂ en la síntesis de magnetita por el método de combustión en solución	28
3.2	Conclusiones.....	31
3.3	Recomendaciones.....	31
4	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	32
5	ANEXOS.....	40
	ANEXO I. CONDICIONES DE SINTESIS DE LAS MUESTRAS ANALIZADAS...	40
	ANEXO II. RESULTADOS DE ANALISIS DRX.....	41
	ANEXO III. RESULTADOS DEL ANILISIS BET	45

RESUMEN

Este estudio se enfocó en la síntesis de magnetita mediante el método de combustión en solución (SCS), utilizando como combustible el disolvente eutéctico profundo (DES) relina. El método SCS es un método rápido, simple y económico que se basa en la reacción exotérmica entre los precursores de los óxidos metálicos y el combustible. La utilización de relina como combustible y solvente en el método SCS ofrece una alternativa eficiente y respetuosa con el medio ambiente para la síntesis de ferritas. Se investigó la influencia de la temperatura de síntesis y la relación molar precursor:combustible en las propiedades de los materiales obtenidos. Se aplicaron diversas técnicas de caracterización, incluyendo difracción de rayos X (DRX), absorción atómica (AA), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y fisiorción de nitrógeno. Los resultados revelaron que la temperatura de síntesis impacta significativamente sobre la composición y propiedades de las muestras obtenidas, mostrando que temperaturas entre 300-500 °C favorecen la formación de maghemita y hematita en lugar de magnetita. Además, se observó que la relación precursor:combustible influye sobre la composición de las muestras, su distribución de tamaño de partícula y su área superficial específica. Los análisis por TEM confirmaron que el método SCS con relina permite sintetizar materiales de tamaño menor a 100 nm. El control de la atmósfera durante la síntesis fue crucial para la síntesis de magnetita dado que una atmósfera de nitrógeno logró evitar parcialmente la oxidación de la magnetita sintetizada a maghemita y hematita.

PALABRAS CLAVE: Ferritas, Magnetita, Síntesis por combustión en solución (SCS), solvente eutéctico profundo (DES), relina.

ABSTRACT

This study focused on the synthesis of magnetite by the solution combustion method (SCS), using the deep eutectic solvent (DES) reline as fuel. The SCS method is fast, simple and economical, and it is based on the exothermic reaction between metal oxide precursors and fuel. The use of reline as fuel in the SCS method offers an efficient and environmentally-friendly alternative for the synthesis of ferrites. This work investigated the influence of the synthesis temperature and the precursor to fuel ratio on the properties of the obtained materials. Several characterization techniques were applied, including X-ray diffraction (XRD), atomic absorption (AA), transmission electron microscopy (TEM) and nitrogen physisorption. The results revealed that the synthesis temperature significantly impacts the composition and properties of the SCS products. Synthesis temperatures between 300-500 °C favor mainly the formation of maghemite and hematite instead of magnetite. Furthermore, the precursor to fuel ratio also affects the composition, size distribution and specific surface area of the synthesized samples. TEM analysis confirmed that the SCS method with reline allows the synthesis of materials smaller than 100 nm in size. The atmosphere control during the magnetite synthesis was crucial since the nitrogen atmosphere prevented partially the oxidation of magnetite to maghemite and hematite.

KEYWORDS: Ferrite, magnetite, solution combustion synthesis (SCS), deep eutectic solvent (DES), reline.

1 DESCRIPCIÓN DEL COMPONENTE DESARROLLADO

Este componente se centra en la síntesis de la ferrita de hierro (magnetita) mediante el método de combustión en solución modificado, donde se reemplaza el agua como solvente por la resina, el cual también desempeñará el papel de combustible. Este estudio evaluará la influencia de la temperatura y de la relación molar entre los nitratos y la resina sobre la síntesis de magnetita. Los materiales sintetizados se caracterizarán mediante difracción de rayos X (DRX), microscopio electrónico de transmisión (TEM), fisisorción de nitrógeno (BET) y absorción atómica (AA).

Las ferritas son compuestos cerámicos que se forman a partir de la combinación del óxido férrico con diversos óxidos metálicos. Estos compuestos exhiben una estructura cristalina cúbica conocida como espinela y tienen propiedades magnéticas, estabilidad química y facilidad de mecanización, lo que las hace ampliamente utilizadas en la industria electrónica. La ferrita más representativa es la magnetita (Fe_3O_4 ó $FeO \cdot Fe_2O_3$), con una composición química en moles de 48,3% de Fe^{3+} , 24,1% de Fe^{2+} y un 27,6% de O^{2-} (Aquino et al., 2011, p. 79).

La magnetita es un óxido de hierro que se puede obtener fácilmente o extraer de yacimientos. Su superficie reactiva permite la inmovilización de metales, ligantes orgánicos y enzimas; además posee funciones específicas como la remoción de contaminantes por adsorción y la separación magnética de metales pesados (González, 2016). Asimismo, debido a que son inertes en entornos biológicos, las nanopartículas de magnetita se utilizan en medicina y biotecnología, ya que permiten detectar hipertermia, transportar y liberar fármacos, mejorar imágenes por resonancia magnética, caracterizar fluidos magnéticos, reparar tejidos y separar células. Además, la magnetita actúa como soporte versátil para catalizadores en diversas reacciones orgánicas e inorgánicas (Gregorio et al., 2018, p. 399; Noval, Ochoa Puentes y Carriazo, 2015, p. 23; Soshnikova, Omelchenko, Shekhter y Sobol, 2016, p. 445).

Actualmente, se realizan numerosas investigaciones respecto a diferentes métodos para producir ferritas tipo espinela, entre ellos los métodos húmedos, molienda mecánica y métodos de procesamiento térmico. La magnetita en concreto usa métodos como sol-gel, combustión en solución, poliol, hidrotermal, coprecipitación, entre otros (Minuesa, Badosa y López, 2010, p. 31). En particular, el objetivo de las investigaciones que emplean el método térmico es producir polvos homogéneos que permitan reducir la temperatura de síntesis (Reguera, 2011, p. 17).

La síntesis de ferritas mediante combustión en solución (*solution combustion synthesis*, SCS) es un método rápido, simple y económico que se basa en la reacción exotérmica entre los precursores de los óxidos metálicos y el combustible. En general, el SCS implica una reacción autosostenida en solución acuosa homogénea de diferentes oxidantes y combustibles. Este proceso no solo produce óxidos de tamaño nanométrico, sino que también permite la adición uniforme de pequeñas cantidades de iones dopantes (Varma, Mukasyan, Rogachev y Manukyan, 2016; Wrzesińska et al., 2021).

Los polvos obtenidos son finos, homogéneos, de alta pureza y cristalinidad. La elección de los precursores y los parámetros de síntesis, como el tiempo de calentamiento, la temperatura y la relación molar entre los precursores y el combustible, permiten controlar la composición química y las propiedades de las ferritas obtenidas (Sudheesh et al., 2018).

En la síntesis de magnetita, es crucial mejorar el rendimiento y la eficiencia energética para obtener más magnetita y prevenir la formación de hematita o maghemita debido a la propensión del Fe^{2+} a oxidarse. Se requiere un estricto control de la relación molar de los reactivos y mantener la temperatura de síntesis por debajo de la transición a hematita (500 °C) (Corredor y Echeverría, 2007). Además, se debe evitar la oxidación mediante burbujeo con nitrógeno u otro gas inerte, o realizar la síntesis en agua hervida para eliminar el oxígeno disuelto durante una hora antes del proceso (Escobaro, Pizzio y Romanelli, 2019; H. Lopez, 2018).

Los disolventes eutécticos profundos (*deep eutectic solvents*, DES) son una clase de líquidos que tienen puntos de congelación por debajo de 25 °C y se forman a partir de dos componentes, cada uno con un punto de fusión superior al del DES. Los DES son capaces de disolver una gran variedad de solutos, ya sean orgánicos o de otro tipo. Además, son respetuosos con el medio ambiente para poder ser útiles en procesos industriales (Marcus, 2019; Zhou et al., 2023, p. 470).

El compuesto conocido como relina (DES), se forma a partir de la combinación eutéctica de cloruro de colina y urea en una proporción molar de 1:2. Su punto de fusión es notablemente bajo, 12 °C, debido a enlaces de hidrógeno entre los componentes. Este par eutéctico exhibe altas conductividades iónicas y viscosidades manejables (Abbott, Capper, Davies, Rasheed y Tambyrajah, 2003; Marcus, 2019).

1.1 Objetivo general

Sintetizar ferritas de hierro por el método de combustión en solución mediante el uso del solvente eutéctico profundo relina (cloruro de colina y urea).

1.2 Objetivos específicos

1. Evaluar la influencia de la temperatura a 300 °C, 400 °C y 500 °C en el método de combustión en solución para síntesis de ferrita de hierro con el uso de la relina.
2. Evaluar la influencia de la relación de precursores y DES tanto estequiométricamente como con exceso de relina (DES).
3. Caracterizar la magnetita por difracción de rayos X (DRX), fisisorción de nitrógeno (BET), absorción atómica (AA) y microscopio electrónico de transmisión (TEM).

1.3 Alcance

El presente estudio tiene como objetivo principal evaluar la influencia de la temperatura de síntesis (300 °C, 400 °C y 500 °C) y la relación molar entre nitratos y relina (estequiométrica y en exceso de relina) en el método de combustión en solución (SCS) para la síntesis de magnetita.

Primero, se preparará el solvente eutéctico profundo, relina, a partir de 1 mol de cloruro de colina y 2 moles de urea que se mezclarán bajo calentamiento mediante un baño María a 60 °C durante 2 horas hasta obtener un líquido transparente homogéneo. Posteriormente, la mezcla se enfriará a temperatura ambiente.

Para la preparación de 1 g de magnetita por el método de síntesis de combustión en solución (SCS), se mezclarán nitrato férrico ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) y relina en relación molar estequiométrica o en exceso de relina. Esta mezcla se calentará gradualmente hasta alcanzar una temperatura de 90 °C mientras que se agita de manera constante con una varilla para asegurar una disolución completa. La mezcla homogénea resultante se someterá a la temperatura de síntesis en una mufla, específicamente a 300 °C, 400 °C y 500 °C, con el propósito de obtener la ferrita de hierro deseada.

Finalmente, los sólidos sintetizados se caracterizarán mediante difracción de rayos X (DRX) en un equipo Bruker AXSD8 Advance model (Bruker, Karlsruhe, Alemania) para verificar su estructura cristalina y composición. La microscopía electrónica de transmisión (TEM) permitirá estudiar la morfología y tamaño de los materiales sintetizados empleando un microscopio TESCAN Modelo VEGA II LMU. Las propiedades texturales se estudiarán mediante fisisorción de nitrógeno en el equipo Quantachrome NOVA 4200e y la composición química se determinará por absorción atómica en el espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer AA 300.

1.4 Marco teórico

1.4.1 Ferritas

Las ferritas son materiales cerámicos fabricados a partir de óxidos de hierro III con la adición química de uno o más metales divalentes (Ni, Mn, Mg, Zn, Cu, Fe, etc.). La composición de la ferrita suele expresarse mediante la fórmula general $M-(Fe_xO_y)$, donde M representa iones divalentes. Estos compuestos exhiben notables propiedades eléctricas y magnéticas determinadas por la presencia de iones específicos. Además son conocidos por su elevada magnetización de saturación, resistividad significativa (0,1-105 $\Omega\cdot m$), baja pérdida de corriente por corrientes parásitas, alta permeabilidad, estabilidad en función del tiempo y la temperatura, un amplio rango de frecuencias, versatilidad en su forma y bajo costo lo que las convierte en una opción preferida para una amplia variedad de aplicaciones (Dutta, Akhter, Ahmed, Amin y Kumar, 2022; Houbi et al., 2021, p. 2; Vedrtnam, Kalauni, Dubey y Kumar, 2020, p. 801)

Algunas ferritas se hallan naturalmente en forma de minerales en rocas en un estado no puro. Estos materiales cerámicos, de tonalidad gris oscuro o negra, presentan una dureza y fragilidad características. Su producción se lleva a cabo mediante el tratamiento térmico de óxidos de metales de transición. Hay diversos métodos sintéticos disponibles para la preparación de ferritas, entre los cuales se incluyen la coprecipitación química, la descomposición térmica, la hidrotermia, el sol-gel, la reacción en estado sólido, combustión en solución y la microemulsión. Las ferritas se producen comúnmente en forma de polvo y se utilizan para fabricar objetos de alta resistencia y dureza mediante el proceso de sinterización (Dutta et al., 2022; Vedrtnam et al., 2020, p. 803).

1.4.2 Magnetita

La magnetita, también conocida como ferrita de hierro, es un mineral ferrimagnético de hierro que resulta de una combinación de óxido ferroso y férrico. Su fórmula química es generalmente expresada como Fe_3O_4 , su composición es de 24,1% de Fe^{2+} , 48,3% de Fe^{3+} y 27,6% de O^{2-} p/p. Su campo magnético supera al de todos los demás minerales naturales de la Tierra. Adicionalmente, presenta una superficie altamente reactiva que facilita la inmovilización de metales, ligantes orgánicos, enzimas y otras moléculas, dotándola de funcionalidades específicas. Generalmente se la considera inerte en entornos biológicos, lo cual la hace apropiada para aplicaciones en separación celular en tejidos vivos y métodos de imagen por resonancia magnética. En la Tabla 1.1 se exhiben las características generales de la magnetita (Bautizta, 2015, p. 16; Noval et al., 2015; Prieto, Rivera, Méndez y Gordillo, 2009, p. 111).

Tabla 1.1 Características de la magnetita natural

Formula química	Fe ₃ O ₄ ó FeO.Fe ₂ O ₃
Clase	Óxido
Sistema y clase	Isométrico
Grupo	Espinela
Magnetismo	Ferrimagnética
Tipo de celda unitaria	Cúbico (Espinela inversa)
Color	Negro Metálico
Óptica	Color gris opaco e isótropo
Densidad	5,2 g/cm ³
En su estado natural, se puede observar	En cristales octaédricos y, ocasionalmente, en cristales dodecaédricos. También puede aparecer en formas masivas o diseminadas en gránulos compactos, agregados y arenas sueltas magnéticas. Se encuentra comúnmente en rocas ígneas y metamórficas.

(Noval et al., 2015)

Las magnetitas presentan una estructura cúbica característica del tipo espinela inversa, representada en la Figura 1.1, donde cada celda unitaria consta de 8 átomos de Fe²⁺, 16 átomos de Fe³⁺ y 32 O²⁻ (Jubb y Allen, 2010). Los átomos de Fe²⁺ ocupan la mitad de los sitios octaédricos, mientras que los Fe³⁺ se distribuyen de manera equitativa entre los sitios octaédricos restantes y los sitios tetraédricos (Bhateria y Singh, 2019). Su fórmula se denota como $(Fe_8^{3+})^{tetr}[Fe^{3+}Fe^{2+}]_8^{oct}O_{32}$ (Ketteler, Weiss y Ranke, 2001). La presencia del hierro en distintos estados de oxidación y sus interacciones de espín confieren al compuesto un momento magnético distinto de 0, otorgándole propiedades ferrimagnéticas (Souza, De Santana, Vinhas y Asfora, 2023).

En la magnetita, los espines magnéticos en los sitios octaédricos se alinean en paralelo con la dirección del campo magnético externo, mientras que en los sitios tetraédricos se alinean en sentido antiparalelo. Debido a que hay el doble de sitios octaédricos en comparación con los tetraédricos, se generan espines magnéticos "desequilibrados", lo que resulta en una fuerte atracción hacia un campo magnético externo con una alta saturación magnética (MSat) de 92 emu/g Cuando el tamaño de las nanopartículas de magnetita es inferior a 30 nm, estas alcanzan el superparamagnetismo (Gloag, Mehdipour, Chen, Tilley y Gooding, 2019).

Este mineral, con tonalidad negra, buenas propiedades eléctricas, magnéticas, de biocompatibilidad y baja toxicidad desempeña un papel destacado en diversas aplicaciones científicas y tecnológicas, desde la purificación del agua hasta aplicaciones en grabación de audio. Además de servir como pigmento negro, su tonalidad se vincula al tamaño de las partículas y al grado de oxidación. En campos como la administración de fármacos y tecnologías avanzadas como la resonancia magnética, la magnetita encuentra aplicaciones fundamentales. También destaca como soporte versátil de numerosos catalizadores funcionalizados o como catalizador, en una amplia variedad de reacciones como óxido-reducción, catálisis asimétrica, ácido-base, acoplamiento C-C y síntesis multicomponente (Aquini et al., 2011, p. 79; Noval et al., 2015; Rosales, García, Rosales, Reyes y Ramos, 2021; Vedrtnam et al., 2020, p. 804).

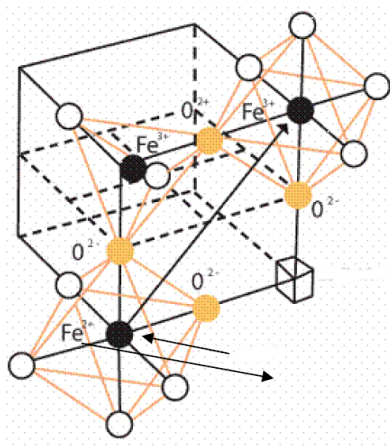


Figura 1.1 Estructura cristalina de magnetita (Prieto et al., 2007)

Como fase del óxido de hierro, también está la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), la cual comparte propiedades magnéticas con la magnetita y se conoce como hematita magnética o magnetita deficiente, es un polimorfo de óxido de hierro Fe_2O_3 completamente oxidado. Se origina mediante un proceso de oxidación topotáctica de la magnetita, sin que ocurran cambios estructurales significativos (Escobaro et al., 2019).

La maghemita presenta una estructura de espinel defectuosa, donde cada ion Fe^{3+} está rodeado por seis iones O^{2-} en los intersticios octaédricos y cuatro iones O^{2-} en los intersticios tetraédricos. Su disposición cristalina es similar a la de la magnetita, pero se caracteriza por tener vacancias catiónicas, ya que solo contiene iones Fe^{3+} (Souza et al., 2023).

La maghemita es un intermediario importante para la formación de hematita a partir de la oxidación de la magnetita o la deshidroxilación de los precursores de la goetita (Jubb y

Allen, 2010). Las propiedades magnéticas de la maghemita se deben a la existencia de dos subredes con momentos de espín antiparalelos, correspondientes a Fe^{3+} ubicadas en sitios octaédricos y sitios tetraédricos (Barbosa, 2013). En comparación con la magnetita, la maghemita es ligeramente menos magnética, exhibe una saturación de magnetización de aproximadamente 70 emu/g, en contraste con los 92 emu/g de la magnetita (Reyes et al., 2018; Rosales et al., 2021)

Destaca en aplicaciones biomédicas por su biocompatibilidad y estabilidad química en entornos fisiológicos. Para ser eficaz, las partículas de maghemita deben tener un tamaño nanométrico (30-50 nm), capacidad de dispersión y comportamiento superparamagnético (Reyes et al., 2018; Rosales et al., 2021)

La magnetita sintetizada tiende a estar contaminada con maghemita debido a la similitud entre ambos materiales, ya que los átomos de Fe^{2+} presentes en la magnetita tienden a oxidarse. Para evitar esta contaminación, es posible realizar la síntesis bajo un ambiente de nitrógeno u otro gas inerte, o llevarla a cabo en agua hervida durante al menos una hora para eliminar el oxígeno disuelto. Es importante mantener la condición de ebullición durante toda la reacción para garantizar la eliminación del oxígeno y minimizar la oxidación del hierro (Escobaro et al., 2019, p. 84)

Los minerales de la serie maghemita-magnetita se convierten en hematita al calentarse ya que se oxidan progresivamente. La temperatura de conversión es de aproximadamente 400 °C para la maghemita con cristales pequeños, mientras que para la magnetita bien cristalizada oscila entre 600 y 800 °C. La hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), tiene una estructura isoestructural, y su color puede variar entre rojo, rojo pardo o negro (Bautizta, 2015, pp. 14-18).

La hematita es el óxido de hierro más estable y en condiciones ambientales exhibe propiedades de semiconductor tipo *n* con un *band-gap* de 2,1 eV (Garzón y Carriazo, 2022). Dentro de su estructura, la banda de conducción está conformada por los orbitales *d* del Fe^{3+} , mientras que la banda de valencia (VB) está compuesta mayormente por los orbitales *3d* de Fe^{3+} , con ciertas contribuciones de los orbitales *2p* del oxígeno no enlazante. En la Figura 1.2, se ilustra su estructura cristalina romboédrica de corindón, donde los aniones de oxígeno forman una subred hexagonal compacta y los iones Fe^{3+} ocupan 2/3 de los sitios octaédricos limitados por la rejilla hexagonal (Escobaro et al., 2019). En la estructura hexagonal de la hematita, cada ion Fe^{3+} está rodeado por seis iones O^{2-} (Souza et al., 2023)

Debido a sus propiedades adsorbentes, la hematita adquiere una notable relevancia en la investigación del transporte de contaminantes acuáticos y la mitigación de desechos (Jubb y Allen, 2010).

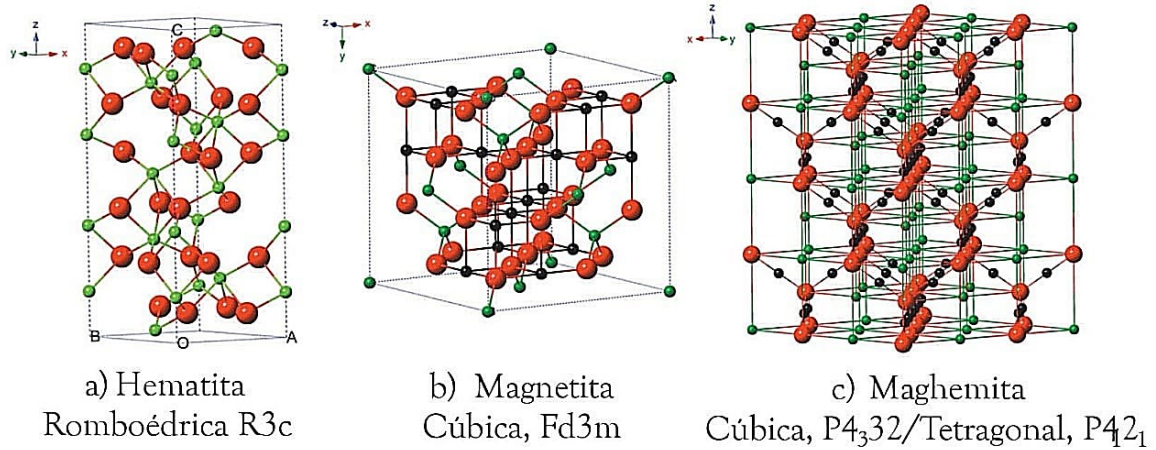


Figura 1.2. Estructura cristalina de a) hematita, b) magnetita y c) maghemita (esferas: negras (Fe²⁺), verdes (Fe³⁺) y rojas (O²⁻)) (Escobaro et al., 2019)

En la Tabla 1.2 se puede observar de manera generalizada las propiedades de las diferentes fases de hierro como la hematita, magnetita y maghemita.

Tabla 1.2. Tabla comparativa de óxidos de hierro

Propiedad	Óxido		
	Hematita	Maghemita	Magnetita
Formula molecular	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe_3O_4
Punto de fusión (°C)	1350	-	1583-1597
Color	Roja	Marrón	Negra
Densidad (g/cm ³)	5,26	4,87	5,18
Dureza	6,5	5	5,5
Tipo de magnetismo	Antiferromagnético	Ferrimagnético	Ferrimagnético
Sistema cristalográfico	Romboédrico	Cubico	Cubico
Tipo estructural	Corindón	Espinela defectuosa	Espinela inversa
Magnetización de saturación (Ms) a 300 K (A.m ² /Kg)	0,3	60-80	92-100

(Cabrera, 2017, p. 5)

1.4.3 Síntesis de Magnetita

Las magnetitas se pueden sintetizar mediante diversas técnicas, la vía cerámica es la más común. En este método, se emplean óxido de hierro y óxido o carbonato de otros cationes requeridos. Sin embargo, esta técnica tiene limitaciones, requiere elevadas temperaturas (1000-1400 °C), tiempos largos (> 12 horas) y condiciones controladas de oxígeno o nitrógeno. El método cerámico puede no ser la mejor opción en todos los casos, ya que las ferritas producidas pueden no satisfacer todas las características anheladas, como alta pureza, tamaño de partícula específico y una composición uniforme (Prieto et al., 2009, p. 112).

Alternativamente, existen otros métodos para obtener magnetita, tales como la coprecipitación, micro emulsión, el sol-gel, el secado en spray, descomposición en alta temperatura, hidrotermal, técnicas de combustión por microondas y el secado en frío. Estos métodos ofrecen la ventaja de proporcionar un control más preciso sobre las propiedades finales de las ferritas y superan algunas limitaciones inherentes al enfoque cerámico convencional (Prieto et al., 2009; Sun, Sun y Liang, 2015).

Sin embargo, los métodos convencionales para sintetizar ferritas presentan desafíos en términos de escalabilidad debido a procedimientos costosos, alta sensibilidad al pH, largos tiempos de preparación y requisitos de altas temperaturas. Además, el uso de óxidos metálicos simples como materiales iniciales es limitado, ya que tienden a requerir temperaturas muy altas y no producen ferritas de espinela de fase pura (Sçldner, Zach, Iwanow, Gärtner y Schlosser, 2016).

Resulta altamente relevante investigar enfoques sintéticos innovadores con la intención de reducir los costos y tiempos en la producción de magnetita y mejorar su eficiencia productiva. Se han propuesto diversos métodos químicos para la síntesis de este compuesto (Sun et al., 2015). Según Sçldner et al., (2016) es factible utilizar solventes eutécticos profundos como medio de solvatación y reacción para óxidos metálicos, pues permiten la síntesis de nanopartículas de ferrita tipo espinela pura en fase MFe_2O_4 (M = Mg, Co, Ni) mediante un proceso térmico.

1.4.4 Combustión en solución (*solution combustion synthesis, SCS*)

La síntesis por combustión en solución (*solution combustion synthesis, SCS*) es una técnica para sintetizar aleaciones, sulfuros, metales y óxidos (Varma et al., 2016). Esta técnica es ampliamente utilizada debido a sus atractivas ventajas en simplicidad, escalabilidad, ausencia de contaminantes, eficiencia temporal y energética. En un proceso

SCS típico, tiene lugar principalmente una reacción redox exotérmica entre un oxidante soluble, como nitratos metálicos, y un combustible orgánico soluble en agua, tales como urea, glicina, ácido cítrico, etc. Este evento se desarrolla en un corto periodo de tiempo, sin necesidad de aportes externos de energía (autónomo) (Ianos, Taculescu, Pacurariu y Lazau, 2012; Kaidar et al., 2023; Wang et al., 2017).

La reacción del método SCS, es influenciada por la naturaleza del agente complejante orgánico, la estequiometría de la solución, la estabilidad del complejo de iones metálicos y la temperatura de la llama de la reacción de combustión (Sudheesh et al., 2018). Este proceso se lleva a cabo en un solo paso en un horno a altas temperaturas, donde los precursores (oxidante y combustible) se mezclan y se calientan hasta que se produce la reacción de combustión. La reacción genera una gran cantidad de energía que se consume en formar las ferritas y evaporar el solvente (agua), a la vez que se generan gases como H₂O, CO₂, N₂, entre otros, (Stojanovic, Dzunuzovic y Ilic, 2018).

La calidad del producto de la SCS depende de varios factores. En primer lugar, la solución acuosa inicial debe permitir la mezcla molecular de todos los precursores para asegurar la distribución homogénea de la composición deseada y la formulación precisa del producto sintetizado. En segundo lugar, la temperatura de ignición para el SCS debe ser suficientemente alta para iniciar la reacción de combustión. Así, la alta energía generada por la reacción redox exotérmica garantiza la alta pureza y cristalinidad del producto. La temperatura para la autoignición suele estar entre los 150 °C y 500 °C. En tercer lugar, la brevedad del proceso limita el crecimiento del tamaño de las partículas, y la formación de gases contribuye a la dispersión de aglomerados grandes, lo que resulta en una morfología fina y dispersa del producto sintetizado (Denardin y Sapkota, 2019; Gyulasaryan, Kuzanyan y Manukyan, 2023; Wang et al., 2017).

1.4.5 Solventes Eutécticos Profundos (*deep eutectic solvents*, DES)

Los Solventes Eutécticos Profundos (DES) representan una categoría dentro de los líquidos iónicos (LI) en condiciones ambientales y se emplean como solventes alternativos en diversos procesos de síntesis o separación. Destacan por sus propiedades ecológicas, sostenibles y de bajo costo. Se caracterizan por tener baja inflamabilidad, compatibilidad con el agua, presión de vapor baja y volatilidad nula (Marcus, 2019, p. 1).

Los DES son composiciones binarias que poseen un donante (HBD) y un aceptor (HBA) de enlaces de hidrógeno. Estos interactúan mediante enlaces de H₂ sin formar compuestos covalentes, y ambos componentes tienen un punto de fusión más alto que el DES, lo que le confiere la propiedad de ser eutéctico (Azmi, Foroutan y Frackowiak, 2022; Marcus, 2019). La proporción óptima del HBD y HBA en el eutéctico está determinada por las capacidades mutuas de los enlaces de H₂ de los componentes (Aragón, 2022). En la Figura 1.3 se puede apreciar la forma en la que las interacciones entre las moléculas promueven la deslocalización de carga a través de los enlaces de hidrógeno (Lopez, Brennecke y Gonzalez, 2016).

Los DES más comunes comprenden sales amonio cuaternario, como HBA, destacando particularmente el cloruro de colina por su elevada biodegradabilidad y escasa toxicidad. Como HBD por su bajo precio y propiedades de transferencia catalítica de fase se emplean aminas, ácidos carboxílicos, alcoholes o amidas (Zhou et al., 2023).

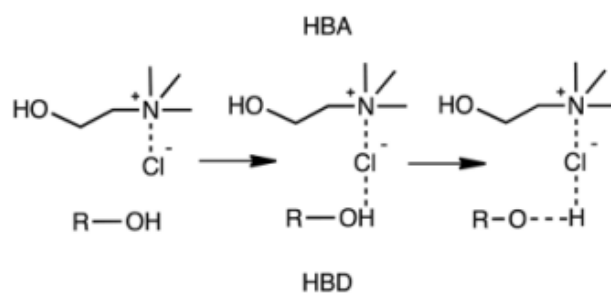


Figura 1.3. Deslocalización de carga mediante los enlaces H₂ (P. Lopez et al., 2016)

1.4.6 Relina

El primer DES sugerido por Abbott fue la relina, que está disponible comercialmente y se forma simplemente al combinar los componentes sólidos, cloruro de colina y urea, en una relación molar de 1 a 2, respectivamente (Marcus, 2019, p. 15).

Los puntos de fusión de los componentes son 302 °C para el cloruro de colina (HOC₂H₄N (CH₃)₃+Cl⁻) y 132,7 °C para la urea (O=C(NH₂)₂). En cambio, para el eutéctico 1 cloruro de colina: 2 urea, el punto de fusión es 12 °C, lo que convierte a la mezcla líquida en un solvente atractivo. La reducción en el punto de fusión ocurre debido a que, durante su formación, hay una disminución de energía reticular y densidad de carga, como se observa en el diagrama de fase expuesto en la Figura 1.4 La relina, presenta altas conductividades iónicas y viscosidades manejables, y forma sistemas líquidos bifásicos inmiscibles con

disolventes que no pueden donar enlaces de hidrógeno, lo que ofrece diversas aplicaciones potenciales (Abbott et al., 2003; Al-bassam, 2018; Marcus, 2019, p. 3).

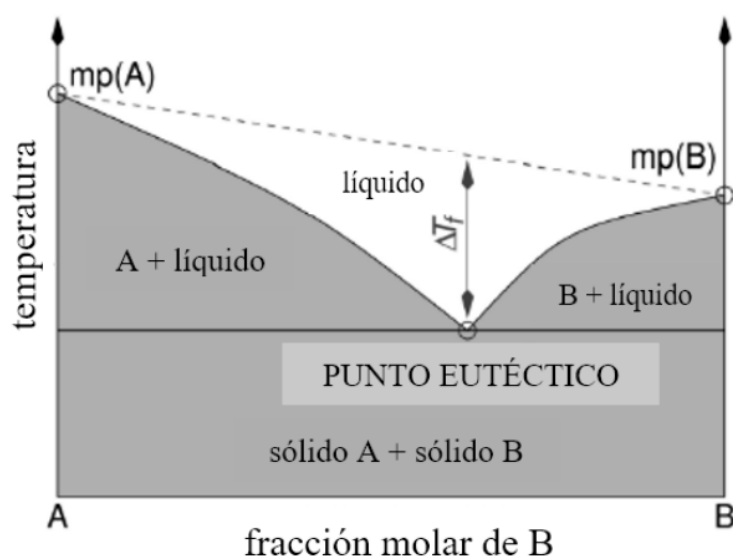


Figura 1.4. Diagrama de fase de dos componentes en el que muestra el punto eutéctico (Al-bassam, 2018).

La relina se emplea como disolvente para macromoléculas orgánicas insolubles, captura de contaminantes ambientales y en catálisis, lo que abarca la fijación de CO₂ en carbonatos, esterificación, anulación de Fischer y polimerización. Su versatilidad se extiende al desempeño como electrolito en procesos de electropulido y electrodeposición de metales, así como en la preparación de aleaciones nanoestructuradas y metales (Aragón, 2022; Leal, 2021).

En la Tabla 1.3 se presentan propiedades de este DES (Relina)

Tabla 1.3. Propiedades generales de la relina (Alonso et al., 2018)

Propiedad	Valor
Temperatura de fusión (°C)	12
Densidad (g/cm ³)	1,25
Viscosidad a 25°C (Cp)	750
Biodegradabilidad (%)	97,1
T de preparación (°C)	75

Otra aplicación potencial de los DES es su utilización en el procesamiento de metales. Se aprovecha su capacidad para disolver diversas especies de metales de transición, como

óxidos e hidróxidos metálicos. Esta característica es particularmente valiosa, ya que se logra sin la necesidad de condiciones altamente ácidas requeridas en sistemas acuosos similares. Además, los DES desempeñan un papel esencial como medio reaccionante en la síntesis de nanopartículas de ferrita tipo espinela MFe_2O_4 ($M = Mg, Zn, Co, Ni, Fe$) (Sçldner et al., 2016).

2 METODOLOGÍA

2.1 Reactivos

Los compuestos empleados en los ensayos experimentales fueron urea técnica (CH_4N_2O), cloruro de colina ($C_5H_{14}ClNO$, 98%, Sigma-Aldrich) y nitrato de hierro III noahidratado ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 99%, EMSURE).

2.2 Preparación de la Relina

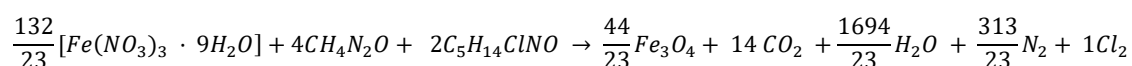
Inicialmente, el cloruro de colina se sometió a un proceso de secado a $40\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas con el propósito de eliminar cualquier rastro de humedad presente en el compuesto.

A continuación, se procedió a preparar el solvente mediante la combinación de 1 mol de cloruro de colina por cada 2 moles de urea. Para ello se pesaron 1,186 g de cloruro de colina por cada gramo de urea en un matraz, el cual se selló con aluminio.

El matraz, ahora con la combinación de cloruro de colina y urea, se sometió a un calentamiento controlado mediante baño María a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante un periodo de 3 horas hasta obtenerse un líquido transparente homogéneo. Una vez alcanzada esta condición, el matraz se dejó enfriar a temperatura ambiente ($15\text{ }^\circ\text{C}$). Este procedimiento se replicó para cada ensayo realizado.

2.3 Método de Combustión en Solución para Síntesis de Ferrita de Hierro con el Uso de Relina en una Mufla

Los ensayos experimentales para la síntesis de ferrita de hierro por el método de combustión en solución (SCS) se llevaron a cabo considerando la reacción de la Ecuación 2.1.



Ecuación 2.1. Reacción redox para SCS de magnetita a partir de nitrato de hierro y relina.

Para la síntesis de 2 g de magnetita, se pesaron con precisión 10,6823 g de nitrato de hierro III noahidratado ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) en un crisol. Posteriormente, se añadieron

2,3715 g de relina como agente combustible. La mezcla obtenida se introdujo en un mortero, donde se homogenizó mediante agitación circular manual continua durante 7 minutos obteniendo una distribución uniforme de los componentes.

Posteriormente, la mezcla homogenizada se transfirió nuevamente al crisol inicial. Se agitó con una varilla y se sometió a un calentamiento gradual en una plancha de calentamiento para facilitar la completa disolución de los componentes.

Una vez lograda la disolución completa, se cubrió el crisol y se colocó en una vasija de cerámica la cual también se cubrió completamente. Después, la vasija se llevó a la mufla LINDBERG BLUE M-THERMO SCIENTIFIC previamente calentada y se dejó durante una hora. Las temperaturas de síntesis que se probaron en cada ensayo fueron 300 °C, 400 °C y 500 °C..

Al finalizar cada ensayo, se apagó la mufla y se dejó enfriar el crisol durante 2 horas. La ferrita resultante se pesó, se transfirió a una funda plástica con cierre hermético, se etiquetó y se colocó en un desecador.

Se replicó el procedimiento descrito previamente utilizando relina en exceso. Este exceso se definió como un 50% molar adicional al estequiométrico, lo que implicó la incorporación de 10,6823 g de nitrato de hierro III noahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) y 3,5573 g de relina como agente combustible en las mezclas para las tres temperaturas predeterminadas (300 °C, 400 °C y 500 °C).

2.4 Método de Combustión en Solución para Síntesis de Ferrita de Hierro con el Uso de Relina en horno tubular.

Los ensayos experimentales se llevaron a cabo para una cantidad de 0,25 g de magnetita delimitada por la capacidad de las navecillas utilizadas en el horno tubular. En primer lugar, se pesaron 1,3353 g de nitrato de hierro III noahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) en la navecilla de porcelana. Posteriormente, se colocaron 0,2964 g de relina como agente combustible.

La mezcla resultante se calentó gradualmente en una plancha de calentamiento, mientras se agitaba de manera constante con una varilla de agitación. Este procedimiento permitió una disolución completa de los componentes.

Una vez que la mezcla se disolvió por completo, se procedió a tapar la navecilla para evitar levantamientos durante el proceso de combustión. La navecilla tapada y asegurada se colocó en el horno tubular Nabertherm GmbH con la ayuda de pinzas. El horno se cerró herméticamente, y se purgó con nitrógeno durante 15 minutos con un flujo de 150 LN/h.

Con el flujo de nitrógeno abierto, se encendió el horno y se configuró para una rampa de calentamiento de 6,4 °C/min hasta alcanzar los 300 °C. Una vez terminada la rampa, la temperatura se mantuvo constante durante 15 minutos y finalmente se apagó el equipo. Al concluir el ensayo, se extrajo la navicilla del horno y se transfirió la ferrita resultante a un pequeño frasco de vidrio. Finalmente, se procedió a pesar la muestra obtenida.

2.5 Caracterización de la magnetita sintetizada

2.5.1 Análisis por difracción de rayos X (DRX)

La caracterización de la muestra de magnetita se realizó mediante difracción de rayos X (DRX) en el difractómetro Bruker AXS D8 Advance (Bruker, Karlsruhe, Alemania) equipado con una fuente de radiación de Cu-K α (1,5406 Å).

Se redujo el tamaño de partícula de la muestra mediante micronización en un mortero de ágata utilizando alcohol con el fin de lograr un polvo fino y homogéneo. Posteriormente, se realizó el montaje del polvo resultante, para esto se colocó ~1g de muestra en el portamuestras y se niveló el polvo de forma que se tenga una superficie homogénea y libre de grietas.

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. Finalmente, se realizó la interpretación cualitativa y cuantitativa de los difractogramas utilizando los softwares EVA y TOPAS, propios del equipo de difracción.

2.5.2 Fisisorción de Nitrógeno

Las propiedades texturales de las muestras se determinaron mediante ensayos de fisisorción de N₂ en un equipo Quantachrome Instruments Nova 4200e (Quantachrome Instruments, Boynton Beach, FL, EE. UU.). Para preparar la muestra, ésta se desgasificó a 250 °C al vacío (0,13 Pa) por 18 horas. Posteriormente, se cargó la celda del equipo con la muestra y se seleccionaron los parámetros de operación adecuados para el análisis. Los ensayos de adsorción/desorción de N₂ se realizaron a 77 K.

El área de superficie específica se determinó al aplicar el modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET) a las isotermas obtenidas del análisis.

2.5.3 Microscopio electrónico de transmisión (TEM)

El análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se llevó a cabo utilizando el microscopio FEI Tecnai G2 Spirit Twin que operó a 80 kV. Las muestras se prepararon

dispersando las nanopartículas en un solvente y se depositó una gota sobre una rejilla de carbono, seguido de un secado. Se calibró el microscopio antes de seleccionar las áreas de interés y de adquirir imágenes de alta resolución en modo de transmisión. Se realizó un análisis detallado de la morfología y el tamaño de las nanopartículas observadas en las imágenes TEM, utilizando software especializado de análisis de imágenes.

2.5.4 Análisis químico por absorción atómica (AA)

En la preparación de la muestra de magnetita para su análisis por absorción atómica (AA) se pesaron 30 mg de la muestra y se adicionaron 5 mL de HCl y 3 mL de HNO₃ en un reactor de teflón para disgregación. Posteriormente se selló herméticamente el reactor con dos llaves y se sometió a un tratamiento en el microondas a 50 % de potencia (500 W) durante 2,5 minutos por cada reactor. Después se dejó enfriar el reactor durante 1 hora, se evaluó la disgregación y debido al bajo grado de disgregación se añadió 1 mL de ácido fluorhídrico antes de repetir el proceso de exposición en el microondas. Concluida la disgregación, la solución obtenida se aforó a 100 mL con agua destilada, se homogenizó y se extrajeron 30 ml en un frasco de vidrio. Posteriormente se selló el frasco con film para su subsiguiente análisis mediante absorción atómica (AA) mediante el uso de un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer AA 300 equipado con lámparas de cátodo hueco de hierro, así como el microanalizador de rayos X Bruker Modelo Quantax 200.

De igual forma, se preparó un blanco para el análisis en AA mezclando únicamente 5 mL de HCl, 3 mL de HNO₃ y 1 mL de HF y se aforó en un matraz de 100 mL con agua destilada.

3 RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

3.1 Resultados

3.1.1 Influencia de la temperatura en el método de combustión en solución para síntesis de magnetita

Se analizó la influencia de la temperatura de síntesis en el método de combustión en solución para la síntesis de magnetita con el uso del DES relina como solvente y combustible. En este estudio, se trabajó con la relación estequiométrica precursor: combustible definida por la reacción de la Ecuación 2.1. La presencia de las fases cristalinas de las muestras sintetizadas a 300 °C, 400 °C y 500 °C fue analizada mediante difracción de rayos X.

En la Figura 3.1 se presentan los difractogramas de las muestras sintetizadas a 300 °C, 400 °C y 500 °C que fueron nombradas EST 300°C, EST 400°C y EST 500°C, respectivamente. Los picos característicos de las fases de óxido de hierro fueron identificados mediante el análisis de datos realizado con el paquete de software EVA.

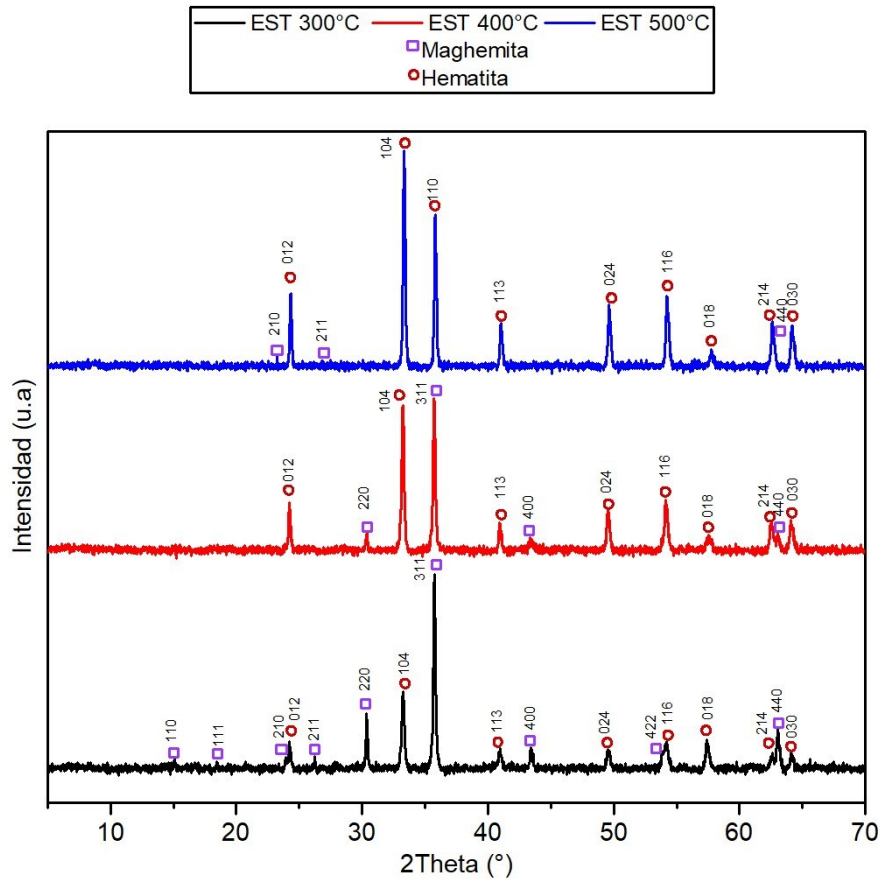


Figura 3.1. Difractogramas de muestras sintetizadas mediante relación estequiométrica del precursor (Nitrato de Hierro III) y combustible (Relina) a 300 °C, 400 °C y 500 °C

En todos los difractogramas se muestra el contenido de dos fases cristalinas, la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) mientras que no se evidencia la presencia de magnetita. Los picos característicos de la hematita están representados por los índices de Miller (012), (104), (110), (113), (024), (116), (018), (214) y (300) y concuerdan con el patrón de referencia JCPDS 0-033-0664. Se puede observar que para la muestra EST 500°C la fase predominante es la hematita cuya intensidad disminuye al bajar la temperatura desde 500 °C hasta 300 °C. Al contrario, la maghemita cuya presencia se puede verificar por el pico principal (311) incrementa al disminuir la temperatura, esto significa que la formación de la maghemita se favorece a bajas temperaturas. Según literatura, la hematita es una fase estable en un amplio rango de temperaturas (300–1200 °C) (Diosa, Vargas y

Mosquera, 2019) y puede ser el resultado de un proceso de oxidación de la maghemita que a su vez puede generarse por la oxidación de la magnetita. Este postulado será discutido a detalle más adelante.

Se puede observar también que la intensidad y definición de los picos de la hematita incrementan con la temperatura. Según Chernyshova, Hochella y Madden (2007) y Mualliful, Nurdini, Maryanti y Setiawan (2021), los picos de difracción de rayos X se agudizan gradualmente a medida que el tamaño y la cristalinidad aumentan en las partículas preparadas. En general, la elevada cristalinidad de una muestra es indicativa de una estructura cristalina bien definida y de una organización ordenada de los átomos en el material. Esto respalda las observaciones sobre los difractogramas de la Figura 3.1, en donde los picos característicos de la hematita que inicialmente son más anchos y cortos en la muestra EST 300°C se van definiendo progresivamente para las muestras sintetizadas a 400 °C y 500 °C. Una característica adicional de los patrones DRX es que la disminución en las intensidades de las líneas de difracción se acompaña de una reducción en el tamaño de las partículas (Chernyshova et al., 2007; Mualliful et al., 2021). Para el caso de la hematita, la disminución de la intensidad de los picos a medida que la temperatura disminuye sería un indicativo de la existencia de partículas de menor tamaño a temperaturas más bajas. En cambio, para la maghemita sucede lo contrario pues a medida que disminuye la temperatura los picos son más definidos y aumentan la intensidad es decir que a 300 °C (EST 300°C) es más alta su cristalinidad y el tamaño de sus partículas es mayor.

En la Figura 3.2 se muestra el contenido de las fases cristalinas de las muestras EST 300°C, EST 400°C y EST 500°C que han sido cuantificadas utilizando el software TOPAS. En concordancia con lo observado en la Figura 3.1, al aumentar la temperatura de síntesis de 300 °C a 500 °C, el contenido de hematita aumenta de 60 % a 94 %, mientras que el contenido de maghemita disminuye de 40 % a 6 %.

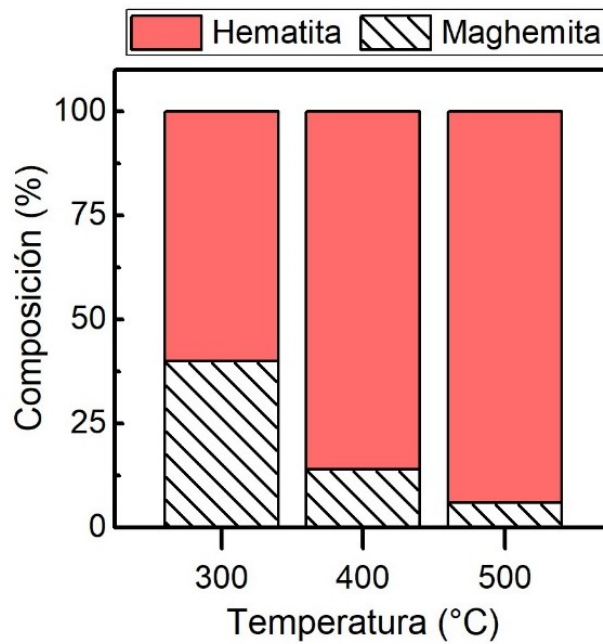
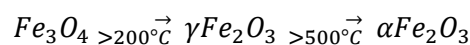


Figura 3.2. Composición derivada del análisis de difracción de rayos X (DRX) de las muestras sintetizadas a 300 °C, 400 °C y 500 °C con relación estequiométrica entre el precursor (Nitrato de Hierro III) y el combustible (Relina).

La presencia de maghemita y hematita en lugar de magnetita podría deberse a la oxidación de la magnetita formada durante el proceso de síntesis. Según Valenzuela, Vázquez, Zazueta, López y Rojas, (2023), la magnetita (Fe_3O_4) tiene la capacidad de oxidarse a maghemita ($\gamma-Fe_2O_3$) y, eventualmente, a hematita ($\alpha-Fe_2O_3$) cuando se expone al aire o se somete a altas temperaturas. Este fenómeno podría explicar el aumento en el contenido de hematita a medida que la temperatura de síntesis aumenta. Así mismo según Dar y Shivashankar, (2014), la magnetita actúa como precursora de la formación de la fase $\gamma-Fe_2O_3$, la cual posteriormente puede transformarse en la fase $\alpha-Fe_2O_3$, tal como se describe en la Ecuación (3.1). Estas transformaciones son irreversibles en condiciones ambientales. La primera transformación, de Fe_3O_4 a $\gamma-Fe_2O_3$, ocurre a 200 °C debido a que el Fe^{2+} presente en la magnetita es susceptible de difusión a la superficie del material donde se expone al oxígeno y se oxida a Fe^{3+} , dando lugar a la maghemita, la cual posee una estructura cristalina similar a la magnetita. Sin embargo, la transformación de $\gamma-Fe_2O_3$ a $\alpha-Fe_2O_3$ requiere una temperatura más alta debido a que sus estructuras cristalinas son completamente diferentes.

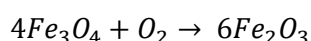


Ecuación 3.1. Transformación de magnetita en maghemita y hematita (Dar y Shivashankar, 2014).

A causa de la elevada inestabilidad de la magnetita (Fe_3O_4 , que contiene Fe^{2+} y Fe^{3+} en proporción 1:2), especialmente cuando se encuentra en tamaños nanométricos, en presencia del aire se produce una oxidación parcial, transformándola en maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Este proceso resulta en una estructura núcleo-capa, donde el grosor de la capa oxidada depende del tamaño de las partículas (Frison et al., 2013). Durante esta oxidación, los cristales ultrafinos de magnetita cambian de color negro a marrón, lo que indica la transición a maghemita incluso a temperatura ambiente. A temperaturas superiores a $300\text{ }^\circ\text{C}$, esta transformación progresa hacia hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (Cornell y Schwertmann, 2003, p. 402).

Así mismo en el estudio de Gonzales (2017), se menciona que en la transformación de la magnetita a hematita, se considera una fase intermedia denominada $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita). Estudios previos han señalado que la fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ aparece a temperaturas superiores a $600\text{ }^\circ\text{C}$ sin la presencia previa de maghemita, lo que sugiere que la transformación térmica de magnetita a hematita puede ocurrir sin la intervención de maghemita.

La magnetita se transforma en maghemita a través de una oxidación topotáctica, en la cual se preserva la morfología cristalina original, pero inicialmente se forma una fase mixta, $\text{Fe}^{+2}_{1-x}\text{Fe}^{+3}_{2+x}\text{O}_{4+0.5x}$, con menos Fe^{2+} y más Fe^{3+} que la magnetita. Aunque la densidad disminuye y la masa aumenta por la absorción de oxígeno, no se observa porosidad, y el área superficial de la muestra permanece constante según la Ecuación 3.2 (Cornell y Schwertmann, 2003, p. 402).



Ecuación 3.2. Oxidación de la magnetita (Cornell y Schwertmann, 2003, p. 402).

Durante la transición de magnetita a maghemita, ocurre una reducción en el número de átomos de hierro por unidad de celda, disminuyendo de 24 a 21 y 1/3. Este proceso implica la migración de cationes hacia la superficie cristalina, lo que resulta en la generación de vacantes de cationes y la incorporación de átomos de oxígeno. En la interfaz cristalina, los cationes se oxidan al interactuar con oxígeno adsorbido, lo que da lugar a la formación de un borde de maghemita. La migración de cationes Fe^{2+} tiene un coeficiente de difusión de aproximadamente $1\text{-}2 \times 10^{-15}\text{ cm}^2/\text{s}$. La energía de activación para esta transformación varía entre $83,6\text{ kJ/mol}$ y 137 kJ/mol , según la superficie de la muestra (Cornell y Schwertmann, 2003, p. 403).

La transición de maghemita a hematita implica una reorganización sustancial de iones y, consecuentemente, requiere una temperatura relativamente elevada. La temperatura de

transformación oscila entre 370-600 °C en condiciones de estado seco, y es notable que, a temperaturas superiores a 500 °C, la maghemita se convierte en hematita (Cornell y Schwertmann, 2003, p. 382). Estos estudios están de acuerdo con los resultados obtenidos, indicando que temperaturas altas no favorecen la formación de magnetita y dan lugar a la formación de maghemita y principalmente hematita.

3.1.2 Influencia de la relación de precursores y DES tanto estequiométricamente como con exceso de relina (DES)

La influencia de la relación molar entre los precursores (oxidantes) y la relina (combustible) se analizó al variar la relación molar a un exceso del 50% de relina a las temperaturas de 300 °C, 400 °C y 500 °C. Las muestras sintetizadas bajo estas condiciones se nombraron EXC 300°C, EXC 400°C y EXC 500°C, respectivamente. Los difractogramas se muestran en la Figura 3.3 para la muestra sintetizada a 300 °C y en el Anexo All para las muestras sintetizadas a 400 °C y 500 °C.

En la Figura 3.3 se presentan los difractogramas de las muestras sintetizadas a 300 °C tanto con relación estequiométrica (EST 300°C) como con exceso de combustible (EXC 300°C). Se puede observar que la síntesis con exceso de relina genera dos fases, la hematita y maghemita y que no se evidencia la formación de magnetita al igual que en el caso de las muestras sintetizadas con relación estequiométrica. Además, se evidencia una clara diferencia en las intensidades y definiciones de los picos tanto de hematita como de maghemita entre las muestras EXC 300°C y EST 300°C. La muestra EXC 300°C exhibe picos menos definidos e intensos en comparación con la EST 300°C. Esta disminución en las intensidades y definiciones de los picos de difracción de rayos X implica una reducción en el tamaño de las partículas y una menor cristalinidad. Por consiguiente, se deduce que las partículas sintetizadas en exceso de relina son más pequeñas y presentan menor cristalinidad en comparación con las sintetizadas con una relación estequiométrica entre precursor y relina (combustible).

Se destaca que la muestra sintetizada con un exceso de combustible exhibe un mayor número de picos característicos de maghemita en comparación con aquella sintetizada con una relación estequiométrica. Esto sugiere que el exceso de combustible conduce a un mayor porcentaje de maghemita en la muestra.

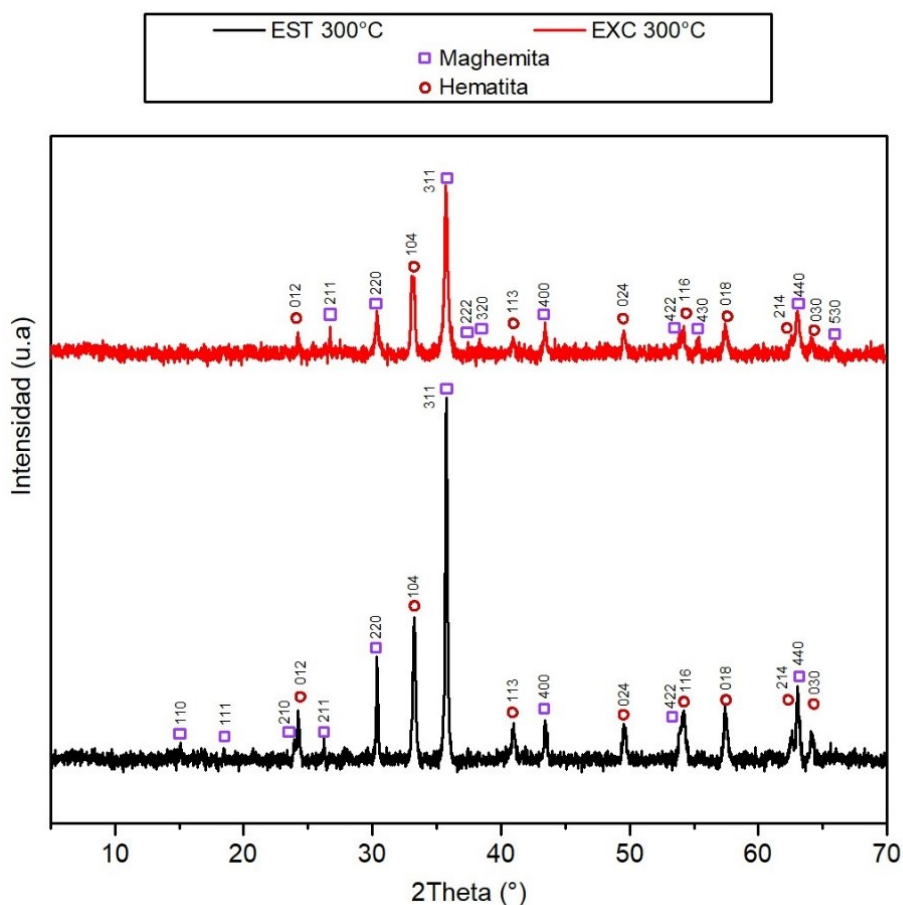


Figura 3.3. Difractogramas de las muestras sintetizadas a 300 °C con relación estequiométrica (EST 300°C) y con 50% de exceso de relina (EXC 300°C),

En estudios previos realizados por Wang et al., (2017), la relación molar entre el combustible y el oxidante en el proceso SCS ha demostrado influir en el comportamiento térmico, la morfología y las propiedades de los productos. En su estudio se observó que la glicina, un compuesto comúnmente utilizado como combustible en SCS, no solo actúa como combustible sino también como agente reductor de los iones férricos. Este fenómeno se manifiesta en un entorno pobre en oxígeno, donde la glicina es oxidada por los iones nitrato y al mismo tiempo, los iones férricos del nitrato férrico se reducen por el grupo amino de la glicina. En el estudio de Wang et al., (2017), los patrones de difracción de rayos X (DRX) revelaron la presencia de la fase cristalina de Fe_3O_4 en productos con relaciones combustible-oxidante mayores a la estequiométrica, mientras que otros mostraron la formación de FeO , lo cual indicó una secuencia de reducción de Fe_3O_4 a FeO al aumentar progresivamente la relación combustible-oxidante (exceso de combustible), lo cual evidencia que la síntesis con exceso de combustible genera condiciones reductoras.

En el presente estudio, a pesar de que la relina podría haber actuado no solo como combustible, sino también como agente reductor, reduciendo los iones férricos, la presencia de oxígeno condujo a la oxidación de la magnetita. Esto resultó en la formación de maghemita y, posteriormente, hematita, debido a las altas temperaturas de síntesis y las condiciones ambientales.

En la Tabla 3.1 se presenta la composición de las muestras sintetizadas con una relación estequiométrica precursor:combustible y con un exceso del 50% de relina. Se puede afirmar que la formación de la fase hematita es favorecida a temperaturas más altas lo que concuerda con las observaciones realizadas sobre la influencia de la temperatura de síntesis en la sección 3.1.1. Dado que la temperatura es una variable muy influyente que favorece la formación de hematita en lugar de magnetita, la influencia de la relación precursor:combustible se evaluó principalmente a la temperatura de síntesis de 300 °C. A esta temperatura se observó el efecto reductor de la relina en la muestra sintetizada con exceso de combustible ya que se obtuvo un mayor porcentaje de maghemita que en la muestra sintetizada con relación estequiométrica.

Tabla 3.1. Composición (determinada por DRX) de las muestras sintetizadas con relación precursor:combustible estequiométrica y con 50% de exceso de relina (combustible) a 300 °C, 400 °C y 500 °C

Temperatura (°C)	Maghemita (%)		Hematita (%)	
	Estequiométrica	Exceso	Estequiométrica	Exceso
300	40	47	60	53
400	14	14	86	86
500	6	0	94	100

El contenido de hierro en las muestras sintetizadas con relación precursor:combustible estequiométrica y en exceso se analizó mediante absorción atómica (AA). En la Tabla 3.2 se presentan los datos derivados del análisis de AA.

Tabla 3.2. Contenido de hierro en las muestras sintetizadas determinado por AA.

Relación precursor:combustible	Temperatura (°C)	g Fe/g Fe ₂ O ₃
Estequiométrica	300	0,69 ± 0,01
Exceso	300	0,69 ± 0,01
Estequiométrica	400	0,69 ± 0,01

Exceso	400	0,69 ± 0,01
Estequiométrica	500	0,69 ± 0,01
Exceso	500	0,70 ± 0,01

En consideración de los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X (DRX), se evidencia la presencia tanto de maghemita como de hematita en las muestras, ambas fases comparten la fórmula molecular Fe_2O_3 . Según los cálculos estequiométricos, se esperó que 1 g de muestra contenga 0,7 g de hierro (valor nominal). Prácticamente, todas las muestras presentan un contenido de hierro similar al nominal lo que sugiere que el hierro fue insertado correctamente en el óxido formado.

Para complementar el análisis sobre la influencia de la relación precursor:combustible, se utilizó microscopía electrónica de transmisión (TEM) para estudiar la morfología y tamaño de las muestras EST 300°C y EXC 300°C. Las imágenes obtenidas a través de TEM, presentadas en las Figuras 3.4 y 3.5 revelan que el tamaño promedio de las partículas fue menor a 100 nm en ambas muestras.

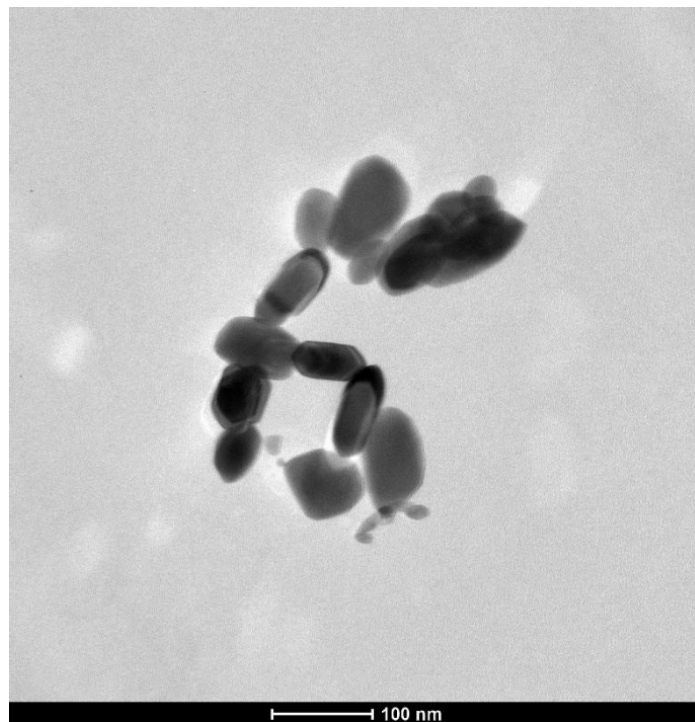


Figura 3.4. Imagen TEM de la muestra sintetizada a 300 °C con relación precursor:combustible estequiométrica (EST 300°C).

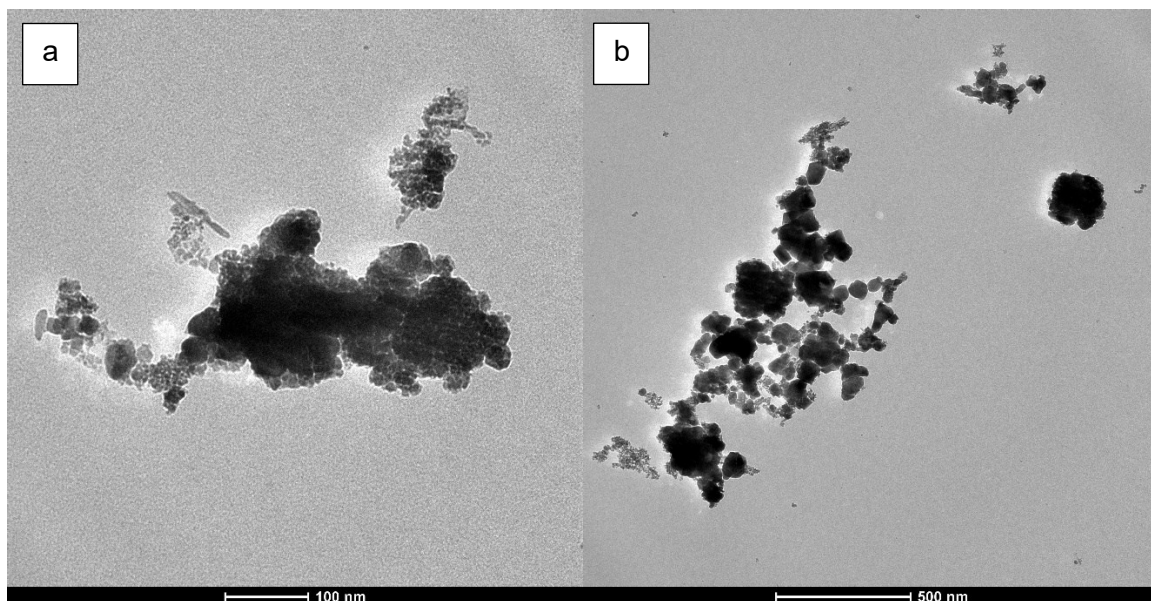


Figura 3.5. Imágenes TEM de la muestra sintetizada a 300 °C con 50% de exceso de relina (EXC 300°C)

Las micrografías TEM de EST 300°C (Figura 3.4.) y EXC 300°C (Figura 3.5.a) muestran la presencia de nanopartículas con diámetros de 40 – 60 nm. Según Langford, Loue y Scardi (2000), la distribución de tamaño de los cristalitas en una muestra de polvo o un sólido policristalino está influenciada por diversos factores, como la naturaleza del material y los métodos y condiciones de preparación. En este caso, las micrografías TEM demuestran que el método SCS efectivamente permite obtener materiales de tamaño nanométrico.

La muestra EXC 300°C (Figura 3.5) exhibe un alto grado de aglomeración en relación a la muestra EST 300°C (Figura 3.4), esto podría deberse al exceso de relina empleado en la síntesis que modifica las condiciones de la combustión probablemente afectando la distribución de tamaño de partícula. En el estudio de Wang et al., (2017), se demostró que los productos SCS exhiben una distribución de tamaño amplia. Esto se atribuye a que durante la síntesis se produce una liberación repentina de energía y de gases voluminosos generados durante la reacción de combustión intensa formando partículas finas que tienden a aglomerarse. Así mismo, Wang et al., (2017), determinó que un aumento en la relación de combustible a oxidante (exceso de combustible) resulta en aglomerados más densos y grandes, mientras que en los productos sintetizados con relación estequiométrica predominan las partículas con una distribución de tamaño estrecha. Estos resultados concuerdan con los resultados observados en este trabajo. Por ejemplo, la muestra EXC 300°C (Figura 3.5 b) se presenta como partículas pequeñas (nanopartículas) aglomeradas, mientras que la muestra EST 300°C (Figuras 3.4) se presenta como partículas más grandes con una distribución de tamaño estrecha. El mayor tamaño de las

partículas sintetizadas con relación estequiométrica puede atribuirse a la alta energía generada durante la reacción de combustión que acelera el crecimiento de los cristales (Wang et al., 2017).

La presencia de maghemita y hematita en las muestras sintetizadas en este trabajo, puede explicarse no solamente debido a la temperatura sino también al tamaño de las partículas obtenidas por el método SCS. Cornell y Schwertmann (2003) destacan que la naturaleza de los productos resultantes de la reacción está intrínsecamente vinculada al tamaño del cristal de magnetita. A temperaturas de 200-250 °C, los cristales de magnetita con dimensiones inferiores a 300 nm experimentan una transformación que culmina en la formación de maghemita. Esta última se transforma en hematita a temperaturas superiores a 500 °C. Por otro lado, las partículas de magnetita con un tamaño superior a 300 nm forman algunos núcleos de hematita incluso a temperaturas inferiores a 500 °C, omitiendo así la formación de maghemita.

En los cristales pequeños, las vías de difusión son cortas y las velocidades de reacción son rápidas, de modo que la oxidación completa se alcanza rápidamente. En contraste, en los cristales de mayor tamaño que no alcanzan dimensiones nanométricas, las distancias de difusión son demasiado extensas para permitir una transformación completa de la magnetita; para que ésta tenga lugar, la temperatura debe elevarse por encima de los 500 °C. Por otro lado a 220 °C, la capa externa de maghemita que se formó inicialmente alrededor de la magnetita puede bloquear la oxidación a hematita. A temperaturas suficientemente altas (> 500 °C), la magnetita macroscópica se transforma directamente en hematita (Cornell y Schwertmann, 2003, p. 403).

La transformación de maghemita a hematita muestra una dependencia crucial del tamaño del cristal. En las partículas finas de maghemita (~50 nm) como es el caso de las muestras presentadas en este estudio, la transformación ocurre de manera individual, con la formación y crecimiento de núcleos de hematita uno a uno (Cornell y Schwertmann, 2003, p. 382).

Por otro lado, se realizó un análisis de fisisorción de nitrógeno (BET) en las mismas muestras que fueron analizadas por TEM. Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ recopiladas para las muestras EST 300°C y EXC 300°C se muestran en las Figuras 3.6 y 3.7. Las isotermas de ambas muestras exhiben un perfil tipo IV característico de sólidos porosos jerárquicos de una amplia gama de distribución de tamaño de poro que abarca microporos, mesoporos y macroporos (Kumar et al., 2019). Sin embargo, en este caso, las

muestras no presentan porosidad y la histéresis se atribuye a espacios intergranulares dado que la histéresis se encuentra en un rango elevado de presiones relativas.

Este resultado coincide con la investigación realizada por Picasso, Vega, Uzuriaga y Ruiz (2012) sobre magnetita sintetizada por otros métodos como sol-gel y precipitación. En su investigación, se indica que las magnetitas exhiben perfiles de isothermas tipo IV, clasificados según la IUPAC, y presentan histéresis, lo que implica la presencia de mesoporos que en este caso se atribuye al espacio intergranular.

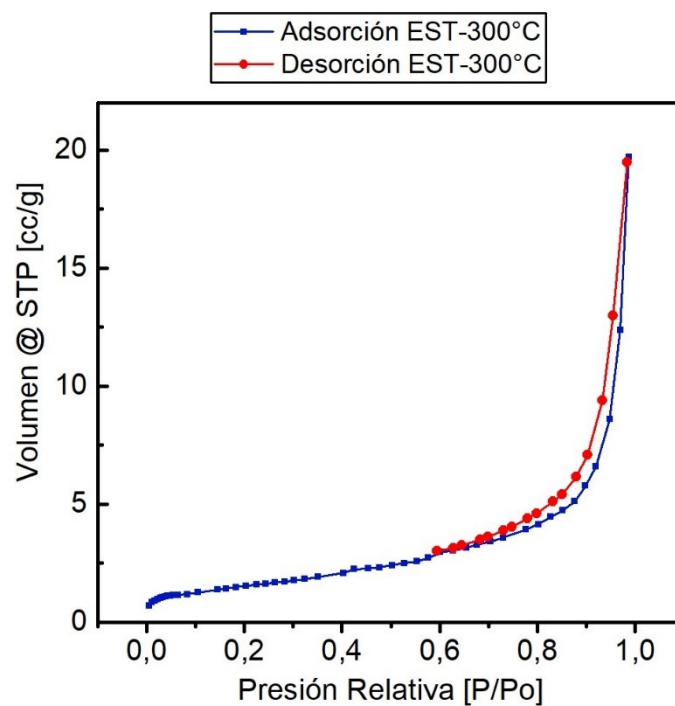


Figura 3.6. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de la muestra sintetizada a 300 °C con relación estequiométrica (EST-300°C).

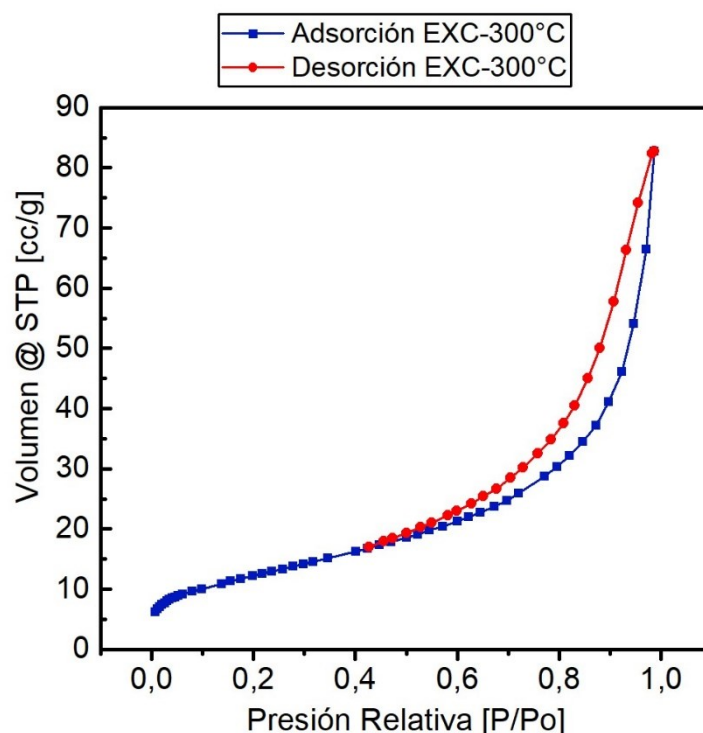


Figura 3.7. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de la muestra sintetizada a 300 °C con exceso de resina (EXC-300 °C).

Las áreas de superficie específica (SSA) se determinaron mediante la aplicación del modelo BET (Brunauer–Emmett–Teller) a las isotermas de adsorción de N₂. La muestra EST 300°C alcanzó una SSA baja de 5 m²/g, mientras que la muestra sintetizada con exceso de combustible (EXC 300°C) exhibió un valor de SSA mucho mayor, alcanzando 43 m²/g. Esta diferencia podría atribuirse a la influencia de la relación precursor:combustible en la síntesis de las muestras: probablemente la síntesis de la muestra EST 300°C liberó una mayor cantidad de energía durante la combustión, lo que favoreció el crecimiento de los cristales dando lugar a partículas más grandes, lo cual explica el valor bajo de SSA (5 m²/g). Por el contrario, la síntesis de la muestra EXC 300°C liberó una menor cantidad de energía, lo que resultó en partículas más pequeñas pero aglomeradas dando lugar a un mayor valor de SSA (43 m²/g).

Los valores de SSA determinados en este estudio son cercanos a los valores de SSA reportados en el estudio de Picasso, Vega, Uzuriaga y Ruiz (2012), quienes sintetizaron magnetita por los métodos sol-gel y precipitación.

3.1.3 Influencia de una atmósfera de N₂ en la síntesis de magnetita por el método de combustión en solución

Según Cabrera (2017), la magnetita es altamente inestable y tiende a oxidarse en contacto con el aire y es más susceptible cuanto más pequeñas son las partículas. Con el fin de contrarrestar este efecto, se ha optado por emplear una atmósfera de N_2 durante el proceso de síntesis, con el objetivo de crear un entorno inerte que proteja la magnetita de la oxidación. En este contexto, la síntesis se llevó a cabo a $300\text{ }^\circ\text{C}$, dado que temperaturas altas favorecen la oxidación de la magnetita.

La muestra sintetizada en el ambiente inerte (EST- N_2 $300\text{ }^\circ\text{C}$) mostró, según los resultados del análisis por DRX, la presencia de magnetita en un 17%, maghemita en un 49% y hematita en un 34%. Es importante destacar que este fue el único caso en el que se detectó magnetita, lo cual se atribuyó a la atmósfera inerte. La presencia constante de nitrógeno actuó como una barrera, de modo que impidió el contacto con el oxígeno del aire y, por consiguiente, evitó parcialmente la oxidación de la magnetita a maghemita y hematita (Escobaro et al., 2019).

En la Figura 3.8 se presenta el difractograma de la muestra sintetizada en una atmósfera de N_2 a $300\text{ }^\circ\text{C}$, en el cual se presentan picos característicos de magnetita (Fe_3O_4), maghemita ($\gamma\text{-}Fe_2O_3$) y hematita ($\alpha\text{-}Fe_2O_3$).

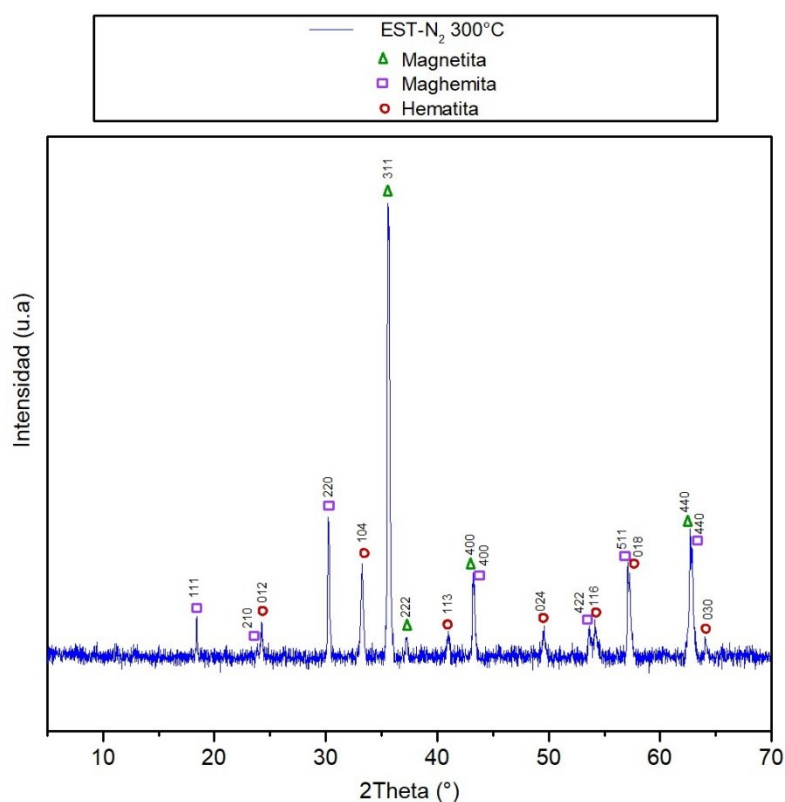


Figura 3.8. Difractograma de la muestra EST- N_2 300 sintetizada en un horno tubular bajo atmósfera de nitrógeno con relación estequiométrica precursor-combustible a $300\text{ }^\circ\text{C}$.

La identificación de las fases Fe_3O_4 y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en la muestra EST- N_2 300°C es compleja debido a que ambas son espinelas inversas, y por lo tanto comparten el mismo conjunto de planos (hkl) y la posición de los picos para ambas fases varía marginalmente. Tanto la magnetita como la maghemita tienen sitios tetraédricos y octaédricos en su estructura de espinela. En la magnetita, una mezcla de cationes Fe^{2+} y Fe^{3+} están distribuidos en los sitios tetraédricos y octaédricos, mientras que la maghemita está compuesta únicamente por cationes Fe^{3+} .

Según Kim et al. (2012), en los perfiles de difracción de rayos X se ha observado que la maghemita muestra picos adicionales a $23,77^\circ$ (210) y $26,10^\circ$ (211), los cuales se utilizan para distinguirla de la fase magnetita. Es importante recalcar que la resolución de los picos depende del tamaño de los cristales y la deformación de la red. Estos factores inciden en el ensanchamiento y el desplazamiento de los picos, conforme lo establece la ley de Scherrer y el efecto de Stokes (Aguilar, Guzman y Iglesias, 2013; Yadav et al., 2020).

En la Figura 3.9 se muestra la micrografía TEM de la muestra EST- N_2 300°C, en la cual se puede observar que su tamaño de partícula es menor a 100 nm lo cual podría favorecer una oxidación rápida a maghemita; sin embargo, la atmósfera de nitrógeno evita parcialmente esta oxidación. No se observó una variación significativa en las dimensiones de las nanopartículas de las muestras EST 300°C y EST- N_2 300°C.

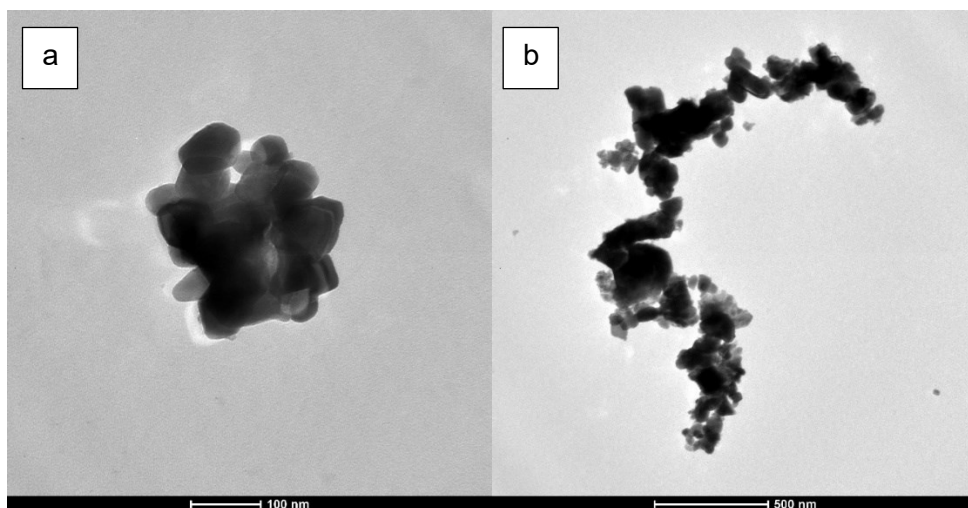


Figura 3.9. Imágenes TEM de la muestra sintetizada a 300 °C con relación precursor:combustible estequiométrica en un horno tubular con flujo de N_2 (EST- N_2 300°C) a diferentes aumentos (a y b).

3.2 Conclusiones

La temperatura de síntesis del método SCS demostró ser una variable significativamente influyente sobre la composición y propiedades de las muestras obtenidas. La exposición a altas temperaturas durante el proceso de síntesis, así como la presencia de aire, promovió la oxidación de magnetita a maghemita y hematita. En efecto, a 300°C, la muestra sintetizada con una relación precursor:combustible estequiométrica mostró un menor contenido de hematita (60%) en comparación con la muestra sintetizada a 500°C, que reveló un contenido mayor de hematita (94%).

La relación molar entre el precursor (nitrato de hierro III) y el combustible (relina) también fue una variable influyente aunque su efecto puede apreciarse solamente a temperaturas de síntesis bajas. A 300 °C, la muestra sintetizada con relación precursor:combustible estequiométrica alcanzó un menor contenido de maghemita (40%) en comparación con el contenido de maghemita en la muestra sintetizada con un exceso del 50% de relina (47%), demostrando que el exceso de combustible genera condiciones reductoras durante la síntesis.

El método SCS permite sintetizar materiales con partículas de tamaño nanométrico. La microscopía electrónica de transmisión (TEM) reveló que los tamaños de partícula de las muestras sintetizadas son inferiores a 100 nm. La relación molar entre el precursor y la relina afectaron la distribución de tamaño de las partículas. La síntesis SCS empleando relación estequiométrica produce materiales con partículas de mayor tamaño al contrario de la síntesis con exceso de combustible, la cual produce materiales de partículas nanométricas, pero mayoritariamente aglomeradas. Las propiedades texturales de las muestras evaluadas por fisorción de nitrógeno, también demostraron que la relación precursor:combustible afecta el área superficial específica (SSA) de las muestras. La muestra con mayor tamaño de partícula alcanzó un valor bajo de SSA, mientras que las partículas más pequeñas alcanzaron un mayor valor de SSA.

La utilización de una atmósfera inerte, como la atmósfera de nitrógeno, demostró ser efectiva para preservar la fase magnetita en las muestras, dado que la presencia de nitrógeno crea un ambiente libre de oxígeno, evitando la formación de fases de óxido de hierro no deseadas como la hematita incluso a tamaños de partículas nanométrico.

3.3 Recomendaciones

Se sugiere explorar otras condiciones de síntesis, como temperaturas más bajas entre 200 y 250 °C, con un tiempo de reacción reducido a 30 minutos y un aumento en la relación del exceso de combustible. Estas modificaciones podrían optimizar la formación de magnetita

y reducir la aparición de fases de óxido de hierro no deseadas, mejorando así la pureza y la eficiencia del proceso.

Se sugiere realizar un análisis exhaustivo de la capacidad reductiva del DES utilizado como combustible. Este análisis podría incluir la realización de experimentos adicionales con un exceso de combustible, especialmente en el horno tubular con flujo de N_2 , para evaluar su efecto en la formación de magnetita y otras fases de óxido de hierro.

Se recomienda investigar el efecto de otros precursores en el proceso de síntesis para mejorar las propiedades de las nanopartículas de magnetita obtenidas. Entre estos precursores alternativos se encuentra el cloruro de hierro (II).

Se recomienda trabajar en atmósferas controladas en el horno tubular, utilizando flujos de N_2 u otras mezclas de gases inertes para crear ambientes libres de oxígeno. Esto ayudaría a evitar la oxidación de las muestras durante el proceso de síntesis y caracterización, garantizando la formación deseada de fases de óxido de hierro.

Dado que las fases de magnetita y maghemita del óxido de hierro son difíciles de diferenciar basándose únicamente en la técnica DRX, se propone emplear la espectroscopía FTIR (Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier) y la espectroscopía Raman para caracterizar las muestras sintetizadas. Estas técnicas podrían proporcionar información detallada sobre la estructura molecular y las vibraciones de los enlaces químicos en las muestras, lo que facilitaría la distinción entre las fases de magnetita y maghemita, especialmente en casos donde no se puede confirmar la formación de una fase particular a partir de los datos de DRX.

Se propone realizar análisis termogravimétricos (TGA-DSC) de los precursores, combustible y de las muestras sintetizadas a diferentes temperaturas. Este enfoque permitiría obtener información adicional sobre los cambios de masa asociados con la descomposición térmica de las muestras en distintas condiciones de síntesis. Estos análisis contribuirían a una mejor comprensión de la composición de las muestras y podrían ayudar a optimizar el proceso de síntesis para obtener nanopartículas de magnetita de alta pureza.

4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abbott, A., Capper, G., Davies, D., Rasheed, R. y Tambyrajah, V. (2003). Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *The Royal Society of Chemistry*, 1, 70-71. <https://doi.org/10.1039/b210714g>

Aguilar, C., Guzman, D. y Iglesias, C. (2013). Análisis de perfiles de difracción de rayos X de dos materiales metálicos. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*,

33(1), 15-32. Recuperado de https://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0255-69522013000100003

Al-bassam, A. (2018). *Mineral processing using deep eutectic solvents*. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.09.026>

Alonso, D., Baeza, A., Chinchilla, R., Gómez, C., Guillena, G., Marset, X., ... Saavedra, B. (2018). Mezclas eutécticas como alternativa sostenible a los disolventes convencionales en Química Orgánica. *Anales de Química*, 114(2), 79-87. Recuperado de https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/76541/1/2018_Alonso_etal_AnQuim.pdf

Aquini, E., Prieto, F., Galán, C., Gonzales, C., Barrado, E. y Medina, J. (2011). Síntesis y caracterización de ferritas de Cd, Pb y Mn vía hidroquímica. *Dyna*, 78(167), 78-86. Recuperado de <http://www.scielo.org.co/pdf/dyna/v78n167/a09v78n167.pdf>

Aquino, E., Prieto, F., Galán, C. A., González, C. A., Barrado, E. y Medina, J. (2011). Síntesis y caracterización de ferritas de Cd, Pb y Mn vía hidroquímica. *Dyna*, 78, 78-86. Recuperado de <http://www.scielo.org.co/pdf/dyna/v78n167/a09v78n167.pdf>

Aragón, C. (2022). *Evaluación de la aplicación de disolventes eutécticos profundos basados en cloruro de colina para la lixiviación de metales (cu, pb, fe y zn) provenientes de un concentrado polimetálico*. ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL. Recuperado a partir de <https://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/23504/1/CD12904.pdf>

Azmi, S., Foroutan, M. y Frackowiak, E. (2022). Environmental Science Reline deep eutectic solvent as a green electrolyte for electrochemical energy storage applications †. *Energy and Environmental Science*, 15, 1156-1171. <https://doi.org/10.1039/d1ee02920g>

Barbosa, F. (2013). *Estudo da Influência dos Parâmetros de Síntese na Preparação de Nanopartículas de Óxidos Magnéticos de Ferro por Rota Solvotérmica*. Universidade Federal de São Carlos. Recuperado a partir de <https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/6576/5691.pdf?sequence=1>

Bautizta, M. (2015). *Obtención de ferritas a partir de desechos sólidos provenientes de los proceso de extracción de oro*. Escuela Politécnica Nacional. Recuperado a partir de <https://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/10390/3/CD-6181.pdf>

Bhateria, R. y Singh, R. (2019). A review on nanotechnological application of magnetic iron oxides for heavy metal removal. *Journal of Water Process Engineering*, 31(April),

100845. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100845>

- Cabrera, J. (2017). *Síntesis de nanopartículas de Fe₃O₄ (magnetita) y su recubrimiento usando carbonización de glucosa mediante un proceso solvotérmico*. Instituto potosino de investigación científica y tecnológica. Recuperado a partir de <https://ipicyt.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1010/1611/1/TMIPICYTC3S52017.pdf>
- Chernyshova, I., Hochella, J. y Madden, A. (2007). Size-dependent structural transformations of hematite nanoparticles. 1. Phase transitionw. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9, 1736-1750. <https://doi.org/10.1039/b618790k>
- Cornell, R. y Schwertmann, U. (2003). Transformations. En *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurences and Uses* (pp. 365-407). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/3527602097.ch14>
- Corredor, J. y Echeverría, F. (2007). Nanoparticled iron oxides synthesis. *Scientia et technica*, (36), 993-998. <https://doi.org/https://doi.org/10.1039/c3ra45457f>
- Dar, M. I. y Shivashankar, S. A. (2014). Single crystalline magnetite, maghemite, and hematite nanoparticles with rich coercivity. *RSC Advances*, 4105-4113. <https://doi.org/10.1039/c3ra45457f>
- Denardin, J. C. y Sapkota, B. (2019). Synthesis of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) by combustion with different concentrations of glycine, 2-7. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/659/1/012079>
- Diosa, J., Vargas, M. y Mosquera, E. (2019). Data in brief Data on study of hematite nanoparticles obtained from Iron (III) oxide by the Pechini method. *Data in brief*, (June), 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2019.104183>
- Dutta, S. K., Akhter, M., Ahmed, J., Amin, K. y Kumar, P. (2022). Synthesis and Catalytic Activity of Spinel Ferrites : A Brief Review, 12(4), 4399-4416. <https://doi.org/https://doi.org/10.33263/BRIAC124.43994416> Synthesis
- Escobaro, A. ., Pizzioa, L. . y Romanelli, G. . (2019). Catalizadores magnéticos basados en Óxidos de Hierro : Síntesis , Propiedades y Aplicaciones. *Ciencia en Desarrollo*, 10(1), 79-101. <https://doi.org/10.19053/01217488.v10.n1.2019.88111>
- Frison, R., Cernuto, G., Cervellino, A., Zaharko, O., Colonna, G. M., Guagliardi, A. y Masciocchi, N. (2013). Magnetite – Maghemite Nanoparticles in the 5 – 15 nm Range : Correlating the Core – Shell Composition and the Surface Structure to the Magnetic

- Properties . A Total Scattering Study . *Chemistry of Materials*, 25(23), 4820–4827.
<https://doi.org/10.1021/cm403360f>
- Garzón, V. y Carriazo, J. (2022). Óxidos de hierro como catalizadores de procesos tipo Fenton con potencial aplicación en tecnologías de remoción de contaminantes Iron Oxides as Catalysts of Fenton-Type Processes with Potential Application in Pollutant Removal Technologies. *TecnoLógicas*, 25(55), 1-36.
<https://doi.org/10.22430/22565337.2393>
- Gloag, L., Mehdipour, M., Chen, D., Tilley, R. D. y Gooding, J. J. (2019). Advances in the Application of Magnetic Nanoparticles for Sensing, 1904385, 1-26.
<https://doi.org/10.1002/adma.201904385>
- Gonzales, L. (2017). *Síntesis y caracterización de un material cerámico compuesto por óxido de magnesio y magnetita*. Universidad Nacional de Colombia. Recuperado a partir de <https://repositorio.unal.edu.co/bitstream/handle/unal/62266/79871152.2017.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- González, Y. (2016). Ensamblado de nanopartículas de magnetita a sólidos porosos por interacción con ferrofluidos para el desarrollo de materiales multifuncionales, (Icmm), 195. Recuperado de http://digital.csic.es/bitstream/10261/129943/1/ensamblado_nanoparticulas_tesis_Yo_rexis.pdf
- Gregorio, K., Rivera, J., Saade, H., López, R., Martínez, J. y Iliina, A. (2018). Las nanopartículas magnéticas y sus múltiples aplicaciones. *Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Químicas, México*, 397-411. Recuperado de [https://ciqa.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1025/494/1/Las nanopartículas magnéticas y sus múltiples aplicaciones.pdf%0Ahttp://ciqa.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1025/494](https://ciqa.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1025/494/1/Las_nanoparticulas_magnéticas_y_sus_múltiples_aplicaciones.pdf%0Ahttp://ciqa.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1025/494)
- Gyulasaryan, H., Kuzanyan, A. y Manukyan, A. (2023). Combustion Synthesis of Magnetic Nanomaterials for Biomedical Applications, 13. Recuperado de [https://doi.org/10.18321/cpc21\(3\)147-157](https://doi.org/10.18321/cpc21(3)147-157)
- Houbi, A., Aldashevich, Z. A., Atassi, Y., Telmanovna, Z. B., Saule, M. y Kubanych, K. (2021). Microwave absorbing properties of ferrites and their composites : A review. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 529(February), 167839.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.167839>

- Ianos, R., Taculescu, A., Pacurariu, C. y Lazau, I. (2012). Solution Combustion Synthesis and Characterization of Magnetite, Fe_3O_4 , Nanopowders, 5(30374), 1-5. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05159.x>
- Jubb, A. M. y Allen, H. C. (2010). Vibrational Spectroscopic Characterization of Hematite, Maghemite, and Magnetite Thin Films Produced by Vapor Deposition, 2(10). <https://doi.org/10.1021/am1004943>
- Kaidar, B., Lesbayev, A., Imash, A., Baskanbayeva, D., Akalim, D., Keneshbekova, A., ... Smagulova, G. (2023). Magnetite nanoparticles obtained by solution combustion synthesis, 21, 147-157. Recuperado de [https://doi.org/10.18321/cpc21\(3\)147-157](https://doi.org/10.18321/cpc21(3)147-157)
- Ketteler, G., Weiss, W. y Ranke, W. (2001). Bulk and surface phases of iron oxides in oxygen and water atmosphere at low pressure, 3, 1114-1122. Recuperado de https://pure.mpg.de/rest/items/item_741406/component/file_860784/content
- Kim, W., Suh, C., Cho, S., Roh, K., Kwon, H., Song, K. y Shon, I. (2012). A new method for the identification and quantification of magnetite – maghemite mixture using conventional X-ray diffraction technique. *Talanta*, 94, 348-352. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.03.001>
- Kumar, V., Gadipelli, S., Wood, B., Ramisetty, K. K., Stewart, A., Howard, C., ... Rodriguez, F. (2019). Characterization of adsorption site energies and heterogeneous surfaces of porous materials. *Materials Chemistry*. <https://doi.org/10.1039/C9TA00287A>
- Langford, J., Loue, D. y Scardi, P. (2000). Effect of a crystallite size distribution on X-ray diffraction line profiles and whole-powder-pattern fitting. *Journal of Applied Crystallography*, 33, 964-974. <https://doi.org/10.1107/S002188980000460X>
- Leal, A. (2021). *Disolventes biobasados derivados de glicerol: Síntesis, propiedades y aplicaciones / Alejandro Leal Duaso*. Universidad Zaragoza. Recuperado a partir de <https://zaguan.unizar.es/record/107354/files/TESIS-2021-254.pdf?version=1>
- Lopez, H. (2018). Espectroscopia Mössbauer Characterization of Magnetite Obtained By Hematite Reduction Using the Mössbauer Spectroscopy Technique. Recuperado de https://cici.unillanos.edu.co/media2018/memorias/CICI_2018_paper_26.pdf
- Lopez, P., Brennecke, J. y Gonzalez, M. (2016). Excess Molar Enthalpies of Deep Eutectic Solvents (DESs) Composed of Quaternary Ammonium Salts and Glycerol or Ethylene Glycol. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 61(12), 4245–4251. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00608>

- Marcus, Y. (2019). *Deep Eutectic Solvents. Deep Eutectic Solvents.*
<https://doi.org/10.1007/978-3-030-00608-2>
- Minuesa, S., Badosa, J. R. y López, R. Y. (2010). Síntesis de nanopartículas de ferritas tipo MFe_2O_4 (M= Fe, Co, Cu) para su aplicación en superconductores. *Ddd.Uab.Cat*, 4.
 Recuperado de http://ddd.uab.cat/pub/trerecpro/2010/hdl_2072_199913/TR_EduardoSolanoMinuesa.pdf
- Mualliful, M., Nurdini, N., Maryanti, E. y Setiawan, P. (2021). X-ray Diffraction Peak Profile Analysis for Determination of Microstructural Properties of Hematite (Fe_2O_3). *Journal of Research and Development on Nanotechnology*, (10), 11-17.
<https://doi.org/10.5614/jrdn.2021.1.1.16667>
- Noval, V. E., Ochoa Puentes, C. y Carriazo, J. G. (2015). Magnetita (Fe_3O_4): Una estructura inorgánica con múltiples aplicaciones en catálisis heterogénea. *Revista Colombiana de Química*, 44(3), 18-23. Recuperado de <http://www.scielo.org.co/pdf/rcq/v46n1/0120-2804-rcq-46-01-00042.pdf>
- Picasso, G., Vega, J., Uzuriaga, R. y Ruiz, G. P. (2012). Preparación de nanopartículas de magnetita por los métodos sol-gel y precipitación: estudio de la synthesis of nanoparticles of magnetite by sol-gel and precipitation methods: study of chemical composition and structure. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 78(3), 170-182.
 Recuperado de http://www.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1810-634X2012000300003
- Prieto, F., García, G., Gordillo, A., Méndez, A., Bolarín, A. y Sánchez, F. (2007). Síntesis y caracterización de ferritas de manganeso por vía hidroquímica. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 27(2), 95-105. Recuperado de https://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0255-69522007000200004
- Prieto, F., Rivera, E., Méndez, M. y Gordillo, A. (2009). Caracterización de ferritas de níquel obtenidas mediante mecanosíntesis. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 28(2), 111-120. Recuperado de https://www.uaeh.edu.mx/investigacion/icbi/LI_ImpTecTox/fco_prieto/ferrini.pdf
- Reguera, I. (2011). Obtencion y caracterizacion de ferritas base ni a partir de pilas secundarias ni/hm gastadas mediante precipitacion y calcinacion. Recuperado de [https://repositoriodigital.ipn.mx/bitstream/123456789/13779/1/OBTENCION Y CARACTERIZACION DE FERRITAS BASE Ni A PARTIR DE PILAS SECUNDARIAS](https://repositoriodigital.ipn.mx/bitstream/123456789/13779/1/OBTENCION_Y_CARACTERIZACION_DE_FERRITAS_BASE_Ni_A_PARTIR_DE_PILAS_SECUNDARIAS)

NiHM GASTADAS MEDIANTE PRECIPITACION Y CALCINACION..pdf

- Reyes, P., Cortés, D., Escobedo, J., Almanza, J., Sánchez, J., León, L., ... Hurtado, G. (2018). Síntesis y estudio de propiedades estructurales y magnéticas de ferritas $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x=0-0,9$). *REVISTAMATERIA*, 23(2), 0-4. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620180002.0458>
- Rosales, G., García, M., Rosales, B., Reyes, C. y Ramos, G. (2021). Formación de maghemita a partir de magnetita obtenida por coprecipitación química. *Revista Iberoamericana de Ciencias*. Recuperado de <http://www.reibci.org/publicados/2021/abr/4200104.pdf>
- Sçıldner, A., Zach, J., Iwanow, M., Gärtner, T. y Schlosser, M. (2016). Preparation of Magnesium, Cobalt and Nickel Ferrite Nanoparticles from Metal Oxides using Deep Eutectic Solvents. *ChemPubSoc Europe*, 22, 1-7. <https://doi.org/10.1002/chem.201602821>
- Soshnikova, Y., Omelchenko, A., Shekhter, A. y Sobol, E. (2016). *Magnetite nanoparticles for diagnostics and laser repair of cartilage. Nanobiomaterials in Hard Tissue Engineering: Applications of Nanobiomaterials*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-42862-0.00015-8>
- Souza, T., De Santana, F., Vinhas, G. y Asfora, L. (2023). Synthesis of Iron Oxides and Influence on Final Sizes and Distribution in Bacterial Cellulose Applications. <https://doi.org/10.20944/preprints202307>
- Stojanovic, B. D., Dzunuzovic, A. S. y Ilic, N. I. (2018). *Review of methods for the preparation of magnetic metal oxides. Magnetic, Ferroelectric, and Multiferroic Metal Oxides*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811180-2.00017-7>
- Sudheesh, V. D., Thomas, N., Roona, N., Choudhary, H., Sahoo, B., Lakshmi, N. y Sebastian, V. (2018). Synthesis of nanocrystalline spinel ferrite (MFe_2O_4 , $M = Zn$ and Mg) by solution combustion method: Influence of fuel to oxidizer ratio. *Journal of Alloys and Compounds*, 742, 577-586. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.266>
- Sun, X., Sun, K. y Liang, Y. (2015). Hydrothermal synthesis of magnetite : investigation of influence of aging time and mechanism, 10(16), 99-104. <https://doi.org/10.1049/mnl.2014.0344>
- Valenzuela, H. M., Vázquez, P. G., Zazueta, D. E., López, J. y Rojas, J. A. (2023). Síntesis verde de nanopartículas de magnetita Green synthesis of magnetite nanoparticles (

- NPs-Fe₃O₄): factors and limitations, 16(30).
<https://doi.org/https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2023.30.69744>
- Varma, A., Mukasyan, A. S., Rogachev, A. S. y Manukyan, K. V. (2016). Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials. *Chemical Reviews*, 116(23), 14493-14586. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279>
- Vedrtnam, A., Kalauni, K., Dubey, S. y Kumar, A. (2020). A comprehensive study on structure, properties, synthesis and characterization of ferrites. *AIMS Materials Science*, 7(6), 800-835. <https://doi.org/10.3934/matricsci.2020.6.800>
- Wang, X., Qin, M., Fang, F., Jia, B., Wu, H., Qu, X. y Volinsky, A. (2017). Effect of glycine on one-step solution combustion synthesis of magnetite nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 719, 288-295. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.187>
- Wrzesińska, A., Khort, A., Witkowski, M., Szczytko, J., Ryl, J., Gurgul, J., ... Wypych-Puszkarcz, A. (2021). Structural, electrical, and magnetic study of La-, Eu-, and Er-doped bismuth ferrite nanomaterials obtained by solution combustion synthesis. *Scientific Reports*, 11(1), 1-12. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-01983-z>
- Yadav, B. Sen, Singh, R., Vishwakarma, A. y Kumar, N. (2020). Facile Synthesis of Substantially Magnetic Hollow Nanospheres of Maghemite (γ -Fe₂O₃) Originated from Magnetite (Fe₃O₄) via Solvothermal Method. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. <https://doi.org/10.1007/s10948-020-05481-7>
- Zhou, X., Li, F., Li, C., Li, Y., Jiang, D., Zhang, T., ... Jing, Y. (2023). Effect of deep eutectic solvent pretreatment on biohydrogen production from corncob: pretreatment temperature and duration. *Bioengineered*, 14(1), 2252218. <https://doi.org/10.1080/21655979.2023.2252218>

5 ANEXOS

ANEXO I. CONDICIONES DE SINTESIS DE LAS MUESTRAS ANALIZADAS

Tabla AI.1. Masas calculadas y efectivas de los reactivos empleados para la síntesis de las muestras obtenidas en este estudio

Código	CALCULADO		MASA EFECTIVA		PRODUCTO	RELINA UTILIZADA	
	Nitrato (g)	Relina (g)	Nitrato (g)	Relina (g)	Muestra (g)	Urea (g)	Cloruro de colina (g)
EST 300°C	12,0176	2,6679	12,0178	2,6680	1,9548	6,459	7,5074
EXC 300°C	12,0176	4,0019	12,0174	4,0018	1,4513	6,459	7,5074
EST 400°C	12,0176	2,6679	12,0175	2,6678	1,9526	6,459	7,5074
EXC 400°C	12,0176	4,0019	12,0176	4,0018	1,4464	6,6636	7,903
EST 500°C	12,0176	2,6679	12,0177	2,6678	1,9462	6,6636	7,903
EXC 500°C	12,0176	4,0019	12,0174	4,0020	1,4347	6,6636	7,903
EST-N2 300°C	1,3353	0,2964	1,3353	0,2966	0,2086	2,9833	3,5384

ANEXO II. RESULTADOS DE ANALISIS DRX



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL
DEPARTAMENTO DE METALURGIA EXTRACTIVA



Resultados Análisis de Difracción de Rayos X

Solicitante : Srta. Viviana Angos
 No. Referencia : RM - 10640
 Fecha : 30 - 11 - 2023
 Muestras recibidas : Tres muestras sólidas denominadas:
 Muestra 1 : VA1 (Código registrado según cliente).
 Muestra 1 : VA2 (Código registrado según cliente).
 Muestra 1 : VA3 (Código registrado según cliente).

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

Mineral	Fórmula	Muestra 1 Contenido (%)	Muestra 2 Contenido (%)	Muestra 3 Contenido (%)
Maghemita	Fe ₂ O ₃	49	34	22
Hematita	Fe ₂ O ₃	34	66	78
Magnetita	Fe ₃ O ₄	17	--	--

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



Ing. Diana Endara PhD.
Jefa de Departamento



MSc. Evelyn Criollo
Jefa de Laboratorio

Figura AII.1. Resultados del análisis DRX de maghemita, magnetita y hematita obtenida a partir de SCS a 300°C, 400°C y 500°C con relación estequiométrica y en exceso.



**ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL
DEPARTAMENTO DE METALURGIA EXTRACTIVA**



Resultados Análisis de Difracción de Rayos X

Solicitante : Srta. Viviana Angos.
 No. Referencia : RM - 10640
 Fecha : 21 - 12 - 2023
 Muestras recibidas : Siete muestras sólidas denominadas:
 Muestra 1 : VA4 (Código registrado según cliente).
 Muestra 2 : VA5 (Código registrado según cliente).
 Muestra 3 : VA6 (Código registrado según cliente).
 Muestra 4 : VA7 (Código registrado según cliente).
 Muestra 5 : VA8 (Código registrado según cliente).
 Muestra 6 : VA9 (Código registrado según cliente).
 Muestra 7 : VA10 (Código registrado según cliente).

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

Mineral	Fórmula	Muestra 1 Contenido (%)	Muestra 2 Contenido (%)	Muestra 3 Contenido (%)
Hematita	Fe ₂ O ₃	99-100	60	53
Maghemita	Fe ₂ O ₃	--	40	47

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

Mineral	Fórmula	Muestra 4 Contenido (%)	Muestra 5 Contenido (%)	Muestra 6 Contenido (%)	Muestra 7 Contenido (%)
Hematita	Fe ₂ O ₃	86	86	94	99-100
Maghemita	Fe ₂ O ₃	14	14	6	--

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



Ing. Diana Endara PhD.
Jefa de Departamento



MSc. Evelyn Criollo
Jefa de Laboratorio

Figura AII.2. Resultados del análisis DRX de maghemita y hematita obtenida a partir de SCS a 300°C, 400°C y 500°C con relación estequiométrica y en exceso.

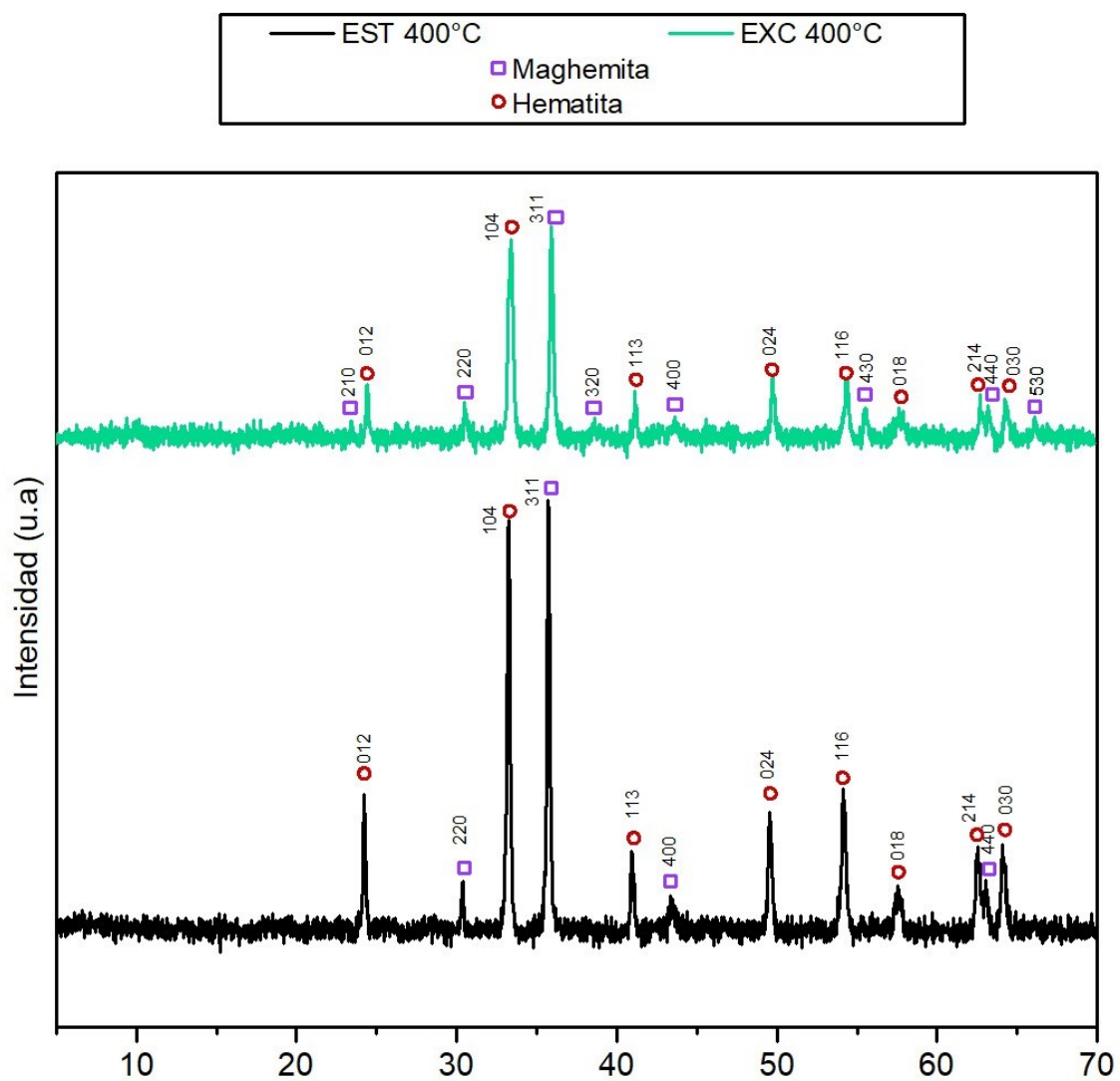


Figura AII.3. Difractogramas de las muestras sintetizadas a 400°C con relación estequiometria (EST 400°C) y con 50% de exceso de relina (EXC 400°C)

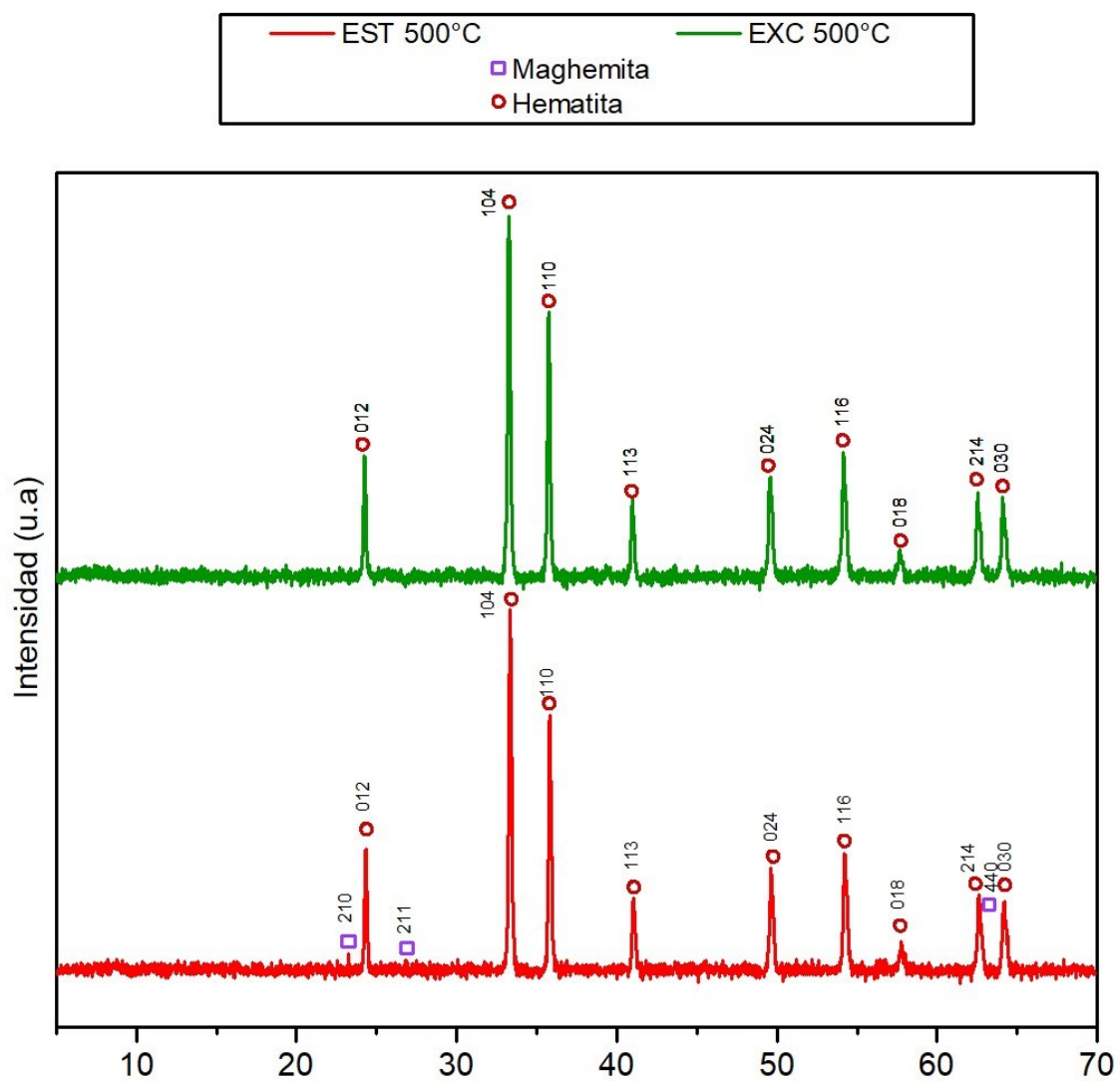


Figura AII.4. Difractogramas de las muestras sintetizadas a 500 °C con relación estequiometria (EST 500°C) y con 50% de exceso de relina (EXC 500°C)

ANEXO III. RESULTADOS DEL ANILISIS BET

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



Analysis			Report	
Operator:	quantachrome	Date:2024/02/07	Operator:	quantachrome
Sample ID:	RM-10640	Filename:	VAB11 Viviana Angos (rep).qps	Date:2024/02/08
Sample Desc:	oxido de hierro	Comment:		
Sample weight:	0.2983 g	Sample Volume:	0.08748 cc	
Outgas Time:	18.0 hrs	OutgasTemp:	250.0 C	
Analysis gas:	Nitrogen	Bath Temp:	77.3 K	
Press. Tolerance:	0.100/0.100 (ads/des)	Equil time:	60/60 sec (ads/des)	Equil timeout:
Analysis Time:	213.3 min	End of run:	2024/02/07 21:57:17	Instrument:
Cell ID:	1			Nova Station B

Multi-Point BET

Data Reduction Parameters Data

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

Multi-Point BET Data

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)] [1/g]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)] [1/g]
2.04086e-01	1.5349	1.3366e+02	3.01936e-01	1.7666	1.9590e+02
2.25805e-01	1.5910	1.4668e+02	3.22993e-01	1.8233	2.0936e+02
2.43374e-01	1.6355	1.5736e+02	3.50964e-01	1.9095	2.2658e+02
2.63116e-01	1.6748	1.7058e+02	4.02913e-01	2.0742	2.6030e+02
2.82390e-01	1.7222	1.8282e+02			

BET summary

Slope = 639.773 1/g
Intercept = 2.378e+00 1/g
Correlation coefficient, r = 0.999943
C constant = 270.070
Surface Area = 5.423 m²/g

Figura AIII.1. Resultados del análisis BET de maghemita y hematita obtenida a partir de SCS a 300°C con relación estequiométrica.



Analysis		Report	
Operator:	quantachrome	Operator:	quantachrome
Sample ID:	RM-10640	Filename:	VAB12 Viviana Angos.qps
Sample Desc:	oxidos de hierro	Comment:	
Sample weight:	0.1862 g	Sample Volume:	0.0546 cc
Outgas Time:	18.0 hrs	OutgasTemp:	250.0 C
Analysis gas:	Nitrogen	Bath Temp:	77.3 K
Press. Tolerance:	0.100/0.100 (ads/des)	Equil time:	60/60 sec (ads/des)
Analysis Time:	336.3 min	End of run:	2024/01/31 17:06:16
Cell ID:	3	Equil timeout:	240/240 sec (ads/des)
		Instrument:	Nova Station B

Multi-Point BET

Data Reduction Parameters Data

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

Multi-Point BET Data

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)] [1/g]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)] [1/g]
1.98436e-01	12.2097	1.6223e+01	2.97930e-01	14.1443	2.4005e+01
2.16716e-01	12.5671	1.7615e+01	3.17066e-01	14.5138	2.5594e+01
2.36250e-01	12.9360	1.9132e+01	3.46070e-01	15.1085	2.8026e+01
2.58037e-01	13.3584	2.0830e+01	4.01514e-01	16.2832	3.2965e+01
2.78193e-01	13.7501	2.2427e+01			

BET summary

Slope = 81.973 1/g
 Intercept = -2.479e-01 1/g
 Correlation coefficient, r = 0.999508
 C constant = -329.723
 Surface Area = 42.612 m²/g

Figura AIII.2. Resultados del análisis BET de de maghemita y hematita a partir de SCS a 300°C con exceso de combustible (relina)