

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
AGROINDUSTRIA**

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

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

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

KARLA LISBETH CORDERO JIMÉNEZ

karla.cordero@epn.edu.ec

DIRECTOR: DIANA ENDARA DRANICHNIKOVA

diana.endara@epn.edu.ec

DMQ, febrero 2024

CERTIFICACIONES

Yo, KARLA LISBETH CORDERO JIMÉNEZ 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.

KARLA LISBETH CORDERO JIMÉNEZ

Certifico que el presente trabajo de integración curricular fue desarrollado por KARLA LISBETH CORDERO JIMÉNEZ, bajo mi supervisión.

DIANA ENDARA DRANICHNIKOVA
DIRECTOR

DECLARACIÓN DE AUTORÍA

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

KARLA LISBETH CORDERO JIMÉNEZ

DIANA ENDARA DRANICHNIKOVA

DEDICATORIA

A mi madre, cuyo amor incondicional, apoyo constante y su inquebrantable fe, me inspiran a seguir adelante, ser una mejor persona y a dedicarle todos mis logros y aspiraciones.

AGRADECIMIENTO

Agradezco a Dios, por darme las fuerzas para seguir adelante y enfrentar todos los obstáculos que he encontrado en el camino.

A mi madre Lorena Cordero por ser mi fuerza motora, guía, compañera y amiga, la persona que siempre vela por mis sueños y bienestar. Todo lo que hago es por ti, y cada logro conseguido es un poco de retribución al amor infinito que me das.

A Blanca, Servio, Janeth, Carlos, Zairita, Eliana, mi familia por sus palabras de apoyo.

A mi tutora Diana Endara, por su guía y apoyo durante el desarrollo de este proyecto. Al Departamento de Metalurgia Extractiva por permitirme usar sus instalaciones y su amabilidad.

A Ayleen Villacrés, por su paciencia, por siempre solventar todas mis dudas y estar pendiente de los avances de este trabajo.

A mi mejor amigo David Espinoza, por siempre sacarme una sonrisa con sus ocurrencias, impulsarme a intentar cosas nuevas, por creer en mí y por su apoyo.

A Verónica Lomas, por ser mi compañera de estudios, compartir gustos e intereses conmigo, estos últimos semestres hubieran sido muy difíciles sin su amistad.

A mis compañeros y amigos a lo largo de la carrera Leslie, Daniel y Dianita por estar dispuestos a ofrecer siempre una mano amiga.

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 Ferritas de níquel.....	5
1.4.3 Métodos de síntesis de ferritas	5
1.4.4 Método de síntesis por combustión en solución.....	7
1.4.5 Solventes Eutécticos Profundos.....	8
1.4.5.1 Etalina.....	9
2 METODOLOGÍA.....	10
2.1 Preparación DES Etalina.....	10
2.2 Síntesis de ferritas de níquel	10
2.3 Caracterización ferritas de níquel	12
2.3.1 Difracción de rayos X.....	12
2.3.2 Fisisorción de nitrógeno.....	12
2.3.3 Absorción atómica	12
2.3.4 Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	13
3 RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	13
3.1 Resultados	13
3.1.1 Síntesis de combustión en solución	13
3.1.2 Análisis DRX.....	14
3.1.3 Análisis MET.....	19
3.1.4 Fisisorción de N ₂	21
3.1.5 Absorción atómica	24

3.2	Conclusiones.....	26
3.3	Recomendaciones.....	27
4	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	28
5	ANEXOS	35
	ANEXO I.....	35
	ANEXO II.....	36
	ANEXO III.....	38
	ANEXO IV.....	39
	ANEXO V.....	40
	ANEXO VI.....	41

RESUMEN

Las ferritas de níquel son materiales ferrimagnéticos reconocidos por sus propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas y estabilidad química lo que les permite ser empleados en procesos catalíticos, de remediación ambiental y en diversos dispositivos. El presente trabajo estudia la influencia de la temperatura y de la cantidad de etalina utilizada en la síntesis de ferritas de níquel por combustión en solución. Para la síntesis se realizaron ensayos a temperaturas de 300, 400 y 500° C para dos variantes, una utilizando relaciones estequiométricas entre la sal de níquel y el combustible etalina, y otra con 25% de exceso de etalina. La caracterización incluyó análisis de difracción de rayos X (DRX), fisisorción de nitrógeno, absorción atómica (AA) y microscopía electrónica de transmisión (MET). Los análisis mostraron mejores resultados a 500°C, con muestras de estructura cristalina de espinela inversa y cristales uniformes. Los análisis morfológicos y de superficie revelaron estructuras esféricas con tamaños de partícula entre 14 y 34 nm y superficie específica (S_{BET}) de 15,57 m²/g, para la muestra sintetizada con relaciones estequiométricas, y estructuras cúbicas con tamaños que varían desde 15 a 55 nm, y S_{BET} de 26,58 m²/g, para la muestra en la que se utilizó exceso de etalina. No obstante, el análisis químico demostró para ambos casos una deficiencia de níquel, por lo que se determina que la temperatura y la cantidad de etalina influyeron significativamente en las propiedades de las ferritas obtenidas.

PALABRAS CLAVE: ferritas de níquel, combustión en solución, etalina, relación estequiométrica.

ABSTRACT

Nickel ferrites are ferrimagnetic materials recognized for their electrical, magnetic, optical, and chemical stability properties, thus used in catalytic processes, environmental remediation, and various devices. This study examines the influence of temperature and the amount of ethaline used in the synthesis of nickel ferrites by solution combustion. For the synthesis, tests were conducted at temperatures of 300, 400 and 500°C for two variants, one using stoichiometric ratios between the nickel salt and the fuel ethaline, and another with 25% excess of ethaline. Characterization included X-ray diffraction (XRD), nitrogen physisorption, atomic absorption (AA) and transmission electron microscopy (TEM) analyses. The analyses showed best results at 500°C, with samples of inverse spinel crystal structure and uniform crystals. Morphological and surface analysis revealed spherical structures with particle sizes between 14 and 34 nm and specific surface area (S_{BET}) of 15.57 m²/g, for the sample synthesized with stoichiometric ratios, and cubic structures with sizes varying from 15 to 55 nm, and S_{BET} of 26.58 m²/g, for the sample in which excess ethaline was used. However, the chemical analysis showed for both cases a nickel deficiency, so it is determined that the temperature and the amount of ethaline had significantly affected the obtained ferrites properties.

KEYWORDS: nickel ferrites, solution combustion, ethaline, stoichiometric ratio.

1 DESCRIPCIÓN DEL COMPONENTE DESARROLLADO

Las ferritas son materiales ferrimagnéticos que poseen una estructura de espinela, en la que los átomos metálicos ocupan posiciones octaédricas y tetraédricas dentro de la red cristalina, lo que les permite tener propiedades magnéticas, inclusive sin la presencia de un campo magnético. Las ferritas de manera general se pueden establecer en base a la fórmula química $MeFe_2O_4$, en la que Me, representa un metal divalente como el níquel, hierro o cobre (Flores-Urquizo et al., 2017).

La ferrita de níquel ($NiFe_2O_4$), se caracteriza por tener excelentes propiedades eléctricas, alta estabilidad, y saturación de magnetización elevada, estas características las hacen aptas para su uso en dispositivos magnéticos, fotoeléctricos, procesos de catálisis, e incluso se usan para la fabricación de compuestos aplicados en el tratamiento de agua con presencia de residuos orgánicos peligrosos (Arumugham et al., 2022; Nejati & Zabih, 2012).

Los métodos de obtención de las ferritas de níquel son varios y van desde procesos de coprecipitación, síntesis hidrotérmica, vía sol-gel, reacciones sonoquímicas, microemulsión, método de plasma de microondas y mediante combustión, la ruta de síntesis elegida tiene influencia en las propiedades de la ferrita obtenida, como su tamaño de partícula, morfología y propiedades químicas (Rana et al., 2021).

Un método de síntesis que se está estudiando es el de combustión en solución, que tiene lugar mediante una reacción redox exotérmica autosostenible entre un compuesto oxidante como nitratos metálicos hidratados y un combustible dando como resultado un producto sólido (ferrita de níquel) y desprendimiento de gas (Varma et al., 2016).

Las reacciones de combustión inician a una temperatura de ignición determinada, y se caracterizan por presentar un incremento rápido en la temperatura de la solución lo que conlleva a que la velocidad de reacción aumente, afectando así las propiedades de la ferrita como el tamaño de partícula, cristalización y sus capacidades de magnetización (Vepulanont et al., 2021).

Entre los combustibles utilizados para este método de síntesis se encuentra compuestos como la urea, ácido cítrico, glicina. Sin embargo, se estudia la aplicación de otros compuestos amigables con el medio ambiente como los solventes eutécticos profundos, también conocidos como DES (Deep Eutectic Solvents). Los solventes eutécticos profundos son una mezcla binaria con composición conocida, que tienen propiedades líquidas a temperatura ambiente y se caracterizan porque uno de sus componentes es

iónico y actúa como aceptor de enlaces de hidrógeno (HBA), como es el caso del cloruro de colina, mientras que el compuesto donador de enlaces de hidrógeno (HBD) suele ser un compuesto orgánico molecular (Marcus, 2019).

La mezcla eutéctica se distingue por la relación molar específica entre el compuesto donador y aceptor de enlaces de hidrógeno. Además, presenta un punto de fusión inferior al de cada componente individual, y está compuesta generalmente por sustancias con baja toxicidad, alta estabilidad térmica y solubilidad, así como una elevada conductividad. Su proceso de preparación es sencillo y económico. Por otro lado, estas mezclas son biodegradables, lo que las convierte en una alternativa ambientalmente sostenible en comparación con otros solventes basados en sales, como los líquidos iónicos (de la Peña, 2023).

Entre los tipos de DES compuestos a base de cloruro de colina, se puede encontrar la etalina, que presenta una relación molar 1:2 de cloruro de colina a etilenglicol, su punto de fusión es de -66°C y se caracteriza por poseer alta viscosidad, solubilidad y conductividad (Hammond, 2019).

La etalina destaca en varios campos como son el de la electroquímica y la galvanoplastia de metales hasta su empleo como solvente en la recuperación de compuestos bioactivos. Asimismo, se emplea en la disolución de sustancias celulósicas para la producción de biocombustibles y como medio para la síntesis de nanopartículas metálicas, como el níquel (Ballantyne et al., 2012; Hammond, 2019).

En esta investigación se aborda la síntesis de ferritas de níquel obtenidas mediante combustión en solución, utilizando el solvente eutéctico profundo etalina, y se evalúa la influencia de la variación de parámetros como la temperatura y la relación molar DES-precursor de níquel.

1.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar ferritas de níquel mediante el método de combustión en solución utilizando el disolvente eutéctico profundo etalina.

1.2 Objetivos específicos

1. Analizar el impacto de la temperatura en el proceso de síntesis por combustión utilizado para la obtención de ferrita de níquel.
2. Evaluar la influencia de variar la relación estequiométrica entre la cantidad de DES y sal de níquel, en el proceso de síntesis por combustión de ferritas de níquel.
3. Caracterizar la ferrita de níquel obtenida por el método de síntesis por combustión en solución con el DES etalina.

1.3 Alcance

Para la obtención de las ferritas de níquel y su caracterización correspondiente se debe realizar distintos ensayos que involucran:

Obtención del DES etalina: primero se secan 0,462 g de cloruro de colina durante 50 min a 80°C y luego se vierte en un matraz, en el que se mezcla con 0,416 g de etilenglicol que se requieren para preparar 1 g de etalina, posteriormente se calienta a baño maría por 2h.

Combustión en solución: se pesan 0,8784 g de etalina en un crisol de porcelana y se adiciona 1,25 g de precursor de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y 3,48 g de precursor de hierro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), posteriormente se calienta la mezcla del crisol en una plancha a 90°C hasta que se disuelva todo, y se coloca el crisol en una mufla a 300°C durante 1h, el procedimiento se repite para las temperaturas de 400°C y 500°C. Los ensayos se realizan con relaciones molares estequiométricas entre la cantidad de etalina y la sal de níquel utilizada y con un 25% de exceso de etalina.

Caracterización:

Se realiza la caracterización de las ferritas obtenidas usando varias técnicas analíticas, entre estas:

- **Difracción de Rayos X (DRX):** se emplea el difractómetro D8 y el software Diffrac plus (EVA y TOPAS).
- **Microscopía Electrónica de Transmisión (MET):** se utiliza un microscopio electrónico de transmisión FEI, modelo Tecnai G2 Spirit Twin, con cámara Egel HR de 80 a 140 kV.

- **Fisisorción con N_2** : se realiza en el equipo NOVA 4200e, y se analizan las isotermas mediante el método BET a una temperatura de 77,35 K.
- **Espectroscopía de Absorción Atómica (AA)**: se realiza en un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer AA 300. Se utilizan lámparas de cátodo hueco de níquel y hierro. Para disgregar las muestras se emplea fusión alcalina.

1.4 Marco teórico

1.4.1 Ferritas

Las ferritas son materiales ferrimagnéticos que posee en su composición óxido de hierro y se combinan con óxido proveniente de un metal de transición, estas se pueden categorizar en ferritas duras (como las hexaferritas) y ferritas blandas (como las espinelas y granates). Las ferritas duras presentan dificultad para magnetizar debido a su alta coercividad por lo que se emplean como imanes permanentes que se pueden encontrar en electrodomésticos (Islam et al., 2021).

Las ferritas blandas con fórmula química AB_2O_4 y estructura cristalina isométrica de tipo cúbico, pueden variar su capacidad de magnetización y se caracterizan por tener bajo campo magnético, estabilidad térmica y química. La variación de estas propiedades depende de su microestructura y de factores tales como la temperatura, composición, duración y procedimiento de síntesis (Dastjerdi et al., 2023).

En las ferritas blandas con estructura de espinel, los cationes metálicos A y B ocupan sitios cristalográficos tetraédricos y octaédricos respectivamente, acompañados de átomos de oxígeno (Figura 1.4.1a). Cuando los iones de Fe^{3+} ocupan en su totalidad los sitios B, y cationes metálicos divalentes (Me^{2+}) ocupan el sitio A se habla de ferritas de espinela normal (Figura 1.4.1b). Por otro lado, si los iones de Fe^{3+} ocupan ambos sitios cristalográficos y los iones Me^{2+} solo ocupan el sitio octaédrico, se trata de una ferrita de espinela inversa (Figura 1.4.1c). Los cationes metálicos divalentes pueden ser el Mn, Mg, Cd, Fe, Co, Ni, Zn o combinaciones de estos, dando lugar a la fórmula química $MeFe_2O_4$ (Salih & Mahmood, 2023).

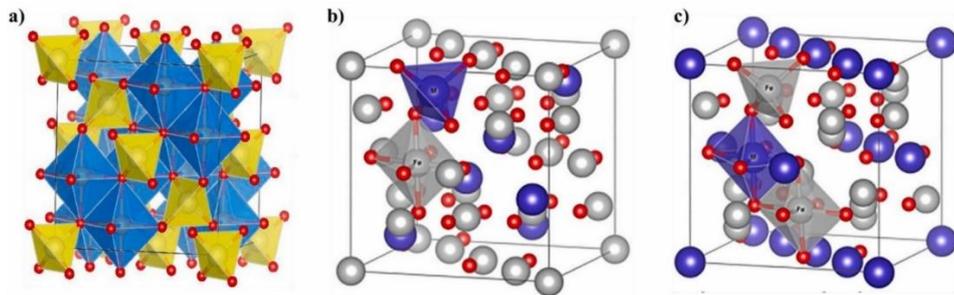


Figura 1.4.1. a) Celda unitaria de las ferritas de espinel sitio A (amarillo), sitio B (azul), átomos de oxígeno (rojo); b) estructura de espinela normal; c) estructura de espinela inversa (Salih & Mahmood, 2023).

La ferrita de espinela, al variar su composición y estructura, adquiere características de semiconductores, un incremento en el área específica y sitios activos, así como una temperatura de Curie considerablemente alta. Esta última le permite conservar sus propiedades magnéticas en un amplio rango de temperaturas, lo que facilita su uso en medios magnéticos, dispositivos médicos y electrónicos, sensores, equipos de resonancia magnética, ferrofluidos, recubrimiento de absorbentes, catálisis, entre otros (Vedrtnam et al., 2020).

1.4.2 Ferritas de níquel

Las ferritas de níquel (NiFe_2O_4) son compuestos con estructura de espinela inversa en la que los sitios tetraédricos son ocupados por una proporción de iones de Fe^{3+} , mientras que en los sitios octaédricos se encuentran los iones de Ni^{2+} y otra proporción de iones Fe^{3+} . Esta diferencia en su microestructura le otorga a la ferrita de níquel propiedades eléctricas y magnéticas, alta reactividad de superficie, estabilidad electroquímica, y resistencia mecánica, dichas propiedades pueden variar en base al método de síntesis utilizado (Vepulanont et al., 2021).

1.4.3 Métodos de síntesis de ferritas

La obtención de ferritas se puede realizar por diversos métodos que abarcan desde la reacción en estado sólido, hasta métodos húmedos como la coprecipitación, descomposición térmica, método hidrotermal, vía sol gel, micro emulsión, combustión en solución, entre otros. Cada método permite obtener una ferrita con unas u otras características.

La síntesis de ferritas de espinela a través de reacciones en estado sólido implica la trituration, molienda y mezcla de óxidos minerales o carbonatos. No obstante, este método no presenta ventajas significativas dado que la estequiometría no suele ser clara, se tiene

una composición deficiente, no hay homogeneidad química, y la pureza es baja por lo que se prefieren utilizar métodos en base húmeda (Soufi et al., 2021).

Un método en base húmeda es el de coprecipitación que tiene como ventajas su economía, simplicidad y accesibilidad, además que tanto la granulometría de la partícula como homogeneidad se puede controlar mediante la temperatura, velocidad de agitación, pH, y concentración de la solución. Para este proceso se emplean cantidades estequiométricas de soluciones acuosas de sales metálicas y solución alcalina, las cuales se mantienen en agitación vigorosa. Las limitaciones de este método son ferritas de baja cristalinidad y alto consumo de tiempo (Soufi et al., 2021).

Por otra parte, la descomposición térmica permite obtener ferritas mono dispersas y de menor tamaño, con mejor cristalinidad. Sin embargo, este proceso implica temperaturas elevadas y el uso de solventes que pueden resultar perjudiciales para el medioambiente. Esto se debe a que se emplean precursores organometálicos con elevado punto de ebullición y un agente estabilizante (surfactante) que se agitan mecánicamente en atmósfera inerte, permitiendo que la mezcla alcance temperaturas mayores a los 350°C (Dutta et al., 2021).

Otra vía de síntesis es el método hidrotérmal que implica la disolución de sales metálicas en agua, generando una mezcla que se trata en una autoclave a temperaturas entre 140-220°C por varias horas. Posteriormente los productos sólidos son recolectados con un imán y se lavan con etanol y agua destilada para su subsiguiente secado. Este método permite mejorar el tamaño y forma de las nanopartículas variando el tiempo y temperatura de reacción. No obstante, entre sus limitaciones se encuentra que se requiere el uso de un reactor especial, trabajar a elevadas presiones, y que los lodos resultantes suelen ser altamente corrosivos (Soufi et al., 2021).

Un proceso que reduce el tiempo de reacción, opera a temperaturas moderadas (25-200°C) y facilita el control de la morfología y tamaño de grano, resultando en la obtención de ferritas de alta pureza, es el método Sol-Gel. En este proceso, compuestos metálicos se someten a hidrólisis y condensación en presencia de un agente orgánico, formando un gel que se lleva a calcinación para eliminar los enlaces meta-hidroxilo y dar lugar a las ferritas. La principal desventaja de este método radica en su rendimiento relativamente bajo y en la emisión de gases (Kefeni et al., 2017).

El método de microemulsión, por su parte, emplea agua, aceite y surfactante para la producción de nanopartículas, ofreciendo un control preciso sobre su tamaño y área superficial. Este método es amigable con el medio ambiente dado que permite reutilizar el

surfactante, y trabajar a bajas temperaturas. Sus desventajas principales son: menor cristalinidad y el uso de cantidades significativas de solventes (Dutta et al., 2021).

1.4.4 Método de síntesis por combustión en solución

El método de síntesis por combustión en solución permite sintetizar ferritas empleando un compuesto oxidante, como los nitratos metálicos hidratados, y combustibles orgánicos para dar lugar a un proceso de autoignición sostenida mediante una reacción redox (Figura 1.4.2). Entre los combustibles utilizados se encuentran glicinas, ácidos ascórbico y oxálico, urea, entre otros. La elección del combustible adecuado resulta crucial, dado que permite la formación de complejos estables de iones metálicos, influyendo así en la solubilidad y afectando la morfología, cristalinidad, granulometría y área específica de la ferrita (Martinson et al., 2021).

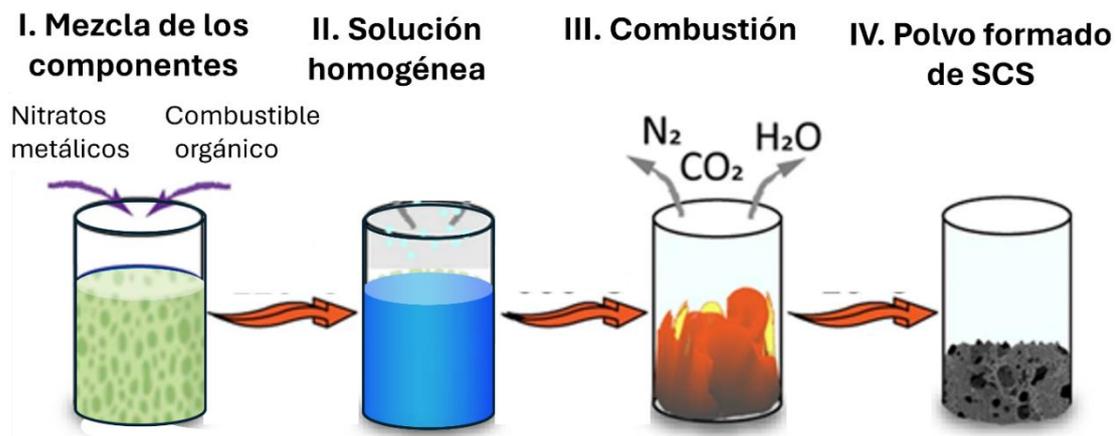


Figura 1.4.2. Esquema general del método de síntesis por combustión en solución (Khort et al., 2021)

Para obtener ferritas de níquel por este método, se emplean como precursores metálicos el nitrato de níquel hexahidratado ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) y el nitrato férrico nonahidratado ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$). Las propiedades de dichos compuestos se presentan en la Tabla 1.4.1

Tabla 1.4.1 Propiedades de los precursores de níquel y hierro

Propiedad	Nitrato de níquel hexahidratado	Nitrato férrico nonahidratado
Color cristales	Verde	Blanquecino
Densidad (g/cm^3)	2,05	1,68
Entalpía de formación estándar (ΔH_f^0) (kJ/mol)	-2211,7	-285,3

Por otro lado, los combustibles convencionalmente usados en la síntesis por combustión en solución no solo emiten CO_2 y H_2O al quemarse, sino que también demandan un mayor consumo energético. Por tanto, se busca combustibles, que presenten diversas ventajas sobre los combustibles convencionales, tales como trabajar a una baja temperatura de ignición ($< 500^\circ\text{C}$) y ser compatible con los nitratos. Estas características aseguran un control efectivo de la reacción de combustión, evitando explosiones y promoviendo la sostenibilidad ambiental del proceso. Un ejemplo de combustible que cumple con estos criterios son los solventes eutécticos profundos (Bera et al., 2020).

1.4.5 Solventes Eutécticos Profundos

Los solventes eutécticos profundos (DES, por sus siglas en inglés) son mezclas binarias compuestas por un aceptor de enlaces de hidrógeno (HBA), típicamente una sustancia iónica con aniones como la sal de amonio cuaternario, y un componente donador de enlaces de hidrógeno (HBD), como amidas, alcoholes u ácidos carboxílicos (Marcus, 2019).

La clasificación de estos solventes, según Hansen et al. (2020), se determina por la combinación de una sal de amonio cuaternario con diferentes compuestos. Si se mezcla con un cloruro metálico se clasifica como un DES Tipo I; si se combina con un hidrato, se cataloga como Tipo II; y se asocia con un compuesto orgánico molecular (HBD), se identifica como Tipo III. Por otro lado, cuando el DES está constituido por un hidrato de cloruro metálico y un HBD se tiene un DES Tipo IV.

Estos solventes se distinguen por preservar las identidades de sus respectivos componentes, dado que no se produce ninguna unión covalente entre los enlaces de hidrógeno. Además, la mezcla binaria presenta un punto de fusión inferior al de cada uno de los componentes individuales y, con un punto de congelación bajo, el DES permanece en estado líquido a temperaturas inferiores a 150°C . A su vez, destacan por sus altas estabilidades térmicas, baja volatilidad y presiones de vapor. Una de sus principales ventajas reside en su biodegradabilidad, convirtiéndolos en compuestos no tóxicos (Zhang et al., 2012).

La preparación de los DES implica calentamiento y agitación en una atmósfera inerte, obteniendo así una sustancia líquida homogénea, por lo que no se requieren métodos adicionales de purificación o la incorporación extra de solventes (Hansen et al., 2020).

1.4.5.1 Etalina

Uno de los compuestos HBA más utilizado es el cloruro de colina (ChCl) que se puede mezclar con un HBD como el etilenglicol ($C_2H_6O_2$) en una relación molar 1:2 para dar lugar al DES Tipo III etalina, el cual es un compuesto que se caracteriza por tener baja viscosidad, buenas propiedades de solvatación y un bajo punto de fusión (Marcus, 2019; Zhang et al., 2020). En la Tabla 1.4.2 se presentan algunas de las propiedades de la etalina.

Tabla 1.4.2 Propiedades de la etalina (Marcus, 2019; Zhang et al., 2020).

Propiedad	Peso molecular (g/mol)	Densidad a 25°C (g/cm ³)	Viscosidad a 25 °C (mPa s)	Punto de fusión (°C)
Valor	263,76	1,12	40-44,4	-66

En la Figura 1.4.3 se presenta la estructura del cloruro de colina y etilenglicol, además del enlace formado entre ellos.

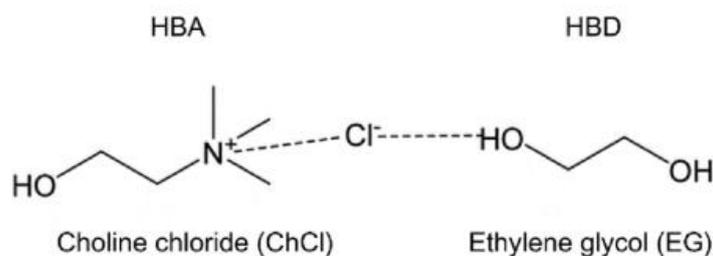


Figura 1.4.3. Estructura del cloruro de colina y etilenglicol, además del enlace formado entre ellos (Teimouri et al., 2023)

El campo de aplicaciones de la etalina es extenso. Celebi y sus colaboradores (2019) destacan estudios que involucran su uso en procesos de electrodeposición, electroplateado y electropulido, así como su desenvolvimiento en procesos enzimáticos y en estabilización de estructuras secundarias de ADN.

Por otro lado, Svirgelj et al. (2021), ha investigado la modificación de materiales como grafeno, pasta de carbón y nanotubos de carbono incorporando solventes eutécticos, incluyendo mezclas de cloruro de colina y etilenglicol. El objetivo de estas modificaciones es mejorar el rendimiento electroquímico de electrodos, así como aumentar la velocidad, conductividad y transferencia de carga en estos.

Vantapour, Dehqan y Harif (2020) realizaron investigaciones sobre el uso de etalina para mejorar la eficiencia de membranas de nanofiltración. Este estudio resultó en la obtención de membranas con una mayor dimensión de poro y resistencia mecánica, utilizadas en la depuración de contaminantes orgánicos presentes en el agua.

No obstante, el campo de síntesis de materiales ferrimagnéticos como las ferritas de níquel, utilizando la etalina como combustible para el método de combustión en solución, aún no ha sido explorado, por lo que representa un área que requiere investigación y estudio.

2 METODOLOGÍA

La metodología desarrollada en el presente estudio es experimental, ya que se realizaron múltiples ensayos para obtener ferritas de níquel bajo distintas condiciones de síntesis. El enfoque de este trabajo es tanto cuantitativo como cualitativo, dado que se realizó adicionalmente análisis para la caracterización de las ferritas obtenidas. En este estudio, se examinan las ferritas de níquel sintetizadas mediante combustión en solución, empleando relación estequiométrica entre el combustible y los precursores, así como la variación cuando se presentó un exceso de 25% de combustible en dicha relación. Estos análisis fueron realizados para las temperaturas de 300°C, 400°C y 500°C.

2.1 Preparación DES Etalina

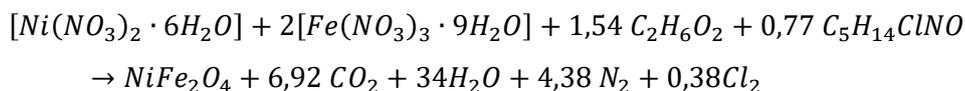
La etalina se obtuvo utilizando una proporción molar 1:2 entre el cloruro de colina ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich) y etilenglicol (99% Mallinckrodt). Para esto, inicialmente 0,4623 g de cloruro de colina se secaron en una estufa Carbolite Gero por una hora a 80°C. Posteriormente el material seco, se colocó en un Erlenmeyer de 100 ml, al cual se le adicionaron 0,4161 g de etilenglicol.

Una vez que se pesó la mezcla, se llevó a baño maría y se calentó en el nivel 3 de la plancha de calentamiento marca OHAUS por aproximadamente 3 h, hasta que no se observó la presencia de cristales y el líquido se tornó completamente transparente.

2.2 Síntesis de ferritas de níquel

Para la síntesis de las ferritas de níquel se llevaron a cabo dos variaciones, en la primera se utilizó relaciones estequiométricas del combustible etalina y de los precursores de níquel y hierro, los ensayos se realizaron por duplicado, tanto para las temperaturas de 300, 400 y 500°C. La otra variación de síntesis consistió en trabajar con 25% de exceso de combustible etalina con relación a los precursores utilizados para la producción de las ferritas.

La síntesis de la ferrita de níquel siguiendo el método de combustión en solución empleando el solvente eutéctico profundo etalina se realizó siguiendo la ecuación química [2.1], presentada a continuación.



Ecuación 2.1. Reacción planteada en la síntesis de combustión en solución para la obtención de NiFe₂O₄.

Para la preparación de las ferritas de níquel en base a los cálculos realizados estequiométricamente, primero en un crisol de 300 ml se colocaron 1, 2530 g de nitrato de níquel hexahidratado ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Alfa Aesar ,98%), con 3,4816 g de hierro nonahidratado ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, EMSURE, 99%), a estos compuestos se les adicionó 0,7843 mL de etalina. El pesaje se realizó en una balanza BOECO Germany.

Posteriormente, la mezcla se llevó a calentamiento en el nivel 4 en la estufa Carbolite Gero, durante 5 min o hasta que no se observó grumos en el líquido y se tornó homogéneo. Después se ingresó el crisol tapado en la mufla (LINDBERG BLUE M) que previamente se precalentó hasta que alcanzó los 300°C. Se ingresó el crisol y se calcinó la muestra durante una hora. Trascurrido ese tiempo se apagó la mufla y se dejó enfriar la muestra dentro del equipo por aproximadamente 2 horas. Finalmente, se pesó la muestra, para lo cual se colocó en una luna reloj y se llevó a almacenamiento. El proceso anteriormente descrito se repitió para las temperaturas de 400 y 500°C.

En cuanto a los ensayos con exceso de etalina, se siguió el mismo procedimiento descrito para los ensayos estequiométricos, con la diferencia de que para la mezcla etalina-precursores se emplearon 1,2530 g de nitrato de níquel hexahidratado ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Alfa Aesar, 98%), con 3,4816 g de hierro nonahidratado ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, EMSURE, 99%) y 0,9804 mL de etalina. Los ensayos se realizaron por duplicado para las temperaturas de 300, 400 y 500°C.

En el Anexo I, se presenta el ejemplo de cálculo para la obtención de 1g de ferrita de níquel y en el Anexo II se adjunta las imágenes del proceso de síntesis.

2.3 Caracterización ferritas de níquel

2.3.1 Difracción de rayos X

La verificación de la presencia de óxidos de níquel y hierro en las ferritas de níquel sintetizadas se realizó en un difractómetro de rayos X modelo AXS D8 ADVANCE y con el programa Diffrac plus (EVA), para cualificación. Para el análisis se utilizó aproximadamente 0,9 g de muestra que se pulverizó y se colocó en el portaobjetos del equipo.

Para el cálculo del tamaño del cristal obtenido se empleó la ecuación de Scherrer (Ec.2.3).

$$D = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Ecuación 2.3. Ecuación de Scherrer

Donde D representa el tamaño del cristal (nm), β es la anchura total de la línea de difracción a la mitad de la intensidad máxima medida en radianes (FWHM), λ es la longitud de onda de los rayos X de CuK (0,154 nm) y θ es el ángulo de Bragg (Karakas et al., 2015).

2.3.2 Fisorción de nitrógeno

Para la determinación de la superficie específica de las ferritas de níquel, se realizaron ensayos de fisorción de nitrógeno utilizando el método BET (Brunner-Emmet-Teller), a partir del cual se obtuvieron las isothermas de adsorción de gases. Inicialmente se pesaron las muestras y se introdujeron en una celda en el equipo NOVA 4200e. Luego, a una temperatura de 77, 35 K se procedió a desgasificar las muestras con N_2 durante 18 h, culminado ese tiempo se registró la masa real. Seguidamente, las muestras se colocaron en un tubo analizador del contenedor criogénico Dewar, el cual se llenó con N_2 líquido para proceder al análisis y obtener las curvas de adsorción - desorción.

2.3.3 Absorción atómica

El análisis químico monoelemental, tanto cualitativo como cuantitativo de las ferritas de níquel previamente solubilizadas, se realizó mediante absorción atómica. Se analizó níquel y hierro mediante el equipo Perkin Elmer Analyst 300, para lo cual primero se disgregaron las muestras mediante fusión alcalina.

Para la disgregación de las ferritas de níquel mediante fusión alcalina, en primer lugar, se pesaron 50 mg de muestra, 1 g de hidróxido de sodio y 2 g de peróxido de sodio en un crisol de carbón, y se mezclaron. Posteriormente, el crisol se calentó en un mechero. Una vez que la mezcla se fundió y enfrió, se transfirió el crisol a un vaso de precipitación que

contenía 25 ml de ácido clorhídrico y 50 ml de agua destilada. Luego, la solución se llevó a un volumen de 250 ml en un matraz aforado.

El blanco requerido para el análisis se obtuvo a partir de la mezcla de 1 g de hidróxido de sodio y 2 g de peróxido de sodio en un crisol de carbón. Dicha mezcla se expuso a la llama del mechero, hasta que se formó una pasta negra. La pasta se enfrió a temperatura ambiente y se colocó en un vaso de precipitación con ácido clorhídrico y agua destilada, hasta que toda la pasta se despegó del crisol con lo que se llevó a aforo a 250 ml.

2.3.4 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Para el análisis estructural y morfológico de las ferritas de níquel, se empleó la técnica de microscopía electrónica de transmisión (MET) utilizando el equipo Tecnai Spirit Twin (120 kV), de la marca FEI. Para preparar las muestras, se diluyó una pequeña cantidad en el disolvente orgánico etanol. Luego, las muestras se dispersaron en el solvente utilizando un baño de ultrasonido. Posteriormente se colocó una gota de muestra sobre una rejilla de metal con un tamaño de malla de 300 y una capa de soporte de carbono. Una vez que las muestras se secaron, se procedió a su análisis en el microscopio.

3 RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

3.1 Resultados

3.1.1 Síntesis de combustión en solución

Los resultados de la síntesis se presentan en la Tabla 3.1.1, donde se muestran las cantidades de ferrita de níquel obtenidas para diferentes condiciones de temperatura y relación estequiométrica con etalina.

Tabla 3.1.1. Cantidades de ferrita de níquel obtenidas mediante la síntesis por combustión en solución a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Código	Condiciones	NiFe ₂ O ₄ (g)
300	T1M1	Estequiométrica	1,1617
	25T1	Exceso de etalina	1,1948
400	T2M1	Estequiométrica	1,1438
	25T2	Exceso de etalina	1,1244
500	T2M1	Estequiométrica	0,9744
	25T2	Exceso de etalina	0,9739

Se observa que para las temperaturas de 300°C y 400°C se tiene una elevada producción de muestra, sin embargo, se debe considerar que esta cantidad puede contener material remanente proveniente de los precursores utilizados. Por otro lado, los ensayos realizados a 500°C muestran un rendimiento satisfactorio, indicando una combustión más completa. Aunque la cantidad obtenida no alcance el valor esperado (1g), es posible que parte del material particulado se haya perdido con los gases generados durante el proceso de combustión. Durante la combustión de la sal de níquel con etalina, se generan varios productos, entre ellos la ferrita de níquel (NiFe_2O_4), dióxido de carbono (CO_2), agua (H_2O), nitrógeno (N_2) y cloro (Cl_2). La formación de estos productos se explica por las reacciones de descomposición y oxidación que ocurren durante el proceso de combustión.

3.1.2 Análisis DRX

Para evaluar la pureza de fase y cristalinidad de las ferritas de níquel obtenidas, se empleó la técnica de difracción de rayos X (DRX). Los difractogramas obtenidos se compararon con los patrones estándar de literatura, como los presentados por Ibrahim et al., (2016), quienes identificaron los planos de la red cristalina característicos de la ferrita de níquel junto con su ángulo (2θ) aproximado, detallados en la Tabla 3.1.2.

Tabla 3.1.2. Ángulos y planos estándar del sistema NiFe_2O_4

Ángulo (2θ)	Planos de la red cristalina
18,52°	111
30,42°	220
35,79°	311
37,46°	222
43,50°	400
54,18°	422
57,50°	511
63,12°	440

Los difractogramas de las ferritas de níquel sintetizadas mediante relaciones estequiométricas entre precursores metálicos y combustible, a 300°C, 400°C y 500°C, se presentan en la Figura 3.1.1.

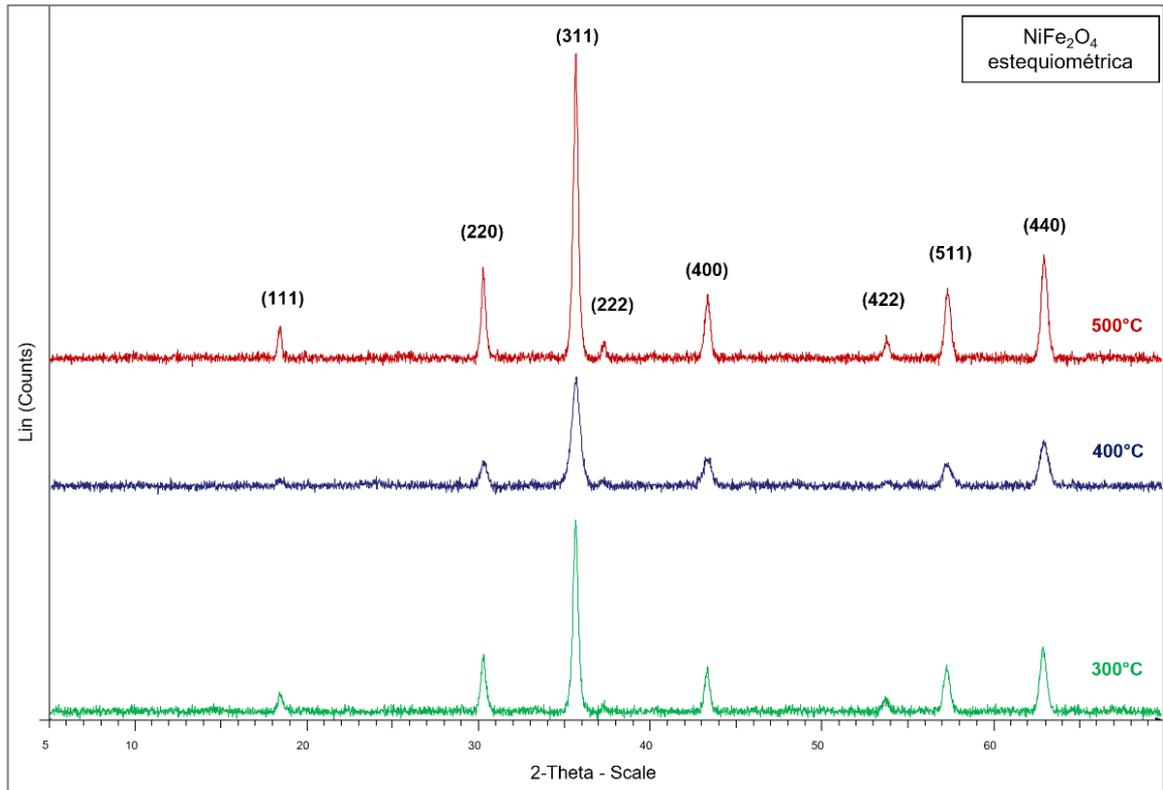


Figura 3.1.1 Difractogramas obtenidos de las ferritas de níquel sintetizadas con composición estequiométrica a 300°C, 400°C y 500°C.

En la síntesis a 300°C, los picos coinciden con los del patrón estándar de la ferrita de níquel, pero se observa picos anchos (111) (422) y picos con menos definición, como el correspondiente al plano (222), indicativos de una estructura amorfa (Nejati & Zabihi, 2012).

A 400°C, la ausencia de picos característicos como (111) y (422) sugiere la presencia de etalina sin reaccionar, lo que puede inhibir el crecimiento del grano y la formación de planos cristalinos (Prasad et al., 2018). Además, se tiene que el pico correspondiente al plano (311) posee una menor intensidad en comparación a la usual correspondiente al ángulo 2θ .

A 500°C, los difractogramas muestran intensidades y posiciones de los picos consistentes con la literatura, confirmando la presencia de una sola fase de NiFe₂O₄ de estructura cristalina de espinela inversa. Los picos son más estrechos y definidos, lo que sugiere un incremento en las dimensiones de las partículas y una mayor cristalinidad (Nabiyouni et al., 2010).

Los difractogramas de las ferritas de níquel sintetizadas con un 25% de exceso de etalina a 300°C, 400°C y 500°C se presentan en la Figura 3.1.2.

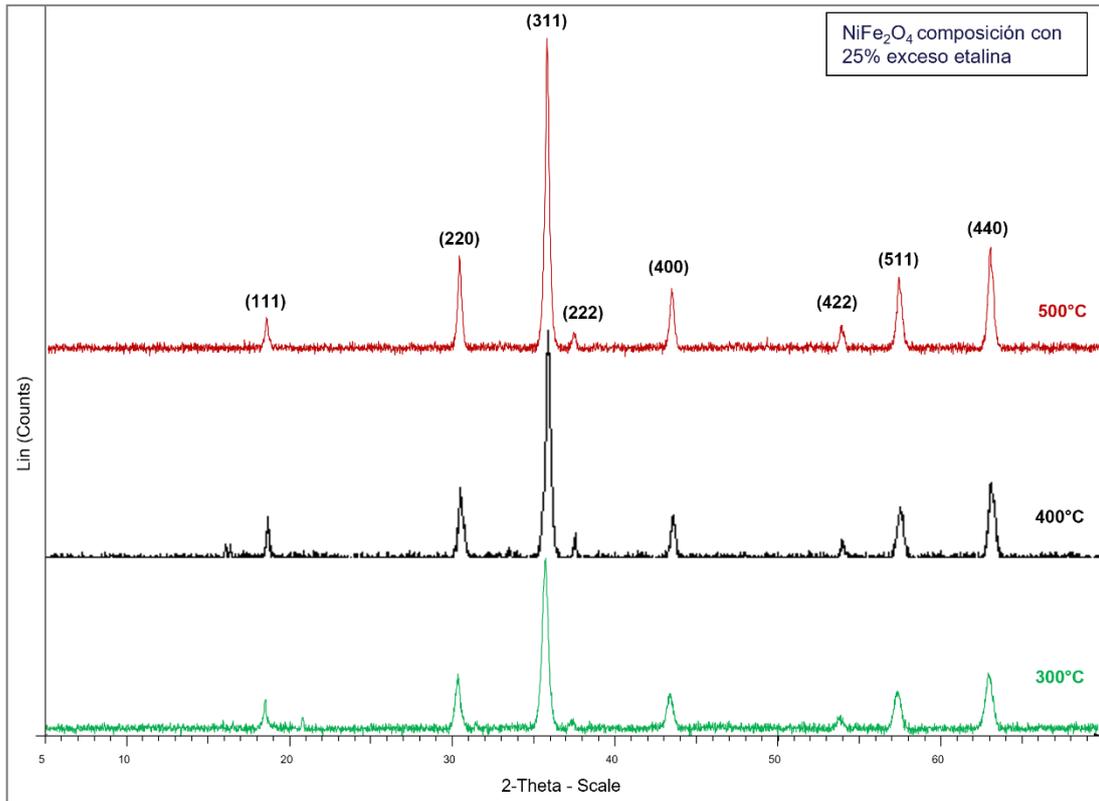


Figura 3.1.2 Difractogramas obtenidos de las ferritas de níquel sintetizadas con 25% de exceso de etalina a 300°C, 400°C y 500°C.

Los difractogramas de las ferritas de níquel sintetizadas con un exceso del 25% de etalina revelan picos más estrechos y definidos. No obstante, en el caso de la muestra obtenida a 300°C, el pico correspondiente al plano (222) a un ángulo de 2θ de $37,46^\circ$ no es tan nítido, y en general, la intensidad de los picos es menor en comparación con los otros difractogramas. Esta muestra también exhibe los picos más anchos entre las tres presentadas.

Para el ensayo realizado a 400°C, se observa la presencia de impurezas, como evidencian los picos a $2\theta=16,55^\circ$ y 34° además de otros picos pequeños que no están completamente formados, posiblemente debido a cantidades residuales de los precursores de hierro y níquel que no reaccionaron en su totalidad, además en el Anexo III se presentan los resultados del análisis de difracción que demuestran la presencia de una fase secundaria correspondiente a la hematita (Son y Taheri, 2002).

Cuando la síntesis se llevó a cabo a 500°C, los picos coinciden con los establecidos en el estándar. La intensidad del pico más destacado (311), es significativamente superior en comparación con los otros dos ensayos. Además, no se observan picos adicionales que no

corresponden a la estructura de la ferrita de níquel. Esto indica que el aumento de la temperatura provoca que los iones de las fases secundarias se difundan en la estructura de espinela, reorganizando el sistema cristalino (Zampiva et al., 2021).

De los resultados presentados anteriormente, se determinó que los difractogramas con mayor similitud a los patrones estándar encontrados en literatura, tanto en intensidad de los picos como en grosor, fueron los de la ferrita de níquel sintetizada a temperatura de 500°C para el caso en el que se utilizó una relación estequiométrica, como cuando se empleó un 25% de etalina en exceso. Dichos difractogramas se presentan en la Figura 3.1.3.

Para ambos ensayos se observan picos más definidos, lo que concuerda con los resultados presentados por Miszczyk (2020), quien llevó a cabo ensayos de síntesis en un rango de temperaturas entre 300°C y 600°C, y determinó que los ensayos realizados a temperaturas más elevadas exhibieron picos mejor formados. Este hallazgo también se correlaciona con lo indicado por Waheed et al., (2016), quien sugiere que a temperaturas más altas de síntesis se obtienen tamaños de partículas más pequeños y una distribución de forma casi uniforme.

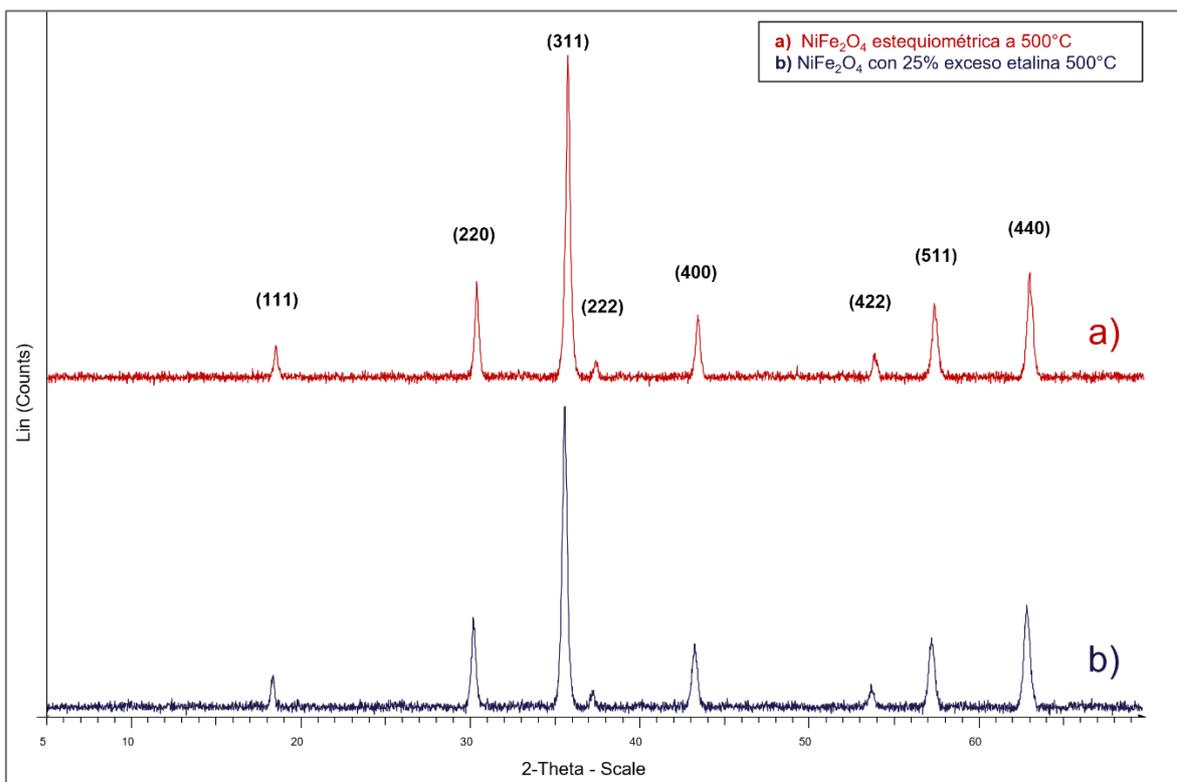


Figura 3.1.3 Difractogramas obtenidos de las ferritas de níquel sintetizadas con composición estequiométrica y 25% de exceso de etalina a 500°C.

Para los ensayos con composición estequiométrica y 25% de exceso de etalina a 500°C, el pico de mayor intensidad corresponde al plano (311), por lo que se tomó la información de dicho pico para determinar el tamaño cristalino mediante la aplicación de la fórmula de Scherrer.

En base a los datos obtenidos de los difractogramas y tratados en el programa Origin, se calcularon los valores del ángulo de Bragg y β aproximado para cada ensayo, dando como resultado los valores presentados en la Tabla 3.1.3.

Tabla 3.1.3. Tamaño de cristal para los ensayos realizados a 500°C

Condiciones del ensayo	β [rad]	D [nm]
Estequiométrica	7,19 E-03	20,01
25% de exceso de etalina	6,15 E-03	23,44

Los resultados presentados en la Tabla 3.1.3 indican que, al trabajar con un exceso de etalina, los cristales muestran un mayor tamaño en comparación con la síntesis estequiométrica. Estos hallazgos coinciden con los reportados por Zampiva et al. (2021), quienes indican que las condiciones estequiométricas conducen a una reducción en el tamaño de los cristales. Además, señala que otros estudios de síntesis de ferrita de níquel han demostrado que estas condiciones estequiométricas no son óptimas para la producción de nanocristales de la ferrita.

En la Tabla 3.1.4 se presentan las variaciones en las intensidades de ciertos picos para cada ensayo.

Tabla 3.1.4. Intensidades de los picos para los diferentes planos

Plano	Intensidad ensayo realizado estequiométricamente	Intensidad ensayo realizado con 25% de exceso de etalina
2 2 0	3500	4000
3 1 1	11500	12500
4 2 2	900	1000
5 1 1	2600	3400
4 4 0	4000	4500

Se observa que en general las intensidades de los picos incrementan al trabajar con un exceso de etalina. Alarifi et al. (2009) menciona que el incremento en la intensidad del pico del plano (440) denota que los iones Ni^{2+} prefieren ocupar los sitios B es decir los sitios

octaédricos de dicho plano, mientras que el cambio en la intensidad del plano (220) indica la preferencia de los iones Fe^{3+} a ocupar los sitios A en la estructura, estos cambios dan a entender que se producen reordenamientos en la estructura cristalina que además favorecen al crecimiento del tamaño del cristal.

Además, el cambio en las intensidades de estos picos sensibles tiene directa relación con las características físicas y químicas de la sustancia, como su conductividad eléctrica, magnética, térmica y sus propiedades mecánicas (Prasad et al., 2018).

Los ensayos de caracterización restantes se realizaron en función de las dos mejores muestras seleccionadas en base a los resultados presentados en DRX.

3.1.3 Análisis MET

El análisis morfológico de las nanopartículas de NiFe_2O_4 sintetizadas mediante combustión en solución con el DES etalina, se realizó por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET). Las micrografías obtenidas para cada ensayo a diferentes resoluciones se presentan en la Figura 3.1.4 y Figura 3.1.5.

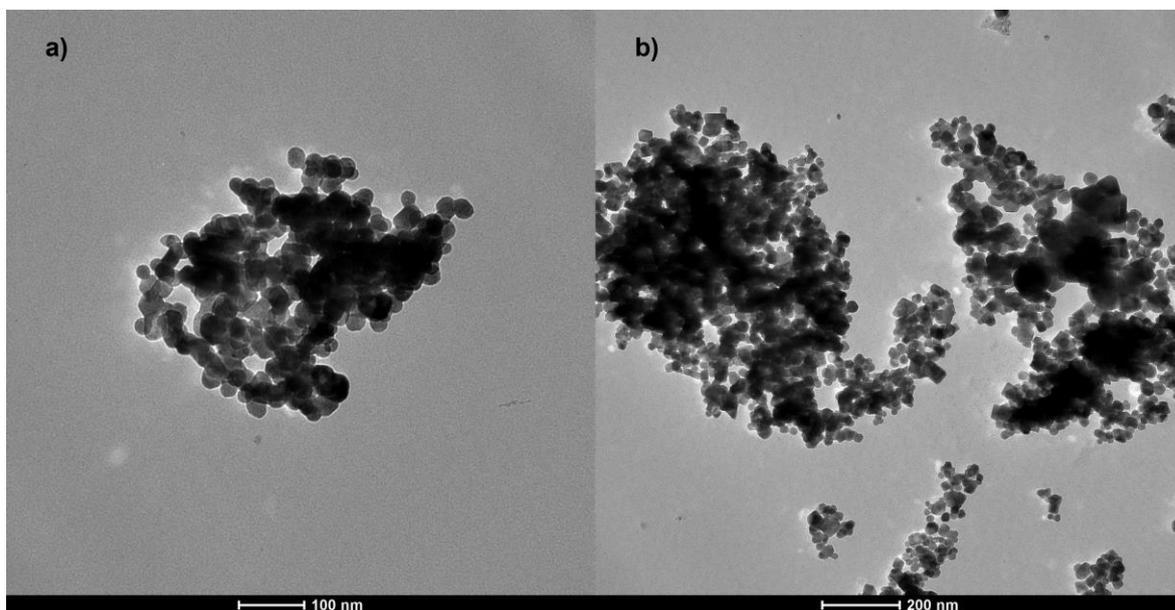


Figura 3.1.4. Micrografías MET de nanopartículas de NiFe_2O_4 preparadas por combustión en solución a 500°C con condiciones estequiométricas a resolución **a)** 100 y **b)** 200 nm.

En la Figura 3.1.4 se aprecia una notable uniformidad en los tamaños de las nanopartículas para los dos ensayos analizados. Sin embargo, se observan aglomeraciones mismas que son comunes en la síntesis de ferritas de níquel debido a la naturaleza magnética de estos materiales y a las altas temperaturas empleadas durante la síntesis. Estas aglomeraciones pueden afectar significativamente las propiedades magnéticas y coercitivas de las ferritas,

limitando su aplicabilidad en ciertos campos. Para contrarrestar este efecto, se pueden explorar estrategias como la incorporación de sustratos o agentes estabilizadores durante el proceso de síntesis, lo que podría mejorar la dispersión y estabilidad de las nanopartículas, haciéndolas más adecuadas para aplicaciones como sensores o dispositivos magnéticos (Janudin et al., 2022).

En la micrografía de la Figura 3.1.4 correspondiente a la ferrita de níquel sintetizada con relación estequiométrica, se observa que las partículas tienen forma esférica. Esta morfología ha presentado ser útil en aplicaciones foto catalíticas, y en las que se requiere una elevada área específica (Jadhav et al., 2021). A comparación con la Figura 3.1.5, que muestra la micrografía de la ferrita de níquel obtenida empleando un 25% de exceso de etalina, donde los nanocristales presentan una forma cúbica bien definida.

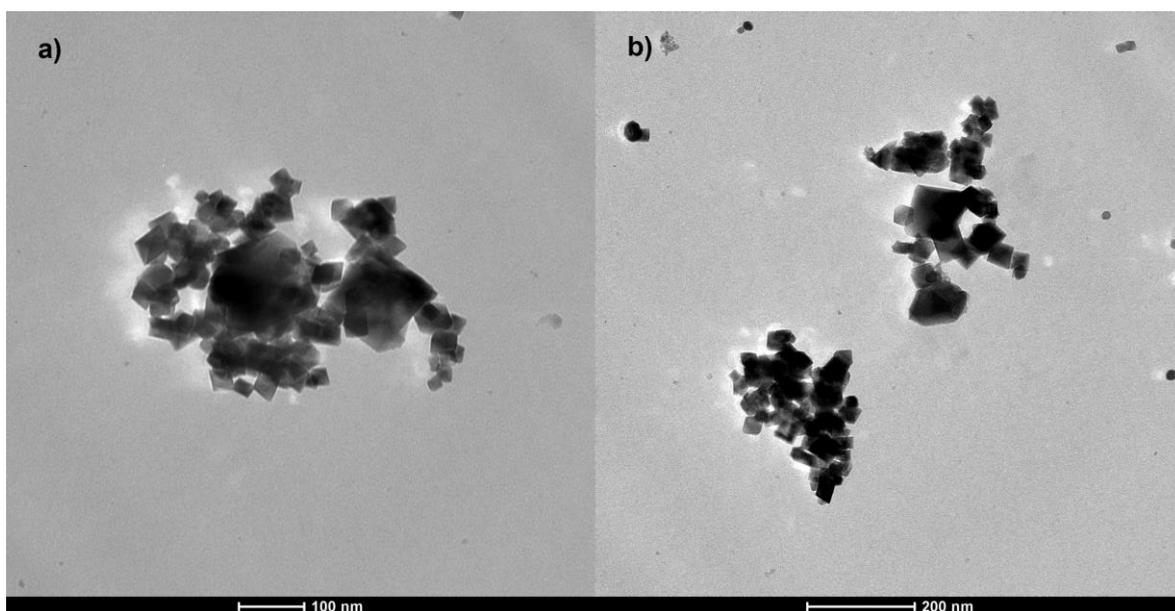


Figura 3.1.5. Micrografías MET de nanopartículas de NiFe_2O_4 preparadas por combustión en solución a 500°C con 25% de exceso de etalina a **a)** 100 y **b)** 200 nm.

La correlación entre las imágenes obtenidas mediante microscopía MET y los resultados de DRX es fundamental para comprender la relación entre la morfología y la estructura cristalina de las nanopartículas de NiFe_2O_4 .

En la Figura 3.1.6 se presentan los histogramas obtenidos a partir del análisis de las micrografías MET en el programa ImageJ, para la determinación del tamaño de partícula promedio.

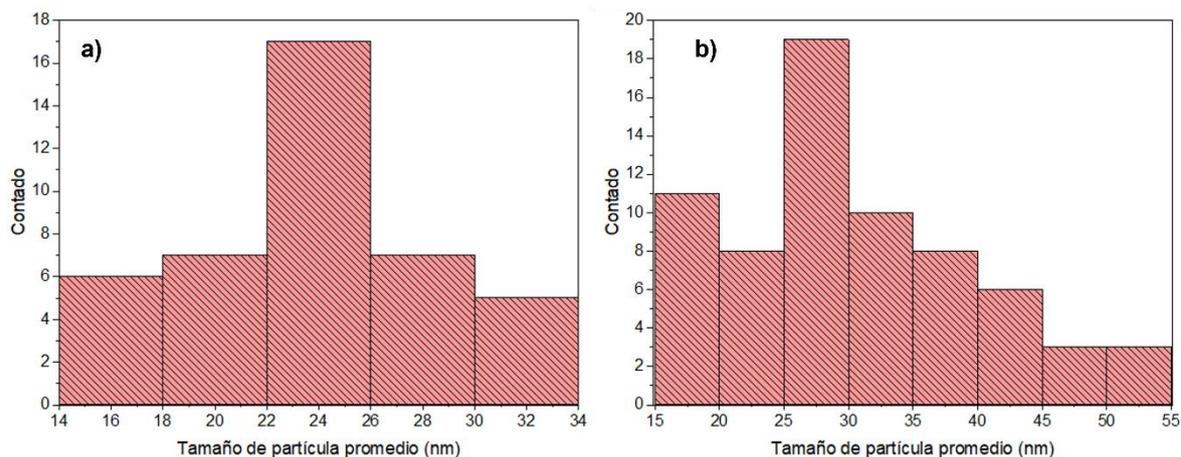


Figura 3.1.6. Histogramas de tamaño de partícula promedio (nm) del ensayo realizado con **a)** relación estequiométrica y **b)** 25% de exceso de etalina.

El análisis del tamaño de partícula de la ferrita de níquel reveló un amplio rango de dimensiones para los dos ensayos. En el ensayo que se llevó a cabo con una relación estequiométrica de precursores y combustible, se registraron tamaños que oscilan entre 14 y 34 nm, con un tamaño promedio de 24,10 nm. Estos resultados indican una distribución relativamente uniforme de tamaños de partículas dentro de la muestra. Por otro lado, en el ensayo donde se empleó un 25% de exceso de etalina, se tiene un rango más amplio de tamaños, desde 15 hasta 55 nm, con un tamaño promedio de 30,17 nm. Esta mayor dispersión en los tamaños de partículas sugiere que el uso de un exceso de combustible influyó en la formación de cristales de mayor tamaño.

Además, podría ser un indicador de que las condiciones de síntesis, especialmente la relación de precursores y combustible, desempeñan un papel crucial en la determinación del tamaño final de las partículas de ferrita de níquel.

3.1.4 Fisorción de N_2

Para investigar las propiedades superficiales de las nanopartículas de $NiFe_2O_4$ preparadas bajo condiciones estequiométricas y con 25% de exceso de etalina calcinadas a $500^\circ C$, se utilizó fisorción de nitrógeno por el método BET. Se generaron las respectivas isothermas de adsorción y desorción a una temperatura de 77,35 K para ambas muestras.

Para la ferrita de níquel sintetizada con relación estequiométrica entre los precursores y el combustible etalina a $500^\circ C$, se obtuvo las isothermas de adsorción – desorción que se presentan en la Figura 3.1.7.

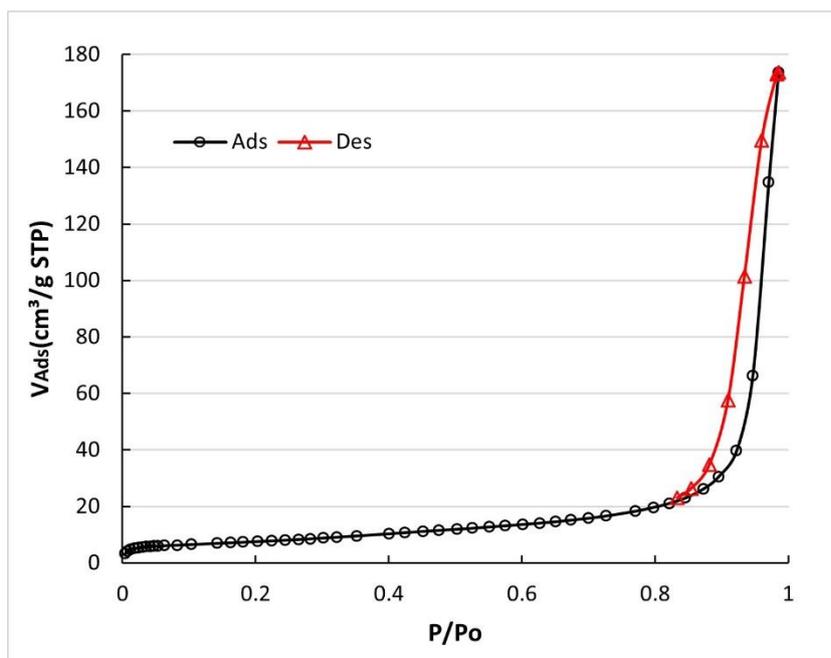


Figura 3.1.7 Isotermas de adsorción-desorción de la muestra obtenida a condiciones estequiométricas a 500°C.

Se puede observar que la isoterma correspondiente al ensayo realizado a condiciones estequiométricas se clasifica como una isoterma tipo IV según la IUPAC, con un gran bucle de histéresis H3, que va desde el rango P/Po 0,83 hasta 1, este tipo de bucles son característicos de compuestos agregados no rígidos, además se tiene que isotermas de estas características se asocian a la presencia de partículas aglomeradas, lo que concuerda con los resultados presentados en el análisis MET (Thommes et al., 2015; Kaedi et al., 2017).

El ensayo de síntesis de la ferrita de níquel a 500°C utilizando un 25% de exceso de etalina produjo las isotermas de adsorción y desorción que se presentan en la Figura 3.1.8, y muestran una clasificación similar, según la IUPAC, al ensayo realizado bajo condiciones estequiométricas, es decir, se categoriza como una isoterma tipo IV con histéresis H3. Bajo estas condiciones, estos materiales son conocidos como mesoporosos, y suelen tener un tamaño de poro entre 5 y 50 nm, alcanzando una superficie específica de hasta 1000 m²/g. Sin embargo, esta condición de porosidad se puede atribuir a que las mediciones del equipo se realizaron al espacio intergranular formado por la aglomeración de las nanopartículas, y no porque la ferrita de níquel sea un compuesto poroso (Benrabaa et al., 2023).

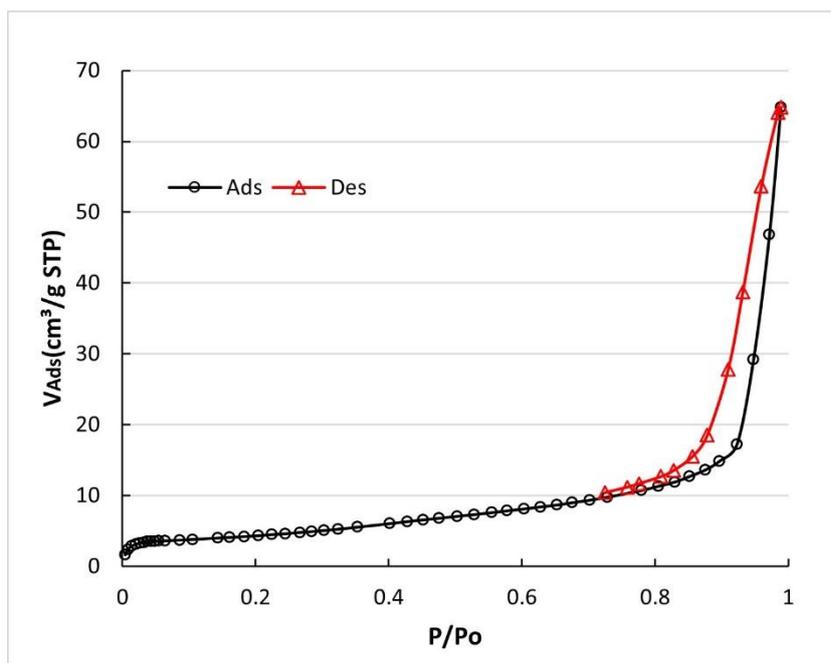


Figura 3.1.8 Isotermas de adsorción-desorción de la muestra obtenida con 25% de etalina a 500°C.

Por otro lado, para determinar el área específica de las muestras de ferrita de níquel sintetizadas, se ajustaron los datos experimentales de acuerdo con el método BET (Brunauer – Emmet – Teller), y se obtuvieron los valores presentados en la Tabla 3.1.5.

Tabla 3.1.5. Superficie específica, constante C y volumen de adsorción promedio de los ensayos realizados a condiciones estequiométricas y con 25% de exceso de etalina a 500°C.

Condiciones del ensayo	Ensayo	C	V [cm^3/g]	S_{BET} [m^2/g]
Estequiométrica	A	184,15	6,18	26,88
25% de exceso de etalina	B	219,37	3,58	15,57

Se observó que, en ambos ensayos, el valor de la constante C fue positivo y se situó dentro del rango de 5 a 300, lo que verifica la aplicabilidad del método BET, además señala que se tuvo una adsorción efectiva de nitrógeno en la superficie de las muestras por su alto valor (Walton & Snurr, 2007).

Por otro parte, al comparar los valores del volumen promedio de adsorción de N_2 , se encontró que el volumen correspondiente a las nanopartículas de $NiFe_2O_4$ del ensayo realizado a condiciones estequiométricas de 6,18 cm^3/g , es mayor que el volumen obtenido en el ensayo realizado con 25% de exceso de etalina de 3,58 cm^3/g . De igual manera, se comparó las áreas específicas (S_{BET}) de los dos ensayos, con lo que se determinó que el

uso de condiciones estequiométricas en el proceso de síntesis condujo a una mayor superficie específica (26,88 m²/g) en comparación con el uso de un exceso de etalina (15,57 m²/g).

Caetano et al. (2020) señala que factores como la temperatura y las condiciones de síntesis, incluida la proporción de combustible utilizado, influyen directamente en el área específica de las partículas sintetizadas. Como se demostró en el análisis MET, el tamaño de partícula promedio del ensayo realizado a condiciones estequiométricas fue menor que el del ensayo realizado con 25% de exceso de etalina y dado que el área específica de la partícula es inversamente proporcional a su tamaño, tiene sentido que el ensayo en el que se usó 25% de exceso de etalina, tenga menor área que el ensayo en el que se empleó una relación molar estequiométrica.

Sudheesh et al. (2017), obtuvo valores de área superficial específica en el rango de 18 a 22 m²/g, en su estudio utilizando síntesis de combustión en solución. Los valores obtenidos en este estudio se encuentran dentro de este mismo rango. Por su parte, Costa et al. (2006) obtuvo un área específica de 55,21 m²/g con un tamaño de partícula de 20,2 nm, el autor atribuye el incremento de la S_{BET} a la cantidad de gases emitidos durante el proceso de combustión.

De igual manera, Karakaş et al. (2016), realizó un estudio de síntesis de ferritas de níquel por el método de combustión en solución empleando diferentes tipos de combustibles como urea, ácido cítrico y glicina, obteniendo áreas específicas de 107, 19 y 3 m²/g respectivamente, lo que denota que el combustible utilizado influye en gran medida a la superficie específica de las nanopartículas obtenidas. Estos resultados se complementan con los presentados por Zampiva et al., (2021), quien encontró que la concentración del combustible está directamente relacionada con el tamaño de cristal y área superficial obtenida.

3.1.5 Absorción atómica

A partir del análisis químico realizado mediante absorción atómica, se determinaron los porcentajes de Fe y Ni, así como la relación molar de Fe/Ni de las muestras sintetizadas a 500°C, con relación molar estequiométrica y utilizando un 25% de exceso de etalina, los mismos que se presenta en la Tabla 3.1.6.

Tabla 3.1.6. Resultados de análisis de Fe y Ni por absorción atómica de las muestras sintetizadas a 500°C a condiciones estequiométricas y con 25% de exceso de etalina.

Condiciones del ensayo	% Fe	%Ni	Fe/Ni
Estequiométrica	40,55	23,47	1,85
25% de exceso de etalina	35,27	16,33	2,24

Se observó que la muestra sintetizada con relación estequiométrica mostró una relación molar Fe/Ni de 1,85, mientras que la muestra sintetizada utilizando 25% de exceso de etalina presentó una relación molar Fe/Ni de 2,23. Estos resultados indican una deficiencia de níquel en las ferritas obtenidas, posiblemente causado por la presencia de impurezas con alto contenido de hierro o procesos de reacción secundarios durante la síntesis. Estos elementos podrían haber afectado la incorporación de Fe y Ni en la estructura cristalina de las ferritas, resultando en una relación molar diferente a la esperada de 2:1.

Se examinó como influye esta relación en el tamaño cristalino de la ferrita sintetizada. Para la muestra sintetizada con relación molar estequiométrica, se observa una proporción mayor de níquel con respecto a la otra muestra, Hjiri et al. (2019) señala que una alta cantidad de Ni acelera el proceso de nucleación debido a la mayor disponibilidad de átomos de Ni y Fe, lo que resulta en el incremento de los de centros de nucleación. Este fenómeno puede conducir a la formación de granos más pequeños y un tamaño de cristalito reducido.

Por otro lado, según Ong et al. (2012), en muestras con mayor contenido de hierro, el tamaño promedio de las nanopartículas de NiFe_2O_4 tiende a incrementarse, dado que el tamaño de grano de Fe es mayor que el de Ni, y esto a su vez puede llegar a involucrar un cambio en la estructura de las nanopartículas, las mismas que en su estudio pasaron de tener una estructura esférica a presentar estructuras cúbicas y nano-octaédricas.

Comportamientos como estos se han presentado en ensayos por otros métodos como el de descomposición hidrotermal realizado por Márquez et al. (2019), quien señala obtuvo una relación de Fe/Ni de 1,83 en sus ferritas, lo que pudo ser causado por la presencia de una fase secundaria de óxido de níquel.

Los resultados anteriormente discutidos para los dos ensayos coinciden con los previamente presentados mediante el análisis de DRX, así como el análisis MET en cuanto al tamaño del cristal.

3.2 Conclusiones

El método de combustión en solución utilizando el disolvente eutéctico profundo etalina, resultó ser una técnica viable y eficaz para la síntesis de ferritas de níquel. Los resultados presentados en los análisis de caracterización demuestran que se pueden obtener nanopartículas con diferentes propiedades y características a partir de este método.

La temperatura de síntesis influyó significativamente a la cristalinidad y pureza de las ferritas obtenidas, siendo que, a temperaturas más altas, como 500°C, se observó una mayor correspondencia con los patrones estándar de la ferrita de níquel, indicando una formación de cristales más definidos y uniformes.

El análisis morfológico de las muestras reveló aglomeraciones de partículas para las muestras sintetizadas a 500°C, además de que al trabajar con relaciones estequiométricas entre los precursores y la etalina, se obtiene partículas más esféricas con un tamaño que varía entre 14 y 34 nm mientras que al utilizar un exceso de etalina se presentaron nanopartículas de mayor tamaño, en el rango de 15 a 55 nm, con una estructura más cubica.

El análisis de fisisorción de nitrógeno (N₂) mostró que las condiciones de síntesis tienen influencia en la superficie específica, como se evidencia en los valores obtenidos de 26,88 m²/g para la síntesis estequiométrica y 15,57 m²/g para la síntesis con exceso de etalina, es decir se observó una tendencia hacia la formación de nanopartículas con una mayor área superficial a condiciones estequiométricas.

Se observaron variaciones sustanciales en la composición química de las ferritas de níquel según la relación estequiométrica entre los precursores y el combustible etalina. Mientras que las muestras con relación estequiométrica mostraron una relación molar Fe/Ni de 1,85 más cercana a la teórica; aquellas sintetizadas con un exceso de etalina presentaron una relación molar de 2,24, lo que implica la presencia de impurezas en las muestras sintetizadas a 500°C.

3.3 Recomendaciones

Durante la etapa de preparación de las muestras se recomienda homogenizar la mezcla de precursores y etalina previamente a su calentamiento, con un mortero, para evaluar si con este paso adicional habría material sin reaccionar que posteriormente genere impurezas en las ferritas de níquel obtenidas.

En el proceso de síntesis se podría analizar otros porcentajes de variación de la relación estequiométrica utilizada entre los precursores y la etalina a la misma temperatura.

Para complementar los análisis de caracterización de las ferritas obtenidas se puede realizar ensayos como espectroscopia FT-IR para determinar la estructura química de las muestras y complementar los resultados obtenidos mediante absorción atómica.

Para conocer a profundidad la morfología de las muestras sintetizadas se recomienda complementar los estudios realizados de microscopía electrónica de transmisión con análisis tridimensionales de microscopia electrónica de barrido, que a su vez permitan observar con mayor claridad la porosidad de las muestras.

4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alarifi, A., Deraz, N., & Shaban, S. A. (2009). Structural, morphological, and magnetic properties of NiFe₂O₄ nanoparticles. *Journal Of Alloys and Compounds*, 486(1-2), 501-506. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.06.192>
- Arumugham, N., Mariappan, A., Eswaran, J., Santhanaraj, D., Kanthapazham, R., & Kathirvel, P. (2022). Nickel ferrite-based composites and its photocatalytic application – A review. *Journal Of Hazardous Materials Advances*, 8, 100156. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100156>
- Benrabaa, R., Rubbens, A., Löfberg, A., & Vannier, R. (2023). Evidence of Surface Properties by Isopropanol Decomposition Reaction and NH₃-TPD over Ni-Fe Spinel Nanoparticles Prepared via Hydrothermal Route. *ChemistrySelect*, 8(4). <https://doi.org/10.1002/slct.202204361>
- Bera, P., Lakshmi, R., Prakash, B. H., Tiwari, K., Shukla, A., Kundu, A. K., Biswas, K., & Barshilia, H. C. (2020). Solution Combustion synthesis, characterization, magnetic, and dielectric properties of COFe₂O₄ and CO_{0.5}M_{0.5}Fe₂O₄ (M = MN, NI, and ZN). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(35), 20087-20106. <https://doi.org/10.1039/d0cp03161e>
- Caetano, P. M. A., Simões, N. S., Pinto, P. C. R., Fernandez-Outon, L., De Albuquerque, A. S., Macedo, W. A. A., & Ardisson, J. D. (2020). Application of Nickel Ferrite Nanoparticles in Adsorption of Amoxicillin Antibiotic. *Journal Of The Brazilian Chemical Society*. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200120>
- Celebi, A. T., Vlugt, T. J. H., & Moulτος, O. A. (2019). Structural, thermodynamic, and transport properties of aqueous reline and ethaline solutions from molecular dynamics simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 123(51), 11014-11025. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b09729>
- Costa, A., Lula, R. T., Kiminami, R. H. G. A., Gama, L., De Jesús, A. A., & Andrade, H. M. C. (2006). Preparation of nanostructured NiFe₂O₄ catalysts by combustion reaction.

- Journal Of Materials Science*, 41(15), 4871-4875. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0048-1>
- Dastjerdi, O. D., Shokrollahi, H., & Mirshekari, S. (2023). A review of synthesis, characterization, and magnetic properties of soft spinel ferrites. *Inorganic Chemistry Communications*, 153, 110797. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110797>
- De La Peña, E. (2023). Nickel Electrodeposition Using Deep Eutectic Solvent-based Electrolyte. *Philippine Journal of Science*, 152(2). <https://philjournalsci.dost.gov.ph/about-pjs/119-vol-152-no-2-april-2023/1812-nickel-electrodeposition-using-deep-eutectic-solvent-based-electrolyte>
- Dutta, S., Ahmed, & Akhter. (2021). Synthesis and catalytic activity of spinel ferrites: A Brief review. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 12(4), 4399-4416. <https://doi.org/10.33263/briac124.43994416>
- Flores-Urquizo, I. A., García-Casillas, P. E., & Chapa-Gonzalez, C. (2017). *Development of magnetic nanoparticles Fe₃X₂O₄ (X= Fe, Co y Ni) coated by amino silane*. <https://doi.org/10.17488/rmib.38.1.36>
- Hansen, B., Spittle, S., Chen, B., Poe, D., Zhang, Y., Klein, J. M., Horton, A., Adhikari, L., Zelovich, T., Doherty, B., Gurkan, B., Maginn, E. J., Ragauskas, A. J., Dadmun, M., Zawodzinski, T. A., Baker, G. A., Tuckerman, M. E., Savinell, R. F., & Sangoro, J. (2020). Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and applications. *Chemical Reviews*, 121(3), 1232-1285. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00385>
- Hjiri, M., Al-Shammari, S. M. K., Besbes, H., Lemine, O., Hammad, A. H., & Aida. (2019). The effect of Ni/Fe ratio on the physical properties of NiFe₂O₄ nanocomposites. *Materials Research Express*, 6(8), 086107. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab201c>
- Islam, M. J., Jhahan, M., Khatun, M., Khan, M. N. I., Rahman, M. J., Islam, M. A., Al-Momin, A., & Alam, M. M. (2021). Influence of Mg substitution on structural, magnetic, and

- electrical properties of Zn-Cu ferrites. *Journal Of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(21), 26173-26180. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06617-8>
- Jadhav, S. A., Khedkar, M. V., Somvanshi, S. B., & Jadhav, K. M. (2021). Magnetically retrievable nanoscale nickel ferrites: An active photocatalyst for toxic dye removal applications. *Ceramics International*, 47(20), 28623-28633. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.07.021>
- Janudin, N., Kasim, N. A. M., Knight, V. F., Norrrahim, M. N. F., Razak, M. A. I. A., Halim, N. A., Noor, S. A. M., Ong, K. K., Yaacob, M. H., Ahmad, M. Z., & Yunus, W. M. Z. W. (2022). Fabrication of a Nickel Ferrite/Nanocellulose-Based Nanocomposite as an Active Sensing Material for the Detection of Chlorine Gas. *Polymers*, 14(9), 1906. <https://doi.org/10.3390/polym14091906>
- Kaedi, F., Yavari, Z., Abbasian, A. R., Asmaei, M., Kerman, K., & Noroozifar, M. (2021). Synergistic influence of mesoporous spinel nickel ferrite on the electrocatalytic activity of nano-structured palladium. *RSC Advances*, 11(20), 11813-11820. <https://doi.org/10.1039/d0ra10944d>
- Karakaş, Z. K., Boncukçuoğlu, R., & Karakaş, İ. H. (2016). The effects of fuel type in synthesis of NiFe₂O₄ nanoparticles by microwave assisted combustion method. *Journal Of Physics: Conference Series*, 707, 012046. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/707/1/012046>
- Karakaş, Z. K., Boncukçuoğlu, R., Karakaş, İ. H., & Ertuğrul, M. (2015). The effects of heat treatment on the synthesis of nickel ferrite (NiFe₂O₄) nanoparticles using the microwave assisted combustion method. *Journal Of Magnetism and Magnetic Materials*, 374, 298-306. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.08.045>
- Kefeni, K. K., Msagati, T. A., & Mamba, B. B. (2017). Ferrite nanoparticles: synthesis, characterisation, and applications in electronic devices. *Materials Science and Engineering: B*, 215, 37-55. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.11.002>

- Khort, A., Hedberg, J., Mei, N., Romanovski, V., Blomberg, E., & Wallinder, I. O. (2021). Corrosion and transformation of solution combustion synthesized Co, Ni and CoNi nanoparticles in synthetic freshwater with and without natural organic matter. *Scientific Reports*, 11(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-021-87250-7>
- Marcus, Y. (2019). Deep Eutectic Solvents. En *Springer eBooks*. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-00608-2>
- Márquez, G., Sagredo, V., & Guillén-Guillén, R. (2019). Structural Characterization, Magnetic Properties, and Heating Power of Nickel Ferrite Nanoparticles. *IEEE Transactions on Magnetics*, 55(12), 1-7. <https://doi.org/10.1109/tmag.2019.2939118>
- Martinson, K., Belyak, V., Sakhno, D., Kiryanov, N., Chebanenko, M. I., & Попков, В. (2021). Effect of fuel type on solution combustion synthesis and photocatalytic activity of NiFe₂O₄ nanopowders. *Наносистемы: Физика, Химия, Математика*, 12(6), 792-798. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2021-12-6-792-798>
- Miszczyk, A. (2020). Protective and Suppressing Electromagnetic Interference Properties of Epoxy Coatings Containing Nano-Sized NiZn Ferrites. *Frontiers In Materials*, 7. <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00183>
- Nabiyouni, G., Fesharaki, M. J., Mozafari, M., & Amighian, J. (2010). Characterization and Magnetic Properties of Nickel Ferrite Nanoparticles Prepared by Ball Milling Technique. *Chinese Physics Letters*, 27(12), 126401. <https://doi.org/10.1088/0256-307x/27/12/126401>
- Nejati, K., & Zabihi, R. (2012). Preparation and magnetic properties of nano size nickel ferrite particles using hydrothermal method. *Chemistry Central Journal*, 6(1). <https://doi.org/10.1186/1752-153x-6-23>
- Ong, B. H., Chee, E., Hamid, S. B. A., & Lim, K. P. (2012). Synthesis and characterization of nickel ferrite magnetic nanoparticles by co-precipitation method. *AIP Conference Proceedings*. <https://doi.org/10.1063/1.4769146>

- Prasad, B. G., Ramesh, K. V., & Srinivas, A. (2018). Structural and magnetic properties of nanocrystalline nickel ferrite (NiFe₂O₄) synthesized in sol-gel and combustion routes. *Solid State Sciences*, 86, 86-97. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.10.008>
- Rana, G., Dhiman, P., Kumar, A., Jang, H. W., Sharma, G., Sharma, S., & Naushad, M. (2021). Recent advances on nickel nano-ferrite: A review on processing techniques, properties, and diverse applications. *Chemical Engineering Research and Design*, 175, 182-208. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.08.040>
- Salih, S. J., & Mahmood, W. M. W. (2023). Review of magnetic spinel ferrite (MFe₂O₄) nanoparticles: From synthesis to application. *Heliyon*, 9(6), e16601. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e16601>
- Sivakumar, P., Ramesh, R., Ramanand, A., Ponnusamy, S., & Muthamizhchelvan, C. (2011). Synthesis and characterization of nickel ferrite magnetic nanoparticles. *Materials Research Bulletin*, 46(12), 2208-2211. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.09.009>
- Son, S., Taheri, M. L., Carpenter, E. E., Harris, V. G., & McHenry, M. E. (2002). Synthesis of ferrite and nickel ferrite nanoparticles using radio-frequency thermal plasma torch. *Journal Of Applied Physics*, 91(10), 7589-7591. <https://doi.org/10.1063/1.1452705>
- Soufi, A., Hajjaoui, H., Elmoubarki, R., Abdennouri, M., Qourzal, S., & Barka, N. (2021). Spinel ferrites nanoparticles: Synthesis methods and application in heterogeneous fenton oxidation of organic pollutants – a review. *Applied Surface Science Advances*, 6, 100145. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100145>
- Sudheesh, V. D., Thomas, N., Roona, N., Baghya, P. K., & Sebastian, V. (2017). Synthesis, characterization, and influence of fuel to oxidizer ratio on the properties of spinel ferrite (MFe₂O₄, M = Co and Ni) prepared by solution combustion method. *Ceramics International*, 43(17), 15002-15009. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.023>

- Svigelj, R., Dossi, N., Grazioli, C., & Toniolo, R. (2021). Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Application in Biosensor Development. *Sensors*, 21(13), 4263. <https://doi.org/10.3390/s21134263>
- Teimouri, S., Potgieter, H., Billing, C., & Conradie, J. (2023). The feasibility of pyrite dissolution in the deep eutectic solvent ethaline: Experimental and theoretical study. *Journal Of Molecular Liquids*, 392, 123468. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.123468>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquérol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure And Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051-1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Varma, A., Mukasyan, A. S., Rogachev, A. S., & Manukyan, K. V. (2016). Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials. *Chemical Reviews*, 116(23), 14493-14586. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279>
- Vatanpour, V., Dehqan, A., & Harifi-Mood, A. R. (2020). Ethaline deep eutectic solvent as a hydrophilic additive in modification of polyethersulfone membrane for antifouling and separation improvement. *Journal Of Membrane Science*, 614, 118528. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118528>
- Vedrtnam, A., Kalauni, K., Dubey, S. K., & 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>
- Vepulanont, K., Sa-Nguanprang, S., Buapoon, S., Bunluesak, T., Suebsom, P., Chaisong, K., Udomsri, N., Karnchana, N., Laokae, D., & Chanadee, T. (2021). Nickel ferrite ceramics: combustion synthesis, sintering, characterization, and magnetic and electrical properties. *Journal Of Asian Ceramic Societies*, 9(2), 639-651. <https://doi.org/10.1080/21870764.2021.1907031>

- Waheed, I. F., Bakir, E. T., & Ali, S. M. (2016). Synthesis of Nickel Ferrite NiFe₂O₄ Nanoparticles/PVA composite and studying Its electric properties. *Journal Of Pure Science*, 21(6), 55-60. <https://doi.org/10.25130/tjps.v21i6.1079>
- Walton, K. S., & Snurr, R. Q. (2007). Applicability of the BET Method for Determining Surface Areas of Microporous Metal–Organic Frameworks. *Journal Of the American Chemical Society*, 129(27), 8552-8556. <https://doi.org/10.1021/ja071174k>
- Zampiva, R. y. S., Kaufmann, C. G., Venturini, J., Santos, L. M. D., Yamashita, G. H., Da Cas Viegas, A., Anzanello, M. J., Caten, C. T., Bergmann, C. P., & Alves, A. K. (2021). Role of the fuel stoichiometry and post-treatment temperature on the spinel inversion and magnetic properties of NiFe₂O₄ nanoparticles produced by solution combustion synthesis. *Materials Research Bulletin*, 138, 111238. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111238>
- Zhang, Q., De Oliveira Vigier, K., Royer, S., & Jérôme, F. (2012). Deep Eutectic Solvents: Syntheses, properties, and applications. *Chemical Society Reviews*, 41(21), 7108. <https://doi.org/10.1039/c2cs35178a>
- Zhang, Y., Poe, D., Heroux, L., Squire, H., Doherty, B., Long, Z., Dadmun, M., Gurkan, B., Tuckerman, M. E., & Maginn, E. J. (2020). Liquid structure and transport properties of the deep eutectic solvent ethaline. *The Journal of Physical Chemistry B*, 124(25), 5251-5264. <https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.0c04058>

5 ANEXOS

ANEXO I

Ejemplo de cálculo

A partir de la Ecuación 2.1.1 se determina las cantidades necesarias para la obtención de 1g de ferrita de níquel.

Masa de etilenglicol ($C_2H_6O_2$):

$$m_{C_2H_6O_2} = 1g NiFe_2O_4 \cdot \frac{1 mol NiFe_2O_4}{234,38 g NiFe_2O_4} \cdot \frac{1,54 moles C_2H_6O_2}{1 mol NiFe_2O_4} \cdot \frac{66 g C_2H_6O_2}{1 mol C_2H_6O_2} \\ \cdot 99\% \text{ de pureza } C_2H_6O_2$$

$$m_{C_2H_6O_2} = 0,4161 g C_2H_6O_2$$

Masa de cloruro de colina ($C_5H_{14}ClNO$):

$$m_{ChCl} = 1g NiFe_2O_4 \cdot \frac{2 mol NiFe_2O_4}{234,38 g NiFe_2O_4} \cdot \frac{0,77 moles C_5H_{14}ClNO}{1 mol NiFe_2O_4} \cdot \frac{139,62 g C_5H_{14}ClNO}{1 mol C_5H_{14}ClNO} \\ \cdot 98\% \text{ de pureza } C_5H_{14}ClNO$$

$$m_{ChCl} = 0,4623 g C_5H_{14}ClNO$$

$$\text{Masa DES: } m_{C_2H_6O_2} + m_{ChCl} = 0,4166 g C_2H_6O_2 + 0,4623 g C_5H_{14}ClNO = 0,8784 g \text{ DES}$$

Masa del precursor de níquel ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$):

$$m_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} = 1g NiFe_2O_4 \cdot \frac{1 mol NiFe_2O_4}{234,38 g NiFe_2O_4} \cdot \frac{1 moles Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{1 mol NiFe_2O_4} \\ \cdot \frac{290,70 g Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{1 mol Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} \cdot 98\% \text{ de pureza } Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$$

$$m_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} = 1,2528 g Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$$

Masa del precursor de hierro ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$):

$$m_{Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O} = 1g NiFe_2O_4 \cdot \frac{1 mol NiFe_2O_4}{234,38 g NiFe_2O_4} \cdot \frac{2 moles Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O}{1 mol NiFe_2O_4} \\ \cdot \frac{290,70 g Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O}{1 mol Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O} \cdot 98\% \text{ de pureza } Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$$

$$m_{Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O} = 3,4816 g Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$$

ANEXO II

Fotografías del proceso de síntesis desarrollado.



Figura AII.1. Preparación de etalina



Figura AII.2. Mezcla de nitratos y etalina



Figura AII.3. Homogenización de la mezcla de nitratos y etalina



Figura AII.4. Combustión de la muestra



Figura AII.5. Ferrita de níquel obtenida y pesaje.

ANEXO III



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL DEPARTAMENTO DE METALURGIA EXTRACTIVA



Resultados Análisis de Difracción de Rayos X

Solicitante : Srta. Karla Cordero
No. Referencia : RM - 10638
Fecha : 21 - 12 - 2023
Muestras recibidas : Tres muestras sólidas denominadas:
Muestra 1 : 25T1 (*Código registrado según cliente*).
Muestra 2 : 25T2 (*Código registrado según cliente*).
Muestra 3 : 25T3 (*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) para cualificación. A continuación, se detallan los resultados obtenidos del análisis en orden de abundancia.

Mineral	Fórmula	Muestra 1 Contenido (%)	Muestra 2 Contenido (%)	Muestra 3 Contenido (%)
Niquel Iron Oxide	$\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$	+++	+++	+++
Hematite	Fe_2O_3	---	+	---

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. Es importante señalar que al no disponer en la base de datos del programa TOPAS los compuestos mineralógicos identificados en el programa EVA, no es posible realizar la semi-cuantificación cuantitativa de las fases mineralógicas presentes en las muestras.



Firmado digitalmente por:
DIANA ENDARA
DRANI CHNI KOVA

Ing. Diana Endara PhD.
Jefa de Departamento



Firmado digitalmente por:
EVELYN PAMELA
CRIOLLO TIRADO

MSc. Evelyn Criollo
Jefa de Laboratorio

ANEXO IV



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL DEPARTAMENTO DE METALURGIA EXTRACTIVA



Resultados Análisis de Difracción de Rayos X

Solicitante : Srta. Karla Cordero
No. Referencia : RM - 10638
Fecha : 22 - 11 - 2023
Muestras recibidas : Tres muestras sólidas denominadas:
Muestra 1 : T1M1 (*Código registrado según cliente*).
Muestra 2 : T2M1 (*Código registrado según cliente*).
Muestra 3 : T3M1 (*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) para cualificación. A continuación, se detallan los resultados obtenidos del análisis en orden de abundancia.

Mineral	Fórmula	Muestra 1 Contenido (%)	Muestra 2 Contenido (%)	Muestra 3 Contenido (%)
Niquel Iron Oxide	$Ni_{0.6}Fe_{2.4}O_4$	+++	+++	+++

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. Es importante señalar que al no disponer en la base de datos del programa TOPAS los compuestos mineralógicos identificados en el programa EVA, no es posible realizar la semi-cuantificación cuantitativa de las fases mineralógicas presentes en las muestras.

Ing. Diana Endara PhD.
Jefa de Departamento

MSc. Evelyn Criollo
Jefa de Laboratorio

ANEXO V

Resultados de fisisorción para las muestras de relación estequiométrica.

Tabla A.V.1. Datos obtenidos de fisisorción de N₂ para las muestras de relación estequiométrica.

Presión Relativa (P/Po)	Qads (cm ³ /g STP)	1/(Vads(Po/P-1))	Vads(1-P/Po)
0.003928	3.246664	0.001214628	3.23
0.007137	4.000439	0.001796879	3.97
0.01194	4.628764	0.002610694	4.57
0.018376	5.062649	0.003697669	4.97
0.024472	5.326643	0.004709514	5.20
0.030345	5.51883	0.00567052	5.35
0.035975	5.679183	0.006570927	5.47
0.041585	5.797997	0.007483506	5.56
0.047214	5.871252	0.008440044	5.59
0.053029	5.941678	0.009424702	5.63
0.063276	6.053828	0.011158281	5.67
0.082654	6.240287	0.014438635	5.72
0.103335	6.468614	0.017815827	5.80
0.142275	6.882965	0.02409933	5.90
0.162994	7.097895	0.027435538	5.94
0.181293	7.29575	0.03035167	5.97
0.203189	7.537484	0.033831283	6.01
0.223966	7.767511	0.037155188	6.03
0.24452	7.999402	0.040460747	6.04
0.265084	8.26726	0.0436299	6.08
0.282128	8.500898	0.046231115	6.10
0.301331	8.771249	0.04917121	6.13
0.32244	9.08454	0.052383946	6.16
0.352269	9.524545	0.057099921	6.17
0.400145	10.277877	0.064903437	6.17
0.424034	10.68082	0.068928565	6.15
0.4512	11.122448	0.073918748	6.10
0.475711	11.494939	0.078934303	6.03
0.502352	11.890993	0.084892192	5.92
0.525288	12.241479	0.090392704	5.81
0.550684	12.694127	0.09654899	5.70
0.574661	13.112385	0.103037385	5.58
0.600941	13.58423	0.110856126	5.42
0.6266	14.068146	0.11928318	5.25
0.650314	14.5469	0.12784225	5.09
0.673396	15.104853	0.136499962	4.93

ANEXO VI

Resultados de fisisorción para las muestras sintetizadas con 25% de exceso de etalina.

Tabla A.V.2. Datos obtenidos de fisisorción de N₂ para las muestras sintetizadas con 25% de exceso de etalina.

Presión Relativa (P/Po)	Qads (cm ³ /g STP)	1/(Vads(Po/P-1))	Vads(1-P/Po)
4.11E-03	1.6511	0.002496469	1.64
8.17E-03	2.399	0.003434062	2.38
1.36E-02	2.8534	0.004830518	2.81
2.02E-02	3.1224	0.006601424	3.06
2.63E-02	3.2897	0.008219887	3.20
3.18E-02	3.402	0.009664489	3.29
3.72E-02	3.495	0.011048542	3.37
4.26E-02	3.5307	0.012609568	3.38
4.80E-02	3.5545	0.014172778	3.38
5.38E-02	3.5804	0.015881568	3.39
6.41E-02	3.623	0.018916575	3.39
8.56E-02	3.7128	0.025224941	3.39
1.05E-01	3.8064	0.030820051	3.41
1.43E-01	4.0073	0.041685171	3.43
1.61E-01	4.0964	0.046859038	3.44
1.83E-01	4.208	0.053119998	3.44
2.04E-01	4.3459	0.059113275	3.46
2.24E-01	4.4902	0.064385403	3.48
2.45E-01	4.6193	0.07012646	3.49
2.66E-01	4.7899	0.07574441	3.51
2.84E-01	4.9118	0.08066161	3.52
3.02E-01	5.0709	0.085496822	3.54
3.24E-01	5.2568	0.091148173	3.55
3.53E-01	5.5428	0.098408117	3.59
4.02E-01	6.0443	0.11100816	3.62
4.28E-01	6.3299	0.118128965	3.62
4.52E-01	6.5769	0.125312595	3.61
4.76E-01	6.801	0.133333788	3.57
5.02E-01	7.067	0.142843166	3.52
5.28E-01	7.3173	0.152868642	3.45
5.54E-01	7.5937	0.16377943	3.38
5.77E-01	7.8428	0.173985076	3.32
6.03E-01	8.1089	0.187163868	3.22
6.28E-01	8.3976	0.200641818	3.13
6.52E-01	8.6685	0.21650848	3.01