



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Sistemas magnéticos estructurados tipo *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ basados en magnetita (Fe_3O_4): diseño, caracterización y aplicaciones en catálisis heterogénea

VIRGINIA ESPERANZA NOVAL LARA

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá, Colombia

2016

Sistemas magnéticos estructurados tipo *core-shell* Fe₃O₄-TiO₂ y Fe₃O₄-SiO₂ basados en magnetita (Fe₃O₄): diseño, caracterización y aplicaciones en catálisis heterogénea

VIRGINIA ESPERANZA NOVAL LARA

Trabajo de grado presentado como requisito para optar por el título de:

Magister en Ciencias – Química

Director:

José G. Carriazo B., Dr. Sc.



Grupo Estado Sólido y Catálisis Ambiental

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá, Colombia

2016

“A Dios Padre, por tantas bendiciones”

“A la entrega incondicional e incomparable de mi madre”

Agradecimientos

A mi Director de Tesis, el profesor José Gregorio Carriazo B., por ser ejemplo a seguir, por su tiempo, dedicación, orientación y conocimiento científico; además agradezco su apoyo, paciencia, colaboración y motivación para culminar mi proceso formativo, y sobre todo por creer en mí, aún en los peores momentos.

A los profesores José de Jesús Díaz, Augusto Rivera U y Carlos Alexander Trujillo., por los conocimientos que me han brindado en cada una de sus clases y por sus aportes formativos, los cuales han sido pilar fundamental para mi educación científica.

Al grupo de investigación Estado Sólido y Catálisis Ambiental (ESCA), por proveerme de todos los recursos académicos y logísticos para la realización del trabajo. Así como las orientaciones y opiniones científicas de sus miembros con las cuales pude orientarme de mejor manera en el campo investigativo.

A la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, por darme la oportunidad de crecer como persona y de formarme como profesional competitivo.

A mi compañero Juan Alberto Torres Luna, estudiante de Doctorado, por su colaboración, orientación, apoyo, conocimientos y oportunas sugerencias en todos los momentos requeridos.

A mis amigos Zulied Martinez y Cesar Andres Rodriguez, por su apoyo y colaboración incondicional.

Finalmente, a mi madre, mi hermano, mi tío y en general a todos mis familiares, quienes me han apoyado de manera incondicional, sobre todo en los últimos tiempos, que han sido los más difíciles a nivel personal.

Resumen general

Se realizó un estado del arte en el cual se describe las propiedades funcionales y estructurales del óxido de hierro, magnetita (Fe_3O_4), y su importancia en la síntesis de diversos tipos de catalizadores heterogéneos. En este sentido, la discusión se orienta en la descripción de propiedades, métodos de síntesis y caracterización de los catalizadores con estructura *core-shell* (de tamaño nanométrico) que poseen magnetita como núcleo; específicamente los sólidos $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$. Se describe en detalle diversos procesos y aplicaciones fotocatalíticas del sistema magnético $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ evidenciados en múltiples estudios científicos durante los últimos años, los cuales incluyen la degradación de contaminantes orgánicos (colorantes) y antibióticos de medios acuosos, la eliminación de células cancerígenas y actividad antibacteriana. De igual manera, se especifican las características principales de estudios que abordaron la síntesis del sólido $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ el cual puede actuar como catalizador o como soporte catalítico. Se analiza en detalle su participación en diversas reacciones heterogéneas de síntesis orgánica, para la obtención de productos de interés farmacéutico e intermediarios en procesos de química fina, debido a la importancia comercial de los mismos. También se detallan otras aplicaciones tecnológicas de este sólido magnético como por ejemplo, materiales adsorbentes y materiales biológicos entre los que se encuentran, biosensores enzimáticos, inmunosensores y portadores de medicamentos.

Finalmente, la amplia revisión bibliográfica permite establecer un protocolo de síntesis mediante el método de microemulsión inversa, para la obtención de los sólidos con estructura *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$, a partir de un mineral sintético de uso comercial, de elevado contenido de magnetita (utilizado como núcleo) y los precursores respectivos de los óxidos de titanio y de silicio. Los sólidos obtenidos son de tamaño micrométrico y fueron caracterizados mediante las técnicas de DRX, IR, TEM, SEM, EDX, FRX y curvas de magnetización. Los resultados obtenidos, indican que estos materiales pueden ser utilizados posiblemente como soportes catalíticos o catalizadores en diversos procesos desarrollados en estudios posteriores.

Abstract

A state of the art in which the functional and structural properties of iron oxide, magnetite (Fe_3O_4), and its importance in the synthesis of various types of heterogeneous catalysts are described was conducted. In this sense, the discussion focuses on the description of properties, methods of synthesis and characterization of catalysts with core-shell structure (nanometric size) having magnetite as core; specifically $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ solid and $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$. Various processes and photocatalytic applications of magnetic evidenced system $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ bathroom multiples scientific studies in recent years are described in detail, which include the degradation of organic pollutants (dyes) and antibiotics aqueous media, elimination of cancer cells and antibacterial activity. Similarly, the main characteristics of studies addressing synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ solid which it can act as catalyst or catalyst support as specified. It analyzes in detail his participation in various heterogeneous reactions of organic synthesis, for obtaining pharmaceutical products and intermediaries Interest: fine chemical processes, due to the commercial importance of these criteria. Also detailed other technological applications of this magnetic solid for example, adsorbents materials and biological materials including found, enzymatic biosensor, immunosensor and drug carriers.

Finally, the extensive literature review allows for a synthesis protocol by the method of reverse microemulsion, to obtain solids with core-shell structure $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$, from a synthetic mineral commercial use, high magnetite content (used as core) and the respective precursors of the oxides of titanium and silicon. The obtained solids are microscale and were characterized by XRD, IR, TEM, SEM, EDX, FRX techniques and magnetization curves. The results indicate that these materials can be possibly used as catalyst supports or catalysts in various processes developed in later studies.

Tabla de contenido

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	XIV
JUSTIFICACIÓN.....	XV
FORMULACIÓN DE HIPÓTESIS	XVI
EVIDENCIAS	XVI
HIPÓTESIS.....	XVII
OBJETIVOS.....	XIX
OBJETIVO GENERAL.....	XIX
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	XIX
ESTADO DEL ARTE.....	1
RESUMEN.....	1
Metodología	2
CAPÍTULO 1	4
1.1 Magnetita, Fe ₃ O ₄ propiedades y aplicaciones catalíticas.....	4
CAPÍTULO 2.....	12
2.1 Catalizadores con estructura <i>core-shell</i> basados en magnetita, Fe ₃ O ₄	12
2.1.1 Estructuras core-shell.....	13
2.1.2 Estructuras <i>core-shell</i> con magnetita, Fe ₃ O ₄ como núcleo.....	15
CAPÍTULO 3.....	17
3.1 Métodos de síntesis y caracterización de los catalizadores con estructura <i>core-shell</i> Fe ₃ O ₄ -TiO ₂ y Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	17
3.1.1 Método sol-gel.....	18
3.1.2 Co-precipitación	19
3.1.3 Secado por aspersion.....	19
3.1.4 Microemulsión inversa.....	20
3.1.5 Síntesis solvotermal – hidrotermal	21
3.1.6 Proceso Stöber.....	22

CAPÍTULO 4	26
4.1 Aplicaciones catalíticas de los catalizadores con estructura <i>core-shell</i> Fe ₃ O ₄ -TiO ₂ y Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	26
4.1.1 Procesos fotocatalíticos de Fe ₃ O ₄ -TiO ₂	26
4.1.2 Procesos catalíticos de Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	32
4.1.2.1 Aplicaciones catalíticas de nanopartículas Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ en síntesis orgánica	32
4.2 Conclusión	42
PARTE EXPERIMENTAL.....	44
RESUMEN	44
CAPÍTULO 5	45
5. Síntesis de los sólidos magnéticos Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ y Fe ₃ O ₄ -TiO ₂ con estructura <i>core-shell</i>	45
5.1 Materiales de partida.....	45
5.2 Tratamiento del material de partida	45
5.3 Síntesis de los sólidos.....	45
5.4. Caracterización de los materiales	49
5.4.1 Mineral sintético (magnetita comercial) y estructuras <i>core-shell</i> de Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ y Fe ₃ O ₄ -TiO ₂	49
5.5 Resultados y discusión	52
5.5.1 Mineral sintético (magnetita, Fe ₃ O ₄)	52
5.5.2 Sólidos magnéticos con estructura <i>core-shell</i>	62
5.6 Conclusión	75
6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	77
6.1 Conclusiones	77
6.2 Recomendaciones	80
BIBLIOGRAFÍA	81
ANEXOS	96

Lista de Figuras

CAPÍTULO 1

Pág

Figura 1.1 Estructura de espinela inversa de Fe_3O_4	5
Figura 1.2 Sitios activos expuestos en el plano (111) de la superficie de la Magnetita (Fe_3O_4).....	7

CAPÍTULO 2

Figura 2.1 Tipos de estructuras <i>core-shell</i> (a) estructura <i>core-shell</i> única. (b) múltiples <i>core</i> en una estructura <i>shell</i> (c) estructuras <i>yolk-shell</i>	13
Figura 2.2 Tipos de estructuras <i>core-shell</i> (a) esféricas, (b) hexagonales centrales (c) múltiples <i>cores</i> pequeños recubiertos (d) estructura <i>nanomatyushka</i> (e) <i>core</i> móvil dentro del recubrimiento.....	14

CAPÍTULO 3

Figura 3.1 Métodos convencionales de síntesis de nanopartículas <i>core-shell</i> Fe_3O_4 - TiO_2 y Fe_3O_4 - SiO_2	18
--	----

CAPÍTULO 4

Figura 4.1 Representación esquemática de los procesos que tienen lugar en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con luz de una longitud de onda superior al band gap, dando lugar a la generación de un par electrón-hueco. (1) Migración del electrón a la superficie y reducción del aceptor de electrones; (2) Migración del hueco y oxidación del dador de electrones; (3) y (4) Procesos de recombinación.....	27
Figura 4.2 Reacción de reducción de cetonas catalizada por nanopartículas de Fe_3O_4 - SiO_2	33
Figura 4.3 Síntesis de 1,4 dihidropiridinas catalizada con Fe_3O_4 - SiO_2	34

Figura 4.4 Reacción tricomponente para la obtención de imidazoles, catalizada por $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-urea}$. Reacción con mayor rendimiento catalítico.....	35
Figura 4.5 Síntesis de 1,3 tiazolinin-4-onas catalizada por $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-IL}$	35
Figura 4.6 Pasos consecutivos llevados a cabo en la oxidación de alcohol bencílico, catalizada por $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-Au}$	36
Figura 4.7 Reacción de Henry de 4-nitrobenzaldehído con nitrometano catalizada por $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-A/B}$	37
Figura 4.8 Reacción de haluros de arilo con ácidos aril borónicos (reacción Suzuki–Miyaura) catalizada por $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-C22-Pd(II)}$	38
Figura 4.9 Esquema de síntesis de (a) 1-sustituido 1H-tetrazoles y (b) 5-sustituido 1H-tetrazoles catalizadas por $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-ligante-Cu (II)}$	39
Figura 4.10 Reacción de reducción de nitroarenos catalizada por $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-acetilacetonato de Cu (II)}$. R= OH, CN, Cl, Br, CH_3 , NH_2 la sustitución puede estar en posición orto, meta o para.....	39

CAPÍTULO 5

Figura 5.1 Diagrama de flujo donde se describe la síntesis de los sólidos.....	46
Figura 5.2 Mecanismo de recubrimiento de TiO_2 o SiO_2 sobre las partículas de Fe_3O_4	48
Figura 5.3 Espectro EDX mineral sintético.....	53
Figura 5.4 Curvas de variación de la masa del mineral sintético en función de la temperatura, medidas hechas en (a) atmosfera de aire (b) atmosfera de nitrógeno..	54
Figura 5.5 Curva de primera derivada que indica la temperatura de Curie para la magnetita sintética.....	55
Figura 5.6 Difractograma del mineral sintético (magnetita comercial).....	56
Figura 5.7 Espectro IR del mineral sintético de partida (magnetita comercial).....	58
Figura 5.8 Imágenes de SEM del mineral sintético a diferentes escalas.....	59
Figura 5.9 Imágenes de TEM de las partículas del mineral de partida: (a) y (b) variabilidad en forma y tamaño, (c) morfología de la superficie.....	60
Figura 5.10 Curva de magnetización del mineral sintético de partida (magnetita comercial).....	61
Figura 5.11 Difractograma en polvo del sistema <i>core-shell</i> $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ (+), comparado con el correspondiente al de la magnetita comercial (-).....	63
Figura 5.12 Espectro IR de las partículas <i>core-shell</i> de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ (-), comparado con el espectro IR de la magnetita comercial (-).....	64
Figura 5.13 Imágenes SEM de partículas <i>core-shell</i> $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ a diferentes Escalas.....	65
Figura 5.14 Imágenes TEM de partículas <i>core-shell</i> $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$	66
Figura 5.15 Espectro EDX de partículas <i>core-shell</i> de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$	67

Figura 5.16	Curva de magnetización de las partículas <i>core-shell</i> de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$...	68
Figura 5.17	Difractogramas en polvo del material <i>core-shell</i> de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ (-) y de la magnetita de partida (-).....	69
Figura 5.18	Espectro IR de las partículas <i>core-shell</i> de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ (-), comparado con el espectro IR de la magnetita comercial de partida (-).....	70
Figura 5.19	Imágenes obtenidas por SEM de partículas <i>core-shell</i> de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$..	71
Figura 5.20	Imágenes obtenidas por TEM de partículas <i>core-shell</i> de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$..	72
Figura 5.21	Espectro EDX (obtenido durante análisis por SEM) de las partículas <i>core-shell</i> de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$	73
Figura 5.22	Curva de magnetización de las partículas <i>core-shell</i> de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$..	74

Lista de Tablas

CAPÍTULO 1

Pág

Tabla 1 Características generales de la magnetita natural.....6

CAPÍTULO 3

Tabla 3.1 Métodos de síntesis de nanopartículas *core-shell* Fe₃O₄-TiO₂
y Fe₃O₄-SiO₂.....24

CAPÍTULO 5

Tabla 5.1 Composición química del mineral sintético de partida (las determinaciones tienen desviación de ± 200 ppm).....53

Tabla 5.2 Parámetros de difracción de Fe₃O₄ en el mineral sintético de partida.....56

Tabla 5.3 Parámetros de difracción de otros óxidos de hierro presentes en el mineral sintético.....57

Tabla 5.4 Parámetros de difracción del recubrimiento (*shell*) de TiO₂ (anatasa) sintetizado.....62

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La realización de un estado del arte de estudios científicos de los últimos años que abordan la síntesis de nanocatalizadores de estructuras *core-shell* los cuales incluyen magnetita Fe_3O_4 como soporte y otros tipos de óxidos como SiO_2 y TiO_2 permite proponer una metodología experimental para la obtención de este tipo de sistemas.

En concordancia con la revisión bibliográfica los sistemas *core-shell*, muestran aplicaciones en el campo de la fotocatalisis para el caso de las nanoestructuras $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ y en múltiples reacciones para el caso de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$; por tanto son sólidos estructurados potenciales en catálisis heterogénea. Sin embargo, el tamaño nanométrico con el que se sintetizan este tipo de estructuras pueden presentar una dificultad intrínseca asociada a la manipulación de las mismas sobre todo en los procesos de filtración y los posibles riesgos que involucra la localización de estas nanopartículas en sistemas biológicos sin un control definido.

Por tanto, es apropiado el diseño de soportes catalíticos y/o catalizadores de tamaño micrométrico con el fin de subsanar este tipo de dificultades. A su vez para contribuir con metodologías amigables con el medio ambiente y disminuir los pasos y costos en la síntesis de estos *core-shell* es apropiado el uso de magnetita, Fe_3O_4 sintética proveniente de procesos de reciclado, producida industrialmente y distribuida comercialmente, con el fin de potencializar el uso de este tipo de productos de manufactura colombiana. Por estas razones es posible plantear la siguiente pregunta:

¿Teniendo en cuenta el estado del arte elaborado, es posible sintetizar sólidos magnéticos de tamaño micrométrico tipo *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ mediante el método de microemulsión inversa, a partir de magnetita (Fe_3O_4) sintética proveniente de residuos minerales de siderúrgicas?

JUSTIFICACIÓN

La recopilación bibliográfica realizada en esta revisión discute los métodos de síntesis, aplicaciones y caracterizaciones de los sistemas catalíticos *core-shell* en estado sólido, basados en magnetita, Fe_3O_4 , así como las características de este tipo de óxido magnético para ser versátilmente utilizado como soporte catalítico. De esta manera, la revisión tiene como finalidad adquirir herramientas teóricas que permitan plantear una ruta sintética y de caracterización para la obtención de sólidos inorgánicos con este tipo de estructura y propiedades; dejando de lado la preparación de la magnetita (a partir de sales de hierro (FeCl_3 y FeCl_2) que aunque es un proceso elemental y se lleva a cabo en la mayoría de investigaciones a nivel mundial, aumenta los costos de producción y la cantidad de etapas dentro del proceso de síntesis de estas estructuras *core-shell*.

En este sentido, es pertinente abordar el diseño de soportes catalíticos magnéticos de estructura *core-shell* y tamaño micrométrico (debido a la dificultad en la manipulación de partículas nanométricas), pero preparados a partir de magnetita (Fe_3O_4) sintética de uso industrial obtenida como producto del proceso de reciclado de industrias siderúrgicas. Evitando así, las etapas correspondientes a la síntesis del óxido, la disminución de los costos en el proceso y dando uso y valor agregado a minerales generados en industrias nacionales.

Los *core-shell* obtenidos y caracterizados ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$) pueden ser foco de posteriores investigaciones en el campo de catálisis heterogénea, ya sea como catalizadores y/o soportes catalíticos, por ejemplo en procesos de fotocatalisis, reacciones de síntesis orgánica, fabricación de celdas solares y de materiales con propiedades magnéticas y eléctricas, entre otros.

FORMULACIÓN DE HIPÓTESIS

EVIDENCIAS

Múltiples estudios científicos muestran el empleo de magnetita, con tamaño nanométrico, en el diseño de catalizadores heterogéneos manteniendo sus propiedades magnéticas y por tanto facilitando el proceso de separación del medio reaccionante.

La literatura científica revela diversos procesos de funcionalización de la superficie de la magnetita, algunos de ellos derivan en la formación de estructuras *core-shell* con núcleos magnéticos de Fe_3O_4 .

Sílice (SiO_2), titania (TiO_2), óxido de zinc (ZnO), entre otros materiales, se han empleado como recubrimientos en sistemas *core-shell* con núcleos magnéticos de Fe_3O_4 .

Sistemas *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ se han utilizado en el diseño de fotocatalizadores y soportes catalíticos, respectivamente.

Para el diseño de las estructuras *core-shell* antes mencionadas, se emplea exitosamente la formación de microemulsiones inversas.

HIPÓTESIS

El análisis de estudios que se centran en el diseño de catalizadores tipo *core-shell* que utilizan magnetita (Fe_3O_4) como núcleo, permite mostrar un panorama específico de las ventajas que muestra este tipo de estructuras, las cuales se asocian con la actividad y estabilidad de catalizadores soportados, entre ellas la disminución del proceso de sinterización, accesibilidad a moléculas, aprovechamiento de las propiedades del núcleo y durabilidad dentro de los ciclos catalíticos.

Así, sistemas *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$, cuyo fin se centra en aprovechar las propiedades magnéticas de la ferrita para la fácil separación del sólido de diferentes medios de reacción, son utilizados en fotocatalisis. De igual manera, se conocen aplicaciones del sólido $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ y su empleo como soporte catalítico apropiado para el anclaje de diversos sitios activos como metales, óxidos metálicos y ligantes orgánicos, entre otros. Sin embargo, en la síntesis de los sistemas $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ se emplean procesos convencionales simultáneos que implican reactivos de mayor costo y la obtención de partículas de tamaño nanométrico, las cuales frecuentemente reducen su capacidad magnética y a su vez generan riesgo ambiental por su poder de penetración en organismos vivos de diferentes ecosistemas.

Por tanto, es posible y pertinente realizar una recopilación bibliográfica estructurada de los diferentes avances científicos relacionados con la síntesis de los sistemas *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$, que permita proponer una metodología viable para la obtención de dichos sistemas a partir de magnetita industrial y comercial obtenida por procesos de reciclado y con tamaño de partícula micrométrico.

Por otra parte, se pueden sintetizar los sistemas *core-shell* mencionados mediante el diseño de microemulsiones inversas (agua/aceite: microgotas de agua suspendidas en un medio dispersante apolar). La microemulsión se formará en presencia de un tensoactivo que permitirá la estabilización de las microgotas de agua cuya función será suspender las micropartículas de magnetita. En estos sitios (ambiente polar de las micelas) se dará la hidrólisis de los precursores de sílice (tetraóxido de silicio) y de titanio (tetrabutoxido de titanio), que conducirá al anclaje químico de los mismos en la superficie de la magnetita. Finalmente, la calcinación de los sistemas *core-shell*

permitirá formar capas de sílice y titania estables y posiblemente unidas covalentemente a los núcleos magnéticos.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Organizar un estado del arte de estudios científicos recientes que aborden la síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de sólidos magnéticos con estructura *core-shell*, para el diseño de sistemas $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ por el método de microemulsión inversa, utilizando magnetita (Fe_3O_4) sintética.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Indagar en bases de datos científicas estudios del diseño de catalizadores y/o soportes catalíticos $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ con estructura *core-shell*.
- Establecer comparaciones entre los métodos de síntesis utilizados en estudios científicos para el diseño de los *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$.
- Explorar en la literatura los métodos de caracterización morfológica y estructural de magnetita, Fe_3O_4 , natural y sintética, empleada en el diseño de sistemas *core-shell*.
- Realizar un análisis morfológico y textural los diferentes sistemas *core-shell* de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ encontrados en literatura.
- Comparar cualitativa y cuantitativamente las propiedades magnéticas de sistemas *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$, de acuerdo a los diferentes hallazgos de literatura científica.
- Discutir la actividad catalítica de los sistemas *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$, con base en los resultados encontrados en literatura para diferentes reacciones.

ESTADO DEL ARTE

RESUMEN

Se desarrolla una revisión actualizada orientada a describir las características fundamentales del óxido magnetita, Fe_3O_4 las cuales confieren su uso como soporte para el diseño de estructuras sólidas magnéticas con actividad catalítica predominante. Se discuten algunos estudios en los cuales este tipo de óxido actúa como catalizador o como soporte catalítico en el desarrollo de un número importante de reacciones químicas de interés científico, tecnológico y ambiental. Teniendo en cuenta la diversidad de estructuras en las que participa este óxido, se discuten las propiedades fundamentales de los sistemas *core-shell* como materiales promisorios en procesos catalíticos heterogéneos. Describiéndose en detalle los métodos de síntesis y caracterizaciones de los catalizadores $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ y sus aplicaciones en fotocatalisis y otros tipos de reacciones catalíticas relevantes en síntesis orgánica. Con ello se pretende consolidar la información conceptual fundamental para el avance en el diseño de nuevos materiales con propiedades catalíticas, de fácil separación, accesibles, estables, activos y altamente selectivos; características ideales de un catalizador heterogéneo.

Metodología

El estado del arte se inicia con la redacción del tema específico, para ello se desarrollan y evalúan los siguientes pasos:

Selección del tema: *Catalizadores y/o soportes catalíticos con estructura core-shell, $Fe_3O_4-TiO_2$ y $Fe_3O_4-SiO_2$ y sus aplicaciones en catálisis heterogénea.*

El tema fue seleccionado teniendo en cuenta el impacto científico a nivel mundial, los alcances y beneficios que puede llegar a prestar en el contexto académico, industrial y ambiental en concordancia con las necesidades evidenciadas.

Delimitación del tema: La revisión se centra en unas aplicaciones específicas definidas a continuación para cada uno de los core-shell estudiados

$Fe_3O_4-TiO_2$: Reacciones fotocatalíticas.

$Fe_3O_4-SiO_2$: Reacciones de síntesis orgánica en procesos de catálisis heterogénea.

Recopilación y análisis de información: Se realizará la búsqueda de literatura científica con el fin de establecer una revisión bibliográfica actualizada del tema seleccionado. La búsqueda incluye publicaciones comprendidas entre los años 2000 y 2016 obtenidas de las siguientes bases de datos:

- Science Direct
- Wiley Online Library
- Journals of American Chemistry Society (ACS)
- Redalyc
- Taylor & Francis Group
- Springer

En el análisis de los artículos, inicialmente se describirán a fondo las características de la magnetita, Fe_3O_4 y sus aplicaciones como catalizador y soporte catalítico asociadas a la versatilidad del material. De igual manera se mostrara un amplio

panorama de las aplicaciones de los catalizadores $Fe_3O_4-TiO_2$ y $Fe_3O_4-SiO_2$ en diversas áreas del campo de la catálisis heterogénea, evaluando los rendimientos y eficiencias dentro de los procesos; se comparara los métodos de preparación de los mismos, profundizando en el método de microemulsión inversa y las técnicas de caracterización que les fueron aplicadas, debido a que son el fundamento para el capítulo experimental del presente trabajo.

CAPÍTULO 1

1.1 Magnetita, Fe_3O_4 propiedades y aplicaciones catalíticas

La magnetita es una mena corriente de hierro, se halla diseminada como mineral accesorio en muchas rocas ígneas, en ocasiones formando grandes masas de mineral que generalmente son muy titaníferas y aparece asociada a rocas metamórficas cristalinas. Se encuentra en las arenas negras de las playas de mar y como hojas finas y crecimientos dendríticos entre hojas de mica, es constituyente común de las formaciones férricas del precámbrico con origen químico sedimentario, principalmente en la región del Lago Superior, las cuales contienen un 25% de hierro en forma de magnetita y constituyen hoy la fuente principal de hierro en los Estados Unidos de América (Klein y Hurlbut, 1997). Los mayores depósitos del mundo se encuentran al norte de Suecia y otros depósitos importantes en Noruega y Rumania. Los imanes naturales más intensos se hallan en Siberia y en el complejo ígneo de Bushveld en república de África del sur (Klein y Hurlbut, 1997).

La magnetita Fe_3O_4 , es un óxido mixto de hierro, su composición corresponde a 27.6% de oxígeno y 72,4% de hierro. Cristaliza en un sistema cúbico centrado en las caras (FCC) ($a=8.37\text{Å}$), con estructura de *espinela inversa* (Figura 1.1) y grupo espacial $Fd3m$, la relación estequiométrica se expresa en la forma $\text{Fe}^{+3}(\text{Fe}^{+2}.\text{Fe}^{+3})_2\text{O}_4$ (Yang et al., 2011). En su celda unitaria de 56 átomos, 32 son de oxígeno y 24 son cationes de hierro, 16 en forma férrica (Fe^{+3}) y 8 en forma ferrosa (Fe^{+2}). Los átomos de oxígeno forman una celda cúbica centrada en las caras y los cationes de hierro están alojados en los espacios intersticiales; las posiciones tetraédricas corresponden específicamente a cationes Fe^{+3} y en las posiciones octaédricas se alojan cationes Fe^{+3} y Fe^{+2} en igual proporción. Generalmente, los cristales de magnetita son

octaédricos, debido a la mezcla de capas tetraédricas y octaédricas a lo largo de la dirección [111] lo que genera la superposición de planos (111), los cuales se consideran más estables (con menor energía de superficie) en las estructuras FCC (Li et al., 2014^a; Wang 2000), sin embargo, la velocidad de crecimiento en la dirección [100] con respecto a la velocidad de crecimiento del cristal en la dirección [111] es mayor, razón por la cual los cristales de magnetita, Fe_3O_4 adoptan preferencialmente forma octaédrica (Cornell y Schwertmann, 2003; Schwertmann y Cornell, 2000). En la [Tabla 1](#) se describen algunas características generales.

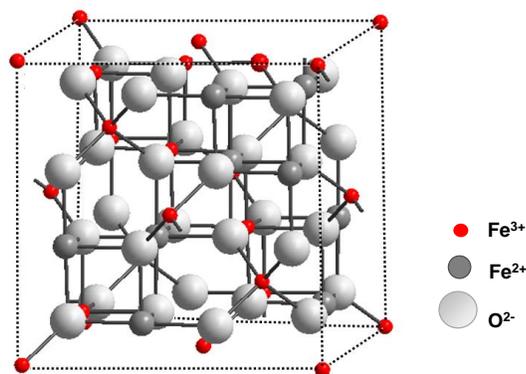


Figura 1.1 Estructura de espinela inversa de Fe_3O_4 (Noval et al, 2016)

La disposición regular de las capas cristalinas (octaédricas y tetraédricas) en su estructura ocasiona la formación de la base para dos sub-redes cúbicas intercaladas con contribuciones de momentos magnéticos desiguales y antiparalelos (Mazo-Zuluaga 2011); lo que da lugar al comportamiento ferrimagnético (los momentos magnéticos de los espines de todos los iones Fe^{3+} se anulan entre sí y no contribuyen a la magnetización del sólido, en comparación con los iones Fe^{2+} que si tienen sus momentos magnéticos alineados en la misma dirección y su momento total es responsable de la magnetización neta de este tipo de material) a temperatura menor de la temperatura Curie ($T < 585 \text{ }^\circ\text{C}$), por encima de ésta el óxido muestra un comportamiento paramagnético (Callister 2007).

Tabla 1. Características generales de la magnetita natural (Klein y Hurlbut, 1997)

Fórmula química	FeFe ₂ O ₄ (Fe ²⁺ Fe ³⁺ ₂ O ₄), Fe ₃ O ₄
Clase	Óxido
Grupo	Espinela
Etimología	Localidad de Magnesia, en Macedonia. Una fábula de Plinio atribuía el nombre al de un pastor de nombre Magnes que descubrió el mineral al observar que se adhería a los clavos de su calzado.
CRISTALOGRAFÍA	
Sistema y clase	Isométrico 4/m $\bar{3}$ 2/m
Tipo de celda unitaria	Cúbica (espinela inversa)
Grupo espacial	Fd $\bar{3}$ m a = 8,40 Å; Z = 8
Posiciones en difracción de rayos X (DRX)	Valores de espaciado interplanar <i>d</i> (Å): 2,96 – 2,53 – 1,61 – 1,48 – 1,09
PROPIEDADES FÍSICAS	
Color	Negro
Brillo	Metálico
Densidad	5,2 g/cm ³
Óptica	Opaco, de color gris e isótropo.
Magnetismo	Ferrimagnética
Forma de presentarse	Frecuentemente en cristales octoédricos, raramente en dodecaédricos. Masivo o diseminado en agregados, gránulos compactos, también en arenas sueltas magnéticas.

La magnetita presenta características de semimetal a temperaturas superiores a $T_v \approx 120$ K (Temperatura Verwey) debido a las transiciones electrónicas que ocurren entre los cationes Fe⁺³ y Fe⁺² en las posiciones octaédricas, fenómeno conocido como *electron hopping* (Mazo-Zuluaga y Restrepo 2006), ocasionando mayor conductividad eléctrica y térmica en comparación con otras ferritas de características similares.

Algunas propiedades magnéticas dependen fuertemente del tamaño de partícula. A escala nanométrica propiedades como la magnetización de saturación (M_s), la remanencia magnética (B_r) y la fuerza coercitiva (H_c) disminuyen drásticamente, y en consecuencia las nanopartículas exhiben un comportamiento denominado superparamagnético (Kumar et al., 2015).

El superparamagnetismo que exhibe las nanopartículas de magnetita, Fe_3O_4 , se produce debido a que la elevada energía térmica de las mismas pueden superar las fuerzas de unión magnéticas ocasionando que los momentos magnéticos atómicos fluctúen al azar. Este tipo de partículas adquieren cierta magnetización cuando se aplica un campo magnético externo; pero debido a la elevada energía térmica que posee dicha magnetización se pierde cuando este último es retirado (Bean y Livingston 1959; Hou et al., 2003). Lo que puede implicar una fácil separación del resto de componentes en una reacción química.

A nivel de superficie los sitios activos de la magnetita de manera preferencial para los planos (111) (Figura 1.2) son los cationes de hierro (Fe^{+3}), los cuales se comportan como ácidos de Lewis y se organizan en una monocapa formando una estructura 2X2 con una celda unidad de 5.94 Å, de igual manera los aniones de oxígeno (O^{2-}) que no están totalmente coordinados actúan como bases de Bronsted, ambos sitios activos se encuentran en la superficie accesible a los sustratos, lo que confiere a la magnetita, Fe_3O_4 , características potenciales como catalizador y como soporte catalítico magnético (Yang et al., 2009; Rim et al., 2012).

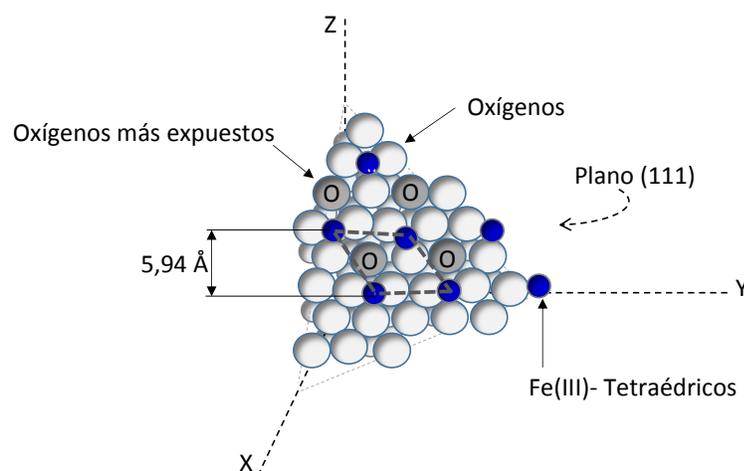


Figura 1.2 Sitios activos expuestos en el plano (111) de la superficie de la magnetita (Fe_3O_4), de acuerdo a la información de Rim et al. (2012).

Debido a las desventajas propias de los procesos de catálisis homogénea como la dificultad para separar el catalizador del producto final de reacción estos no se comercializan (Polshettiwar y Varma 2010), dando paso al empleo de sistemas catalíticos heterogéneos como estrategia para superar los problemas de separación, debido al empleo de materiales en fase diferente (típicamente sólidos) a los reactivos y productos de la reacción. En este sentido, los catalizadores heterogéneos están ganando importancia debido a sus ventajas técnicas, como la fácil separación de los medios de reacción (favorecida cuando los materiales poseen comportamiento magnético) (Ranganath y Glorius 2011; Polshettiwar et al., 2011; Zeng et al., 2011), la reutilización sin pérdida considerable de la actividad catalítica durante varios ensayos, condiciones de reacción frecuentemente suaves o moderadas, alta selectividad y buenos rendimientos de reacción en tiempos favorables.

La magnetita (Fe_3O_4) ha sido empleada como catalizador o como soporte de catalizadores en cientos de procesos de catálisis heterogénea debido a sus características: comportamiento ferrimagnético o superparamagnético (cuando las partículas son nanométricas) (Ranganath y Glorius 2011), fácil preparación, posibilidad de funcionalización de su superficie, carácter inerte, estabilidad durante las reacciones y baja toxicidad.

Para tal fin, el tamaño de partícula a nivel nanométrico es un factor determinante, pues las nanopartículas (1-100 nm) exhiben propiedades sustancialmente diferentes de las que presenta el material en forma másica (Gawande et al, 2013^a). En una nanopartícula de 13 átomos se calcula que el 92% de éstos son átomos de la superficie, mientras que en una nanopartícula de 55 átomos sólo el 76% son átomos de la superficie, en una de 147 el 63%, en una de 309 el 52% y en una de 1415 el 35% (Ranganath y Glorius, 2011), esto significa que las nanopartículas poseen mayor cantidad de átomos expuestos en la superficie. Por tanto, la actividad catalítica de la magnetita (Fe_3O_4) se incrementa con el empleo de nanopartículas ya que éstas contienen mayor cantidad de sitios activos accesibles, esto favorece la funcionalización de su superficie con metales, óxidos metálicos o ligantes de diferente naturaleza con actividad catalítica específica.

En este sentido, el interés de muchas investigaciones a lo largo de los últimos años se ha focalizado en la síntesis de nanopartículas de magnetita y su acción directa como catalizadores, o como soporte magnético en la preparación de éstos.

Debido a sus propiedades óxido-reductoras, la magnetita, puede aportar sitios activos directamente, sin modificaciones ni funcionalización de su superficie, siendo catalizador, en diferentes síntesis y transformaciones orgánicas (Rajabi et al., 2012; Vaddula et al., 2012), específicamente en los procesos de producción de química fina

y química farmacéutica (Barbaro et al., 2012). Estudios relacionados fueron reportados por Gawande et al., 2013^a, Baeza et al., 2016, Karami et al. 2012, Firouzabadi et al. 2011, Mojtahedi et al., 2012, Parella et al., 2012 y Saadatjoo et al., 2012, en todos los casos el catalizador se separó magnéticamente del medio de reacción, aumento la selectividad (por ejemplo, enantioselectividad, diastereoselectividad, quimioselectividad y regioselectividad) hacia los productos deseados y obtuvo mejores rendimientos en comparación con los mismos procesos llevados a cabo mediante catálisis homogénea, además fue reutilizado en varios ensayos posteriores sin pérdida aparente de la actividad catalítica.

De igual manera, en los últimos años, algunos investigadores como Gawande et al. (2012^c), Gawande et al. (2012^b), Cano et al. (2012^a), Liu et al. (2008), Sá et al. (2014), Cano et al. (2012^b), Kotani et al. (2006), Shelke et al. (2014), Rojas et al. (2010), Aliaga et al. (2010), Pérez et al. (2014), Kokate et al. (2015), Hu et al. (2012), y Movassagh et al. (2015), desarrollaron síntesis de catalizadores mixtos utilizando magnetita, Fe₃O₄, como soporte catalítico, haciendo uso de la capacidad de modificación de su superficie, la cual resulta apropiada para la inmovilización de metales, (comúnmente nique, rutenio, cobalto, platino, rodio, oro) y óxidos metálicos. Las ventajas propias del empleo de este tipo de materiales descritas anteriormente, fueron evidenciadas en estos estudios, los cuales también se desarrollaron entorno a la producción de reacciones orgánicas de oxidación, reducción, acoplamiento, alquilación y síntesis asimétricas entre otras, muchas de las cuales participan en procesos de química fina, en la obtención de moléculas con actividad biológica y de productos e intermediarios farmacéuticos.

También es importante mencionar que este tipo de óxido (Fe₃O₄) ha sido empleado como soporte de catalizadores heterogéneos, separables magnéticamente, en los cuales los metales o iones metálicos no se anclan directamente sobre la superficie sino a través de ligantes y/o conectores específicos funcionales, tales casos son descritos por Hu et al. (2012), Movassagh et al. (2015) y Zeng et al. 2011 en donde utilizan ligantes quirales para diversas reacciones de síntesis asimétrica, por otro lado el uso de organocatalizadores como el ácido 4- piperidincarboxílico (4-ppc) (Karaoglu et al., 2012) y aminoácidos como prolina (Chouhan et al., 2007) y cisteína (Kalhafi-Nezhad et al., 2015) también han sido anclados covalentemente sobre la superficie de nanopartículas de Fe₃O₄, entre otros ejemplos (Arundhathi et al., 2011; Saberi et al., 2013) ilustrativos de la variedad de estructuras orgánicas catalíticamente activas con las que puede funcionalizarse la magnetita para este tipo de aplicaciones.

Finalmente, cabe mencionar que la magnetita, Fe₃O₄, también se emplea en estudios actuales sobre tratamientos de remediación ambiental para la eliminación de materia orgánica y otros tipos de contaminantes del agua y del aire, como alternativa de

control ante las emisiones provenientes de muchos procesos industriales. Algunos estudios relacionados, son la mineralización de pentaclorofenol (Xue et al., 2009), la degradación total de p-nitrofenol (Sun y Lemley, 2011), la oxidación total de nitrobenzeno (Lee et al., 2010) todos ellos empleando procesos tipo Fenton bajo condiciones ambientales de temperatura y presión. Por otro lado, el empleo de radiación ultravioleta (UV) en procesos tipo Fenton fotoasistidos para evaluar el desempeño de la magnetita como catalizador, actualmente es ampliamente discutido, ejemplos de estos estudios son los desarrollados por Reza et al. (2016), Minella et al. 2014, Hou et al. (2016) y Cheng et al. (2012).

No cabe duda que la magnetita, Fe_3O_4 es un material con óptimo desempeño en procesos de catálisis heterogénea debido a las propiedades físico-químicas que definen su comportamiento. En la última década el uso de este óxido como catalizador heterogéneo contribuyó en gran medida en muchos procesos y transformaciones de síntesis orgánica, sin embargo el diseño de nanocatalizadores con magnetita, Fe_3O_4 como soporte funcionalizado ha dado como resultado la optimización general de procesos factibles a escala industrial, para la producción de diversos tipos de reacciones orgánicas de oxidación, reducción, acoplamiento, alquilación y síntesis asimétricas entre otras, muchas de las cuales participan en procesos de química fina, en la obtención de moléculas con actividad biológica y de productos e intermediarios farmacéuticos.

Los nanocatalizadores soportados de magnetita, Fe_3O_4 , han permitido la sostenibilidad de este tipo de protocolos, sin lugar a dudas por la composición estructural de este óxido, lo que explica la funcionalización de su superficie (inmovilización de metales y moléculas orgánicas características), además de la fácil recuperación de los medios de reacción (decantación magnética) y la posibilidad de ser reusados en varios ensayos posteriores, por tanto son nanocatalizadores accesibles, estables, activos y altamente selectivos.

En general, la catálisis que implica nanopartículas de magnetita, Fe_3O_4 libre o soportada es un foco importante y creciente en este campo científico, no solo en protocolos relacionados con síntesis orgánicas sino en otros tipos de procesos catalíticos como la fotocatalisis, cuyos estudios han permitido avances significativos en la degradación de contaminantes de agua y aire.

De este modo, la magnetita, Fe_3O_4 , puede ser definida como un material promisorio en el presente y futuro para muchas proyecciones científicas, relacionadas con la síntesis de sólidos inorgánicos que puedan actuar como catalizadores o soportes

catalíticos, ejemplo de estos son los sistemas *core-shell* los cuales serán discutidos en detalle en el capítulo 2.

CAPÍTULO 2

2.1 Catalizadores con estructura *core-shell* basados en magnetita, Fe₃O₄.

Durante las últimas décadas, los sólidos con estructura *core-shell*, han sido punto de interés de muchas investigaciones, debido a las aplicaciones versátiles en química de materiales y otros campos como ingeniería electrónica, biomedicina (Chatterjee et al., 2014; Hanh Ta et al., 2016), química farmacéutica, óptica y catálisis.

Estos materiales, son altamente funcionales con propiedades superficiales modificables y muestran mayor reactividad y estabilidad térmica (entre otras propiedades) en los procesos, en comparación con los materiales individuales que los componen (Zhang et al., 2013; Zhang et al., 2012).

Debido a las propiedades estructurales descritas en el capítulo anterior, la magnetita, Fe₃O₄ es utilizada con frecuencia como núcleo magnético en la síntesis de catalizadores y soportes catalíticos con estructura *core-shell*. Específicamente en el campo de catálisis heterogénea los catalizadores *core-shell* presentan mayor estabilidad estructural y actividad catalítica, debido al control de las interacciones que pueden presentarse entre los diferentes componentes (*core* y *shell*) (Zhang et al., 2013). En la mayoría de estudios relacionados, el tamaño de partículas *core-shell* sintetizadas es de orden nanométrico (1–100 nm), ya que bajo estas condiciones presentan mayor área superficial, por tanto, mayor eficiencia catalítica. De igual manera, debido al carácter magnético de Fe₃O₄ estos materiales pueden ser fácilmente separados de los medios de reacción, lo que ha potencializado su uso en diversas reacciones catalíticas en los últimos años.

A continuación se describen en detalle la composición estructural y las características principales de los sistemas *core-shell*, así como la descripción general de estudios que abordan la síntesis de los catalizadores y/o soportes catalíticos Fe₃O₄-TiO₂ y Fe₃O₄-SiO₂.

2.1.1 Estructuras core-shell

Una estructura *core-shell* se refiere a una partícula compuesta de capas, la primera denominada *core* (núcleo) o capa interna que es totalmente recubierta por otra conocida como *shell* (recubrimiento) o capa externa. Estas capas pueden consistir en diferentes combinaciones de materiales (inorgánicos/inorgánicos, inorgánicos/orgánicos, orgánicos/inorgánicos y orgánicos/orgánicos) en estrecha interacción, de la selección de estos materiales depende las aplicaciones y uso de los *core-shell* (Chaudhuri y Paria 2012; Mélinon et al., 2014). Por tanto, en este tipo de estructuras la composición química en la superficie es diferente en comparación con la región central, lo que los hace sólidos funcionales con propiedades mejoradas en relación a los materiales individuales que los componen. Dentro de estas propiedades pueden mencionarse mayor estabilidad, reactividad, área superficial, características magnéticas y ópticas (Zhang et al., 2013; Zhang et al., 2012).

Las nanopartículas *core-shell* se pueden clasificar en función de sus características estructurales (Figuras 2.1 y 2.2), las representaciones de la Figura 2.1 pueden describirse de la siguiente manera: (a) un *core* recubierto por un *shell*, (b) múltiples *cores* inmersos en un mismo *shell* y (c) estructuras de campana o “*yolk-shell*” que consisten en un *core* encapsulado en un *shell* con un vacío predominante entre ellos (Hu et al., 2014). Todos estos tipos de estructuras se presentan en partículas de diámetro variable.

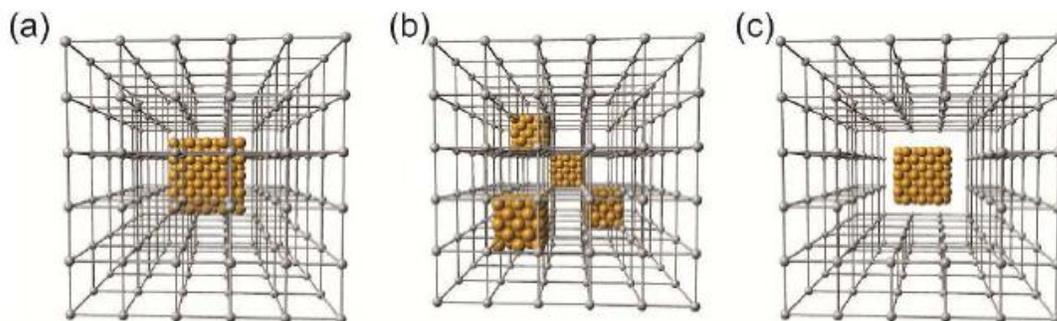


Figura 2.1 Tipos de estructuras core-shell (a) estructura core-shell única. (b) múltiples core en una estructura shell (c) estructuras yolk-shell (Hu et al., 2014)

Por otro lado, en la Figura 2.2, se muestran posibles formas en las que pueden ser sintetizadas las nanopartículas *core-shell*, las formas esféricas son las más comunes (Figura 2.2.a), aunque pueden ser sintetizadas adoptando otros tipos de formas (Figura 2.2.b) cuando los *cores* (núcleos) no son esféricos; también se muestran diversas maneras de organizar el *core* y *shell* en la estructura, ejemplos de estos casos son las nanoestructuras metalodieléctricas, multicapas o *nanomatryushka*,

representadas en la [Figura 2.2.d](#), este tipo de *core-shell* están conformados por capas dieléctricas de materiales característicos, las cuales separan capas metálicas concéntricas ([Chaudhuri y Paria, 2012](#)) y son de gran importancia por las propiedades plasmónicas que presentan ([Wang et al., 2007](#)), también es posible sintetizar este tipo de nanopartículas con *cores* (núcleos) móviles dentro de un *shell* vacío uniforme ([Figura 2.2.e](#))

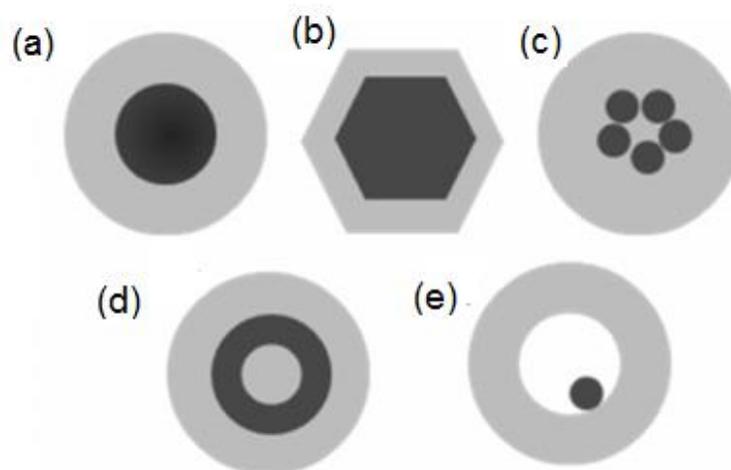


Figura 2.2 Tipos de estructuras *core-shell* (a) esféricas, (b) hexagonales centrales (c) múltiples cores pequeños recubiertos (d) estructura nanomatrix (e) core móvil dentro del recubrimiento ([Chaudhuri y Paria, 2012](#)).

La forma de las nanopartículas *core-shell* es un factor importante, aunque del tamaño de este tipo de estructuras dependen muchas propiedades como la actividad catalítica, la saturación magnética y la magnetización permanente, otras propiedades como las ópticas, los puntos de fusión, la superficie mejorada de dispersión Raman, la coercitividad, entre otras dependen de la forma que estas posean ([Chaudhuri y Paria, 2012](#)).

Los sólidos con estructura *core-shell* han sido ampliamente utilizados como catalizadores y las funciones del núcleo o del recubrimiento pueden variar entre diferentes reacciones, en algunos casos (i) el *core* sirve como apoyo y el *shell* es el sitio activo, en otros (ii) el *core* es el sitio activo y el *shell* funciona como protector y (iii) tanto el *core* como el *shell* pueden actuar como sitios activos ([Wei et al., 2011](#)), lo que confiere a este tipo de estructuras una elevada funcionabilidad en los procesos catalíticos, ya que pueden aumentar la actividad y estabilidad de un metal cuando este es utilizado como recubrimiento (*shell*) si se compara con las partículas libres (monometálicas) del mismo ([Kibler et al., 2003](#); [Ruvinsky et al., 2008](#)) lo que se

explica por los cambios electrónicos, estructurales y morfológicos inducidos en este tipo de estructuras.

De igual manera, el uso de nanocatalizadores *core-shell* enfrenta quizá uno de los problemas más comunes en catálisis heterogénea y es la estabilidad de las fases activas dispersas. Las nanopartículas poseen alta energía superficial, por ende, tienden rápidamente a sinterizar en grupos más voluminosos, este proceso se da generalmente en las condiciones típicas de reacciones catalizadas (Zhang et al., 2013). La sinterización conduce a la reducción de la superficie activa y también a la pérdida de las propiedades únicas del nanocatalizador (Bartholomew, 2001); para evitar este proceso es necesario proporcionar un recubrimiento a las nanopartículas catalíticas, generalmente los recubrimientos (*shell*) más empleados son de naturaleza porosa (Hu et al., 2014) ya que garantizan la accesibilidad de las moléculas al metal activo (que actúa como núcleo), aumentan la durabilidad de los mismos, presentan selectividad hacia diferentes tamaños de moléculas y controlan la velocidad de difusión, la orientación y configuración de moléculas en la superficie (De Rogatis et al., 2010). En este sentido se puede decir, que la síntesis de nanocatalizadores con estructura *core-shell*, surgen como alternativa eficiente para mejorar dificultades propias de los procesos catalíticos heterogéneos, además de presentar ventajas asociadas a bajo impacto ambiental, selectividad en reacciones, tiempos limitados de reacción, reciclaje y reutilizabilidad del nanocatalizador entre otras.

2.1.2 Estructuras *core-shell* con magnetita, Fe₃O₄ como núcleo

Actualmente son muchos los estudios que se ocupan de la síntesis y caracterización de los sistemas *core-shell* que utilizan magnetita, Fe₃O₄ en su estructura, debido al comportamiento magnético que presenta este tipo de ferrita, (superparamagnético en partículas de tamaño nanométrico y ferrimagnético en partículas másicas) (Kumar et al., 2015; Gawande et al., 2013^a), además de la fácil funcionalización de su superficie y su carácter inerte (Yang et al., 2009), como se describió en el capítulo anterior. Estos catalizadores incluyen aplicaciones relacionadas con sistemas de liberación de fármacos (Zhang et al., 2007), fluidos magnéticos (Xu et al., 2005), biocatalizadores enzimáticos (Lee et al., 2008), materiales anódicos de baterías (Liu et al., 2008), soportes para la inmovilización de proteínas (Ma et al., 2003), evaluación de propiedades plasmónicas (Xu et al., 2007), nanocompuestos útiles en la construcción de materiales magnéticos mejorados (Zeng et al., 2004) y otras más recientes, como la adsorción de cationes contaminantes de medios acuosos utilizando MOF (Yang et al., 2016), el control enzimático en la producción de oligoazúcares (Tavares et al., 2016) y biosensores fluorescentes para la detección de ADN en suero humano (Li et al., 2016^b). Sin embargo, la presente discusión se centra en describir a fondo los

procesos fotocatalíticos y catalíticos de los sólidos con estructura *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ respectivamente.

En la última década estos sistemas *core-shell* ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$), de acuerdo con los estudios que se describirán en los capítulos posteriores, han sido objeto de investigación en catálisis heterogénea y se muestran como sólidos potenciales en este campo, por las características magnéticas asociadas al núcleo (*core*) de magnetita, lo que implica la fácil separación del medio de reacción mediante un campo magnético externo, por otro lado, proporcionan selectividad, óptimos rendimientos y la posibilidad de ser reutilizados sin pérdida aparente de la actividad catalítica, en todos los procesos en los que son empleados. De acuerdo con la revisión literaria, estos catalizadores son sintetizados en su gran mayoría como partículas de tamaño nanométrico (1-100 nm), con el fin de obtener mayor área superficial, lo que conlleva a mayor actividad como catalizadores, además, cabe resaltar que la estructura de núcleo magnético (Fe_3O_4) envuelto en óxidos inorgánicos como titanía (TiO_2) y sílice (SiO_2), brinda mayor estabilidad al catalizador y resuelve problemas asociados a la separación del mismo en medios acuosos, lo que resulta ser una alternativa prometedora a nivel industrial, dejando de lado el empleo de solventes en los procesos de filtración.

En este sentido, posteriormente se discutirán los métodos de síntesis y caracterización más empleados de los catalizadores con estructura *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$, así como sus aplicaciones fotocatalíticas (para la degradación de contaminantes, tejidos celulares, entre otros) y catalíticas en diversos tipos de reacciones orgánicas, respectivamente. Para el caso del sólido $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ también se discutirá su participación como soporte catalítico en la síntesis de otros catalizadores.

CAPÍTULO 3

3.1 Métodos de síntesis y caracterización de los catalizadores con estructura *core-shell* Fe₃O₄-TiO₂ y Fe₃O₄-SiO₂

Múltiples estudios durante la última década se han orientado a la síntesis y caracterización de nanoestructuras *core-shell* Fe₃O₄-TiO₂ y Fe₃O₄-SiO₂ con fines catalíticos, en todos ellos diversos métodos de síntesis se han utilizado y la manipulación de los parámetros y condiciones proporcionan un control racional de la morfología de estas nanopartículas y provee los medios para adaptar las propiedades de los materiales durante el proceso de síntesis. Otro aspecto fundamental de la síntesis es la estabilización de las nanopartículas de tal manera que puedan mantener su tamaño (nanométrico 1-100 nm) y su forma en función del tiempo, además de garantizar un recubrimiento apropiado de los respectivos óxidos (TiO₂ y SiO₂) sobre el núcleo magnético (Fe₃O₄).

En todos los casos de la revisión, inicialmente se procede a la obtención del núcleo (*core*) magnético (Fe₃O₄), para ello los métodos más empleados comprenden síntesis en sistemas acuosos como sol-gel y co-precipitación y otros que involucran la precipitación de reactivos como el método solvotérmico (Mélinon et al., 2014), posteriormente sobre el núcleo (*core*) se deposita el óxido inorgánico (TiO₂ o SiO₂) el cual forma el recubrimiento (*Shell*). Generalmente los métodos más empleados para ello son Stöber (microemulsión) y sol-gel. El espesor del recubrimiento (*shell*) se controla principalmente por la cantidad introducida del precursor del óxido, pero el tamaño de núcleo puede influir en el crecimiento del mismo (Mélinon et al., 2014).

En general, existen diversos métodos de síntesis de nanopartículas *core-shell* en sistemas acuosos (Figura 3.1) y otros en fase de vapor como el método solvotérmico, a continuación se describe en detalle las características generales de cada uno de

ellos y se relacionan algunos estudios en los que han sido empleados específicamente para la obtención de nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$.



Figura 3.1 Métodos convencionales de síntesis de nanopartículas *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$. Adaptado de (Yang et al. 2012)

En cuanto a los métodos para la síntesis de nanopartículas con estructura *core-shell* se mencionaran aquellos que involucran interacciones electrostáticas entre las nanopartículas que conforman el núcleo (*core*) y las nanopartículas que forman el recubrimiento (*shell*), los más destacados a lo largo de diversas investigaciones en la última década son:

3.1.1 Método sol-gel

Es un método químico en fase húmeda, consiste en una solución que actúa como precursor para la formación de una red integrada ya sea de partículas discretas o de una red de polímeros. Los precursores típicos en este proceso son alcóxidos y cloruros metálicos, los cuales usualmente experimentan cuatro etapas durante el proceso: (i) formación del gel, (ii) policondensación (iii) gelación y (iv) descomposición térmica; en estas etapas se forma inicialmente una dispersión coloidal, que luego de una polimerización lenta forma un gel, cuya red infinita se encuentra hinchada por la presencia de solvente. La formación del gel se da cuando la concentración de la especie dispersa aumenta, por lo que el solvente es atrapado entre estas partículas y así la red polimérica impide que el líquido se separe, mientras el líquido previene que el sólido colapse en una masa compacta. La deshidratación

parcial de un gel produce un residuo sólido elástico que se conoce como xerogel. Finalmente, este material es completamente deshidratado y eventualmente tratado térmicamente en flujo de gas para obtener el material nanoestructurado final (de-Jong, 2009).

En general, los alcóxidos precursores son sensibles a la humedad, se descomponen fácilmente, es por ello que la reacción de hidrólisis para la formación del gel se lleva a cabo usando alcoholes como solvente común para los diferentes líquidos inmiscibles.

El método sol-gel se ha empleado con éxito en la síntesis de nanopartículas Fe_3O_4 - TiO_2 (Li et al., 2016^c; Shen et al 2015; Yuan et al., 2012) a partir de precursores de sales de hierro (FeCl_3 y FeCl_2) y alcóxidos de titanio ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OTi}$), obteniendo en todos los casos citados recubrimientos de TiO_2 apropiados sobre las nanopartículas de magnetita.

3.1.2 Co-precipitación

La reacción de precipitación, implica dos o más sales solubles en agua que reaccionan entre sí para formar al menos una sal insoluble que precipita del medio. El producto de solubilidad del compuesto precipitado es el parámetro más importante a tener en cuenta, por lo que inicialmente la reacción se lleva a cabo en fase líquida pero las partículas se obtienen en estado sólido. El mecanismo de formación de nanopartículas a través de la precipitación es una combinación de tres pasos separados uno tras otro (i) la nucleación, (ii) el crecimiento y (iii) la aglomeración (Chaudhuri y Paria, 2012).

3.1.3 Secado por aspersión

Esta técnica es otro método apropiado para la síntesis de *core-shell* nanoestructurados, la operación unitaria implica la atomización de una muestra líquida (solución, emulsión o suspensión) en una corriente de gas caliente (normalmente aire) para obtener instantáneamente un polvo (Urruchurto et al., 2012)

La atomización de la solución que va a ser secada en forma de gotas muy finas se realiza mediante un disco rotativo o boquilla de pulverización, generalmente en el seno de la cámara sometida a una corriente controlada de aire caliente el cual puede alcanzar una temperatura que oscila entre 100 y 300 °C, lo que ocasiona la vaporización rápida del solvente (generalmente agua) de la solución, emulsión o suspensión tratada. En este proceso se aumenta de manera gradual el área de la superficie del producto pulverizado. Generándose así partículas de geometría

esférica que tienen aspecto de espuma desecada y presentan gran solubilidad (López 2010). Cuando la suspensión consiste en nanopartículas primarias coloidales, el material resultante se componen de nanopartículas que forman polvos nanoestructurados (Urruchurto et al., 2012). La síntesis de estructuras *core-shell* se realiza mediante una heteroaculación capa a capa con la intervención del secado por aspersion tal como lo reporta Costa et al. 2012.

3.1.4 Microemulsión inversa

A continuación, se hace una descripción detallada de este método sintético, debido a que fue utilizado en la parte experimental del presente trabajo, para la obtención de los sistemas tipo *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$.

Las microemulsiones agua en aceite (w/o) o inversas son dispersiones termodinámicamente estables y ópticamente isotrópicas de nanogotas de agua estabilizadas por uno o varios tensoactivos en una fase oleica externa Qi et al. (1996). La caracterización de las microemulsiones es de suma importancia cuando éstas son utilizadas como medio de síntesis de nanopartículas, ya que en la mayoría de los casos, la forma y tamaño de las micelas determina las características de las nanopartículas sintetizadas dentro de ellas (Gutierrez et al., 2010)

Las microemulsiones se componen de una mezcla de una fase de agua y una fase de aceite que contiene compuestos reaccionantes y agentes tensoactivos concomitantes. El tamaño de las gotitas de agua dispersas en la fase de aceite es una función de la composición de la microemulsión, tipo de tensoactivos y concentración de los reactivos en la fase de agua (Nourafkan et al., 2014). Las gotitas de agua cubiertas por moléculas de tensoactivo actúan como micro-reactores y ofrecen un único micro-entorno para la formación de nanopartículas. Las reacciones químicas, la nucleación, el crecimiento, la aglomeración se rigen por la interacción de intercambio de las gotas y la macro-mezcla. La forma de los agregados micelares y la formación de microemulsión puede ser controlado y comprendido a partir del agente tensoactivo en el montaje micelar (Tan et al., 2011).

En el método de microemulsión, no sólo las concentraciones sino también el tipo de tensoactivos afecta la morfología y el tamaño de las nanopartículas. En este sentido, Nourafkan et al. 2014 en la síntesis de partículas de carbonato de calcio, determinaron que la presencia de surfactantes catiónicos y no iónicos reduce el tamaño del cristal y cambia la morfología, mientras que los surfactantes aniónicos incrementan la aglomeración de partículas

Existen parámetros específicos relacionados con este método para la síntesis de nanopartículas (NPs); ya que el tamaño de estas se ve limitado por el tamaño de las micelas que se rige principalmente por la cantidad de agua y tensoactivo.

En concordancia con [Ding et al. \(2012\)](#), para la síntesis de *core-shell* se debe tener en cuenta los siguientes factores:

1. El revestimiento uniforme del recubrimiento (*shell*) es fuertemente dependiente de la relación molar de amoníaco y la sustancia que se utilizara para el recubrimiento (*shell*), al igual que del tamaño y el contenido de las partículas de Fe_3O_4 . No se puede adaptar los mismos parámetros de recubrimiento para nanopartículas de Fe_3O_4 de diferentes tamaños. Así debe de existir una coincidencia del número de NPs Fe_3O_4 con el número de dominios acuosos. El número de dominios acuosos es determinado por una relación entre la cantidad de amoníaco y tensoactivo adicionadas. Un dominio acuoso pequeño es beneficioso para la obtención de un recubrimiento (*shell*) ultrafino, mientras que un dominio acuoso grande es necesario para recubrimientos más gruesos.
2. Para obtener un recubrimiento (*shell*) de mayor grosor es mucho más eficaz adicionar la sustancia de manera fraccionada gota a gota, con lo que se reducen las partículas de Fe_3O_4 sin recubrimiento.

Así [Ding et al. \(2012\)](#) utilizaron el método de microemulsión inversa para la síntesis de nanopartículas *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$, en donde se obtuvo diferentes grosores del recubrimiento de silice, controlando la coincidencia del número de partículas de Fe_3O_4 con la cantidad de dominios acuosos.

Para subsanar las deficiencias relacionadas con los sistemas acuosos mencionados, por ejemplo, estabilidad coloidal (estado de agregación de las nanopartículas) y el tamaño final de partícula, la síntesis de estructuras *core-shell* con disolventes orgánicos en el método solvotermal es ampliamente desarrollada ([Mélinon et al., 2014](#)).

3.1.5 Síntesis solvotérmica – hidrotérmica

Este método consiste en el calentamiento por encima del punto de ebullición de un precursor metálico disuelto en un líquido en un recipiente cerrado, lo que genera una presión superior a la atmosférica. Cuando el líquido habitual es el agua, la técnica recibe el nombre de síntesis hidrotérmica y en presencia de otros medios líquidos como disolventes orgánicos, amoníaco líquido, hidracina, entre otros, se habla de síntesis solvotermal. En este tipo de técnicas normalmente los tiempos de reacción son largos (comparados con otros métodos químicos, ya discutidos). Las condiciones de este

proceso tienen como objetivo lograr una mejor disolución o reacción de los componentes (a diferencia de las condiciones habituales). Este método conduce a nanopartículas óptimamente recubiertas y por lo tanto, a suspensiones estables de estas (no agregados) en disolventes orgánicos (Mélinon et al., 2014).

3.1.6 Proceso Stöber

Es un método específico para la síntesis de nanopartículas de sílice, SiO₂, a partir de compuestos precursores como tetraetoxisilano (TEOS), en presencia de una solución agua, alcohol (generalmente etanol) y amoníaco. Tras la agitación de la solución ocurre la policondensación de TEOS y se obtienen las nanopartículas de sílice resultantes (Stöber et al., 1968).

Para el revestimiento (*shell*) de sílice en nanopartículas *core-shell*, este método es ampliamente utilizado por su versatilidad, debido a que no requiere procedimientos complicados o instrumentos, además puede producir este tipo de nanoestructuras monodispersadas con una superficie lisa, uniforme y de espesor controlable (Bai et al., 2016), estandarizando parámetros como la temperatura, la concentración de TEOS y amoníaco y el tipo de solvente.

Los métodos mencionados hasta el momento hacen parte de la estrategia *bottom-up*, los cuales producen partículas de tamaño más pequeño y resultan ser rentables debido a la precisión absoluta, control completo sobre el proceso y mínimas pérdidas de energía en comparación con otras estrategias de síntesis como *top-down*, por ende, son ampliamente empleados para obtención de partículas *core-shell* ya que se requiere máximo control para lograr un recubrimiento (*shell*) uniforme (Chaudhuri y Paria, 2012).

En los últimos años se ha publicado un número considerable de trabajos relacionados con la síntesis de nanopartículas con estructura *core-shell* Fe₃O₄-TiO₂ y Fe₃O₄-SiO₂, en la [Tabla 3.1](#) se presenta el resumen de las técnicas empleadas.

La caracterización de las nanopartículas *core-shell* (Fe₃O₄-TiO₂ y Fe₃O₄-SiO₂), también ha sido ampliamente discutida. Diferentes técnicas experimentales están especialmente adaptadas a la determinación de esta estructura y su interfaz (Mélinon et al., 2014); Lo que implica el análisis de un número amplio de parámetros químicos y físicos, como la morfología, la organización estructural, el tamaño, las características químicas de la superficie y la presencia de impurezas. Dentro de las técnicas más empleadas para dicha caracterización se contemplan la microscopía electrónica de transmisión (TEM) y la microscopía electrónica de barrido (SEM) para la determinación de morfología y tamaño. SEM puede estar acoplado a espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX) para el análisis elemental de la superficie (*shell*). Recientemente FE-SEM (emisión de campo SEM) obtiene

imágenes de mayor aumento lo que permite una caracterización a fondo de la estructura de la superficie. Por otro lado, las imágenes TEM confirman la formación de la estructura *core-shell*, mediante diferencias de contraste, también proporciona información del tamaño global de las partículas, del núcleo (*core*) y del grosor del recubrimiento (*shell*). Además, TEM permite establecer información cuantitativa asociada a la composición química a escala nanométrica (Mélinon et al., 2014). Para mayor aumento incluso a nivel molecular HR-TEM (TEM de alta resolución) muestra propiedades asociadas a la cristalinidad e incluso a la estructura de la red; como complemento a estas técnicas, están la microscopía de efecto túnel (STM) y de fuerza atómica (AFM).

Otra técnica que permite establecer diferenciación entre el núcleo (*core*) y el recubrimiento (*shell*) es la espectroscopia UV-vis, que se utiliza frecuentemente para comparar los espectros de absorción del *core*, el *shell* y el *core-shell* (Chaudhuri y Paria, 2012), debido a que la intensidad y longitudes de onda máxima cambian con el recubrimiento de los materiales; lo que puede indicar parcialmente que el material utilizado como *shell* se localizó sobre el *core*. Una caracterización más amplia para la superficie (*shell*), como la composición elemental, la naturaleza y estado de oxidación de los átomos y el ambiente químico, son determinados por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). Como complemento para esta evaluación, se tiene la espectroscopía de electrones Auger (AES), fluorescencia de rayos X (FRX) (EXAFS) y espectroscopia Raman.

Difracción de rayos X (DRX) es útil en la identificación de estructuras cristalinas, así como del tamaño cristalino (tamaño de grano) y la orientación de policristales y muestras sólidas en polvo (Chaudhuri y Paria, 2012), si se compara la intensidad de los picos de difracción del material del núcleo (*core*) con el de las nanopartículas *core-shell* se evidenciara una disminución en la intensidad de los picos correspondientes al *core*, lo que es una evidencia indirecta de un completo recubrimiento uniforme sobre este; hasta que con un aumento determinado del grosor del *shell* los picos del *core* desaparecen en su totalidad.

Otra técnica que permite establecer de manera indirecta la formación del *shell* sobre el *core* es la dispersión dinámica de la luz (DLS), con la que se determina el tamaño de partícula. Por medición del tamaño de las partículas antes y después del recubrimiento, el grosor de este último puede ser establecido (Ditsch et al., 2005)

Tabla 3.1 Métodos de síntesis de nanopartículas *core-shell* Fe₃O₄-TiO₂ y Fe₃O₄-SiO₂.

Core-shell	Método	Reactivos (precursores)		Referencia
		core	shell	
Fe ₃ O ₄ -TiO ₂	Sol-gel	FeCl ₃ · 6H ₂ O	TBOT	Shen et al. 2015
Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ -TiO ₂		FeCl ₃ · 6H ₂ O	TEOS TiOSO ₄	Yuan et al. 2012
Fe ₃ O ₄ -TiO ₂		FeCl ₃ · 6H ₂ O	TBOT	Li et al. 2016
Fe ₃ O ₄ -vacío-TiO ₂		FeCl ₃ · 6H ₂ O	TBOT	Du et al. 2017
Fe ₃ O ₄ -TiO ₂ - RGO	Síntesis hidrotermal	FeCl ₂ · 4H ₂ O	TBOT Grafito	Li et al. 2015
Fe ₃ O ₄ -TiO ₂	Síntesis solvotermal	FeCl ₃ · 6H ₂ O	TBOT	Xin et al. 2014
Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ -TiO ₂		FeCl ₃ · 6H ₂ O	TEOS TBOT	Hongfei et al. 2013
Fe ₃ O ₄ -C-TiO ₂	Síntesis solvotermal / hidrotermal	FeCl ₃ · 6H ₂ O	Glucosa TBOT	Zhang et al. 2015
Fe ₃ O ₄ -TiO ₂ -RGO*	Síntesis solvotermal modificado	FeCl ₃ · 6H ₂ O	TBOT Grafito	Ma et al. 2013
Fe ₃ O ₄ -TiO ₂	Co-precipitación	FeCl ₃ · 6H ₂ O FeCl ₂ · 4H ₂ O	Ti(SO ₄) ₂	He et al. 2088
Fe ₃ O ₄ -TiO ₂	Co-precipitación Síntesis hidrotermal	FeCl ₃ FeCl ₂	TBOT	Islam et al. 2011
Fe ₃ O ₄ -TiO ₂	Co-precipitación Sol-gel	FeCl ₃ · 6H ₂ O FeCl ₂ · 4H ₂ O	TISOP	Vanegas et al. 2014
Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ -TiO ₂	Spray-drying	Fe ₃ O ₄	SiO ₂ TiO ₂	Costa et al. 2012
Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	Microemulsión inversa	FeCl ₃ · 6H ₂ O	TEOS	Ding et al. 2012
Fe ₃ O ₄ -SiO ₂		FeCl ₃ · 6H ₂ O FeCl ₂ · 4H ₂ O	TEOS	Long et al. 2013

Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	Stöber	FeCl ₃ · 6H ₂ O FeCl ₂ · 4H ₂ O	TEOS	Azgoni et al. 2015
Fe ₃ O ₄ -SiO ₂		FeCl ₃ · 6H ₂ O FeCl ₂ · 4H ₂ O	TEOS	Esmailpour et al. 2014
Fe ₃ O ₄ -SiO ₂		FeCl ₃ · 6H ₂ O FeCl ₂ · 4H ₂ O	TEOS	Maleki et al. 2015
Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ - Au*	Co- precipitación	FeCl ₃ FeCl ₂	C ₇ H ₅ NaO ₃ HAuCl ₄	Kokate et al. 2015
Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ - C22-Pd(II)*	Sol-gel	FeCl ₃ · 6H ₂ O FeCl ₂ · 4H ₂ O	TEOS	Movassagh et al. 2015
Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ - Au*	Solvotermal	FeCl ₃ · 6H ₂ O	TEOS HAuCl ₄	Chen et al. 2016

*La inmovilización de los complejos y las partículas metálicas sobre las superficies de los shells se llevan a cabo mediante otros procedimientos.

Adicionalmente, las isothermas de adsorción-desorción, donde se especifica la cantidad de gas adsorbido por unidad de masa del sólido, a diferentes presiones, permiten determinar el área superficial, la microporosidad y el tamaño de poros en los *shells* de estos materiales. De igual manera, para la identificación de grupos funcionales presentes en estas superficies y para la valoración de su acidez (Brønsted y Lewis), se emplea la espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR). La estabilidad térmica de este tipo de nanopartículas puede ser evaluada mediante análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA), aunque esta técnica también se emplea para eliminar *cores* orgánicos de partículas *core-shell*, en procesos de formación de partículas huecas (Song et al., 2009). Finalmente, el análisis de las propiedades magnéticas de los sistemas *core-shell* Fe₃O₄-TiO₂ y Fe₃O₄-SiO₂ determinadas por el núcleo de magnetita, se desarrollan mediante curvas de magnetización-desmagnetización, a partir de las cuales se logra la determinación de parámetros como la coercitividad, la magnetización de saturación y los niveles de magnetización remanente. Para las nanopartículas *core-shell* los valores de magnetización de saturación son menores en comparación con nanopartículas libres de Fe₃O₄, lo que se asocia a los respectivos recubrimientos.

CAPÍTULO 4

4.1 Aplicaciones catalíticas de los catalizadores con estructura *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$

4.1.1 Procesos fotocatalíticos de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$

La actividad fotocatalítica del dióxido de titanio, TiO_2 , está determinada por sus propiedades de superficie específica, cristalinidad, tamaño cristalino y estructura porosa (Xiangcun et al., 2014), por lo que es ampliamente utilizado como fotocatalizador en muchos procesos; de las tres formas cristalinas que presenta, brookita, rutilo y anatasa, esta última, es considerada la forma más activa como catalizador en procesos de fotocatalisis (Hoffman et al 1995; Moellmann et al. 2012).

La oxidación fotocatalítica consiste en la destrucción de contaminantes mediante el empleo de un tipo de radiación ultravioleta con el objeto de formar radicales hidroxilo, los cuales posteriormente tendrán un efecto oxidante sobre los contaminantes químicos. En este proceso la oxidación tiene lugar directamente en la superficie de la partícula que se utiliza como catalizador. El proceso fotocatalítico desempeñado por el dióxido de titanio, TiO_2 , se explica cuando este absorbe un fotón de energía adecuada y promueve un electrón de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), con lo cual se genera pares hueco–electrón (e^-/h^+) (Figura 4.1), los cuales migran a la superficie del catalizador para reaccionar con las especies adsorbidas, este salto electrónico requiere de una energía igual a 3.2 eV. Los huecos son capturados por agua o grupos hidroxilos OH^- formando radicales hidroxilo adsorbidos en la superficie del catalizador, como son altamente reactivos estos radicales promueven la oxidación de sustratos orgánicos. Por otro lado los electrones en la banda de conducción reducen al oxígeno adsorbido (aceptor de electrones) formando radicales superóxido, disminuyendo la probabilidad de combinación del par

huevo–electrón (Nudelman, 2004), los pares formados huevo–electrón (e^-/h^+) son los responsables de las propiedades óxido-reductoras de TiO_2 .

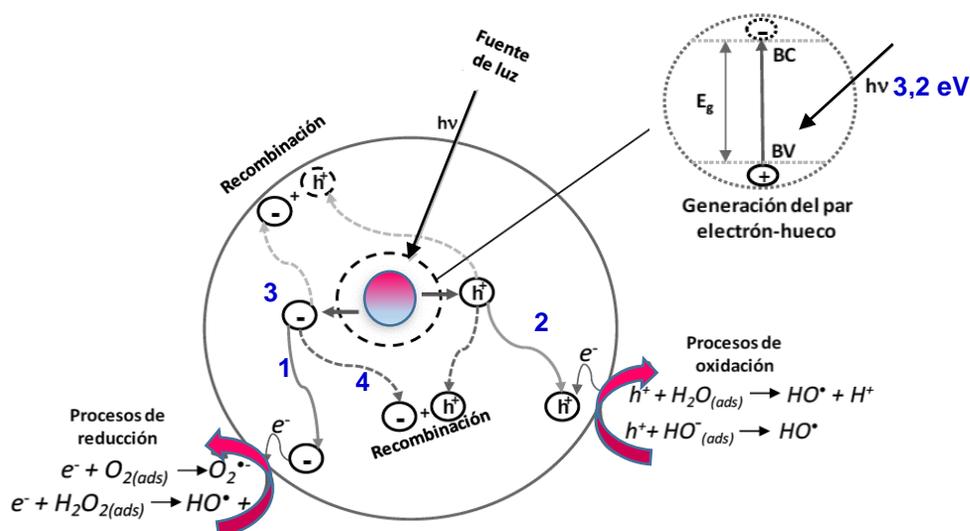


Figura 4.1 Representación esquemática de los procesos que tienen lugar en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con luz de una longitud de onda superior al band gap, dando lugar a la generación de un par electrón-hueco. (1) Migración del electrón a la superficie y reducción del aceptor de electrones; (2) Migración del hueco y oxidación del dador de electrones; (3) y (4) Procesos de recombinación (Adaptado de Hernández, 2006)

Estos pares pueden ser recombinados de manera directa o indirecta; de acuerdo con Rauf y Ashraf (2009), existen dos mecanismos que explican las reacciones fotocatalíticas (Figura 4), (i) uno directo que consiste en la producción del par electrón-hueco (e^-/h^+) por la fotoexcitación del catalizador, lo que permite por ejemplo, la oxidación de un colorante orgánico después de ser adsorbido en la superficie y (ii) uno indirecto en el que existe también la producción del par (h^+/e^-) en la superficie del catalizador, sin embargo, las moléculas de oxígeno molecular y agua adsorbidas conducen a la formación de radicales $\text{O}^{\bullet -}$, OH^{\bullet} y H^+ que son los responsables de la oxidación y degradación de moléculas orgánicas. En general, estas reacciones se conocen como *Procesos de Oxidación Avanzada (POA)*, en donde los radicales libres generados y el uso de su alta capacidad de oxidación, han sido desarrollados en estudios con múltiples enfoques (Carriazo et al, 2010; Liotta et al., 2009).

En este sentido, diversos fotocatalizadores como titanía (TiO_2) han sido empleados en la disminución de contaminantes orgánicos debido a su bajo costo, excelente estabilidad química, baja toxicidad y elevada actividad fotocatalítica (Li et al., 2016^c), sin embargo, su uso en suspensiones se ha limitado por la dificultad para separarlo del agua tratada, por tal razón, la síntesis de nanocatalizadores con estructura *core-shell* que utilizan como núcleo (*core*) partículas de magnetita, Fe_3O_4 , (debido a su

fuerte ferromagnetismo permiten la fácil separación de los medios de reacción por decantación magnética (El-Sheikh et al., 2010; Xin et al., 2014) y recubrimientos (*shell*) de titania, TiO_2 , han surgido como estrategia no solo para facilitar la separación y recuperación de las partículas, también para aumentar su área superficial, proporcionar mayor dispersión de la fase activa, facilitar la accesibilidad de los reactivos (Manova et al., 2010) o incluso mejorar su actividad fotocatalítica.

La magnetita, Fe_3O_4 puede resultar ser un núcleo magnético adecuado, teniendo en cuenta lo descrito por Shan et al., 2010, pues este óxido es capaz de formar un enlace fuerte con el TiO_2 y dicha unión no sacrifica su actividad catalítica, asimismo ofrece buena área superficial y porosidad apropiada. En este sentido, la magnetita explica la mejora del rendimiento fotocatalítico en las estructuras *core-shell*, debido a que los iones Fe^{3+} en solución disminuyen la probabilidad de recombinación del par electrón-hueco (Li et al., 2016^c); por estas y otras ventajas, en los últimos años los nanocatalizadores *core-shell* se han desarrollado ampliamente con el objetivo de establecer procesos de purificación de aguas residuales más rentables y ambientalmente aceptables (Costa et al., 2012), específicamente para la degradación de colorantes que en muchos de los casos son considerados de alto impacto ambiental por ser tóxicos y en algunos casos mutagénicos y cancerígenos (Torres, 2014).

Por ejemplo, Xin et al. (2014) sintetizaron nanopartículas *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ las cuales muestran alto grado de cristalinidad y excelentes propiedades magnéticas a temperatura ambiente, en concordancia con los parámetros de DRX y las curvas de magnetización evaluadas. Las imágenes SEM y TEM muestran morfología esférica regular y un recubrimiento homogéneo de TiO_2 asociado a las interacciones electrostáticas de las especies NH_4^+ y $\equiv\text{TiO}^-$ durante la reacción de recubrimiento. La actividad fotocatalítica de las nanopartículas fue evaluada en la degradación de soluciones de rodamina B (RhB), un colorante perteneciente a la familia de los xantanos ampliamente utilizado en la industria cosmética, farmacéutica y de alimentos, los resultados muestran que tras irradiación con luz ultravioleta la concentración inicial del colorante disminuye gradualmente a medida que aumenta el tiempo de exposición, además se observa mayor degradación con nanopartículas de menor espesor de la capa de TiO_2 . Aunque $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ muestra menor actividad catalítica en comparación con el fotocatalizador comercial Degussa P25, la fácil separación magnética del medio de reacción y la reutilizabilidad hasta en seis ensayos posteriores sin pérdida aparente de la actividad catalítica, los hace sólidos prometedores en tratamientos de remediación ambiental de fuentes hídricas. El colorante Rodamina B también es ampliamente utilizado en la industria textilera para la coloración de algodón, seda e incluso papel y dado su potencial como agente cancerígeno la remoción de este de aguas residuales ha sido centro de investigación, recientemente Li et al. (2016^c), también sintetizaron partículas tipo *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ soportadas en aerogeles de sílice, SiO_2 , según las imágenes SEM y TEM las partículas son de morfología esférica y de tamaño promedio en el rango de 200-250

nm, además presentan comportamiento superparamagnético, cristalinidad, elevada área superficial ($94.96 \text{ m}^2/\text{g}$) y capacidad de absorción de colorantes orgánicos. Estas nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2/\text{SiO}_2$ muestran mayor eficiencia fotocatalítica en comparación con TiO_2 y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ para la degradación del colorante Rodamina B la cual se midió en luz solar y luz ultravioleta. La mayor degradación del colorante se observa bajo los parámetros de $\text{pH}= 4,6$ concentración del catalizador de 8g/L y tiempo de irradiación de 5 h , la velocidad de degradación se describió mediante una cinética de pseudo-primer orden que involucra el modelo Langmuir-Hinshelwood, además, igual que en el estudio descrito anteriormente también fue utilizado en seis ensayos posteriores sin pérdida de la actividad catalítica. Por sus efectos adversos como contaminante orgánico, la degradación fotocatalítica del colorante Rodamina B ha sido tópico de interés de otras investigaciones, a lo largo de la última década (Liu et al., 2011; Yuan et al., 2012) en las cuales se sintetizaron nanopartículas tipo *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ utilizadas como sólidos catalíticos magnéticamente separables, los cuales desempeñaron rendimientos de degradación apropiados.

Por otro lado, colorantes azoicos ampliamente utilizados en la industria textilera, como el naranja de metilo y rojo de metilo, frecuentemente se encuentran en altas concentraciones en ecosistemas acuáticos, la presencia de estos colorantes ya sean de bajo o alto nivel de toxicidad generan cierto grado de coloración en los cuerpos de agua, lo que interfiere con la absorción de la radiación solar e inhibe los procesos fotosintéticos en los ecosistemas (Vilar et al., 2011), algunos estudios se han ocupado de la degradación fotocatalítica de estos colorantes mediante nanopartículas catalíticas tipo *core-shell*. Por ejemplo, Ma et al. (2013) sintetizaron un nanocompuesto ternario de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2/\text{RGO}$ ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ soportado en óxido de grafeno) de tamaño promedio de $200\text{-}300 \text{ nm}$, el cual muestra propiedades superparamagnéticas, por lo que puede ser fácilmente recuperado del medio de reacción con un campo magnético externo. En concordancia con los ensayos llevados a cabo, los autores concluyen que el óxido de grafeno reducido (RGO) se desempeñó como buen aceptor de los electrones fotogenerados de TiO_2 y transportador efectivo para separar los pares electrón-hueco (e^-/h^+) formados durante el proceso fotocatalítico, el nanocatalizador alcanza 83% de degradación del colorante naranja de metilo en 50 minutos de exposición a luz UV (Costa et al., 2012).

Otros autores como Li et al. (2015^e), sintetizaron y caracterizaron el mismo nanocompuesto ternario $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2/\text{RGO}$, que se activa mediante irradiación de luz ultravioleta y visible y muestra eficiente degradación fotocatalítica del colorante azul de metileno presente en medios acuosos, de igual manera, Abbas et al. (2014), evaluaron la degradación fotocatalítica de azul de metileno utilizando nanocubos tipo *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$, con los que lograron el 99% de degradación del colorante en presencia de H_2O_2 , finalmente cabe mencionar que Zhang et al. (2015) también degradaron azul de metileno utilizando la nanoestructura tipo *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C-TiO}_2$ con un rendimiento del 95.6% , los autores atribuyen el óptimo desempeño fotocatalítico a la capa intermedia de carbono, cuya función es proteger eficazmente

de la interacción electrónica y la fotodisolución de Fe_3O_4 con las que se ve afectada la capa de TiO_2 . Liu et al. 2013, desarrollaron medidas fotocatalíticas utilizando la misma nanoestructura tipo *core-shell*.

En los últimos años, partículas metálicas por ejemplo de plata Ag, han sido inmovilizadas en la superficie de estructuras *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ como alternativa para mejorar la actividad catalítica, así estos compuestos binarios muestran fuerte actividad fotocatalítica asociada al recubrimiento de anatasa (TiO_2) Zhan et al. 2014 sintetizaron partículas $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Ag}$ de tamaño promedio 100 nm, las cuales muestran mejor actividad fotocatalítica para la degradación del colorante azul de metileno, en comparación con el mismo *core-shell* sin partículas de Ag. El proceso de fotodegradación se llevó a cabo bajo irradiación de luz visible y UV encontrando mejor porcentaje de degradación (97%) del colorante con esta última; la mejora en la actividad del catalizador se asocia a la fuerte dispersión, propiedades de absorción y reducción de la recombinación del par electrón-hueco (h^+/e^-) de las nanopartículas de Ag. De acuerdo con Zhang et al. 2016, Ma et al. 2015 y Chi et al. 2013, este tipo de fotocatalizador no solo ha sido empleado en la degradación de azul de metileno, también de otros colorantes como Rodamina B.

En todos los casos descritos anteriormente, los nanocatalizadores fueron magnéticamente recuperados y reutilizados hasta en 8 ensayos de reacción posteriores, en los que se encontró rendimientos catalíticos apropiados.

Cabe mencionar que la degradación de antibióticos en aguas residuales de industrias farmacéuticas, también es centro de investigación, debido a que los antimicrobianos pueden llegar a localizarse en suelos, aguas subterráneas, ambientes costeros e incluso agua de consumo (Homem y Santos 2011), situación preocupante, ya que pueden alterar el metabolismo de la fauna. Estructuras tipo *yolk-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-vacío-TiO}_2$ se han sintetizado recientemente según lo descrito por Du et al. 2017 y empleadas con éxito en la degradación foto-Fenton de tetraciclina, encontrando 100% de eficiencia del fotocatalizador. La elevada actividad se atribuye al enriquecimiento eficiente y confinamiento de los reactantes (tetraciclina y $\text{OH}\cdot$) en la nanocavidad de la estructura *yolk-shell* y la reducción eficiente de Fe^{3+} a Fe^{2+} por los electrones fotogenerados en el recubrimiento (*shell*) de TiO_2 , este catalizador al igual que otros descritos en estudios anteriores fue reutilizado en cinco ensayos posteriores con una leve pérdida (10%) de su actividad catalítica.

Con recubrimientos (*shells*) mesoporosos de TiO_2 también se han sintetizado nanopartículas *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$. Li et al. 2014^d inmovilizaron Au en la superficie mesoporosa de estas nanopartículas. El catalizador soportado $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-mTiO}_2\text{-Au}$ es magnético y muestra elevada actividad fotocatalítica para la degradación de azul de metileno en agua, sin embargo, el efecto fotocatalítico condujo a una efectiva acción antibacteriana, por lo que las nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-mTiO}_2\text{-Au}$ no solo son utilizadas en la purificación de agua, también de aire y de superficies de dispositivos médicos. Los autores concluyen que el efecto antibacteriano y fotocatalítico se origina por un

proceso de peroxidación lipídica, debida a la interacción entre lípidos insaturados presentes en la membrana bacteriana celular y las especies reactivas de oxígeno (ROS) producidas en la fotocatalisis. La doble funcionalidad de este tipo de nanopartículas magnéticas, las hace candidatos prometedores en procesos industriales de purificación de agua, aire y eliminación bacteriana de superficies.

Otras aplicaciones de las nanopartículas *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ es la participación como biomateriales fotocatalíticos en tratamientos de hipertermia, [He et al. \(2008\)](#) evaluaron la disminución de células HeLa de carcinoma de cuello uterino, en presencia del fotocatalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ (100 $\mu\text{g}/\text{mL}$), un campo magnético externo e irradiación con luz ultravioleta, con lo que se obtuvo una elevada mortalidad celular, demostrando que la actividad fotocatalítica de las nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ sintetizadas es mucho mayor en comparación con las de TiO_2 . Los *core-shell* fueron caracterizados mediante DRX, FT-IR, SEM, Uv-Vis y tienen carácter superparamagnético, lo que beneficia la localización de los mismos en los tejidos celulares de interés. Así estas nanopartículas son candidatos prometedores para el tratamiento de tumores malignos (oncología). En condiciones similares de fotoirradiación e inducción de campo magnético [Islam et al. 2011](#) también evaluaron la citotoxicidad de los nanocompuestos $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$, en células HeLa, el 100% de mortalidad celular se obtuvo con una concentración de 150 $\mu\text{g}/\text{mL}$ de catalizador, en comparación con la misma cantidad de nanopartículas de TiO_2 (56%) y Fe_3O_4 (90%). Lo que resulta beneficioso en tratamientos de tumores malignos, en donde se busca eliminar el total de células cancerígenas, de tal manera que se reduzca a cero la probabilidad de proliferación, debido al crecimiento anormal y carácter invasivo de las mismas. En los últimos años mejorar la eficacia terapéutica y minimizar los efectos de la quimioterapia, ha sido punto de interés científico, recientemente, [Shen et al. 2015](#), desarrollaron un enfoque de terapia quimio-sonodinámica mediante el uso de ultrasonido para generar especies reactivas de oxígeno, con lo que se busca aumentar la citotoxicidad de agentes quimioterapéuticos mediante la mejora de la absorción de fármacos, por tal razón sintetizaron nanocompuestos tipo *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ cargados con doxorubicina (antibiótico ampliamente utilizado en una gran variedad de formas de cáncer). Los resultados mostraron que el tratamiento de células tumorales con el nanocompuesto $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2\text{-DOX}$ seguido de irradiación con ultrasonido genera elevada citotoxicidad, debido a la apropiada liberación y captación intracelular de doxorubicina en regiones tumorales, asociada al efecto cooperativo de las especies reactivas de oxígeno. La utilidad de los sistemas *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ en este tipo de terapia, radica en que TiO_2 actúa como sonosensibilizador capaz de producir especies radicales oxidantes, de la misma forma que lo hace en presencia de radiación ultravioleta, además por las propiedades magnéticas asociadas al núcleo de magnetita, se puede controlar la focalización y co-administración del fármaco.

Hasta el momento se ha mostrado un panorama general de diversos estudios en los que se ha sintetizado y caracterizado nanopartículas tipo *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ y han sido utilizadas como fotocatalizadores para la degradación de contaminantes orgánicos de los medios acuosos, lo que demuestra que durante la última década el objetivo de muchas investigaciones se ha centrado en contribuir al desarrollo de un medio ambiente sostenible mediante la implementación de tecnologías químicas ecológicamente limpias y energéticamente eficientes, objetivos que se alcanzan con procesos fotocatalíticos en los cuales materiales como el óxido de titanio, TiO_2 en diferentes tipos y formas como las estructuras *core-shell*, han mostrado gran potencial y alcance como fotocatalizadores en diversas reacciones significativas debido a su estabilidad química, no toxicidad y alta reactividad, a lo que se suma el carácter magnético de este tipo de estructuras relacionadas con el núcleo (*core*) de magnetita, Fe_3O_4 . Los nuevos retos fotocatalíticos con sistemas *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ también incluyen el mejoramiento de terapias y tratamientos médicos relacionados con enfermedades como el cáncer, con lo que se busca disminuir los agresivos efectos causados por las terapias convencionales como las quimioterapias, en este sentido, especialmente en el campo de la terapia de tumores malignos, TiO_2 ha mostrado participar de forma activa en reacciones de oxidación extremadamente fuerte que matan las células tumorales, además el carácter magnético de este tipo de estructuras permite la administración dirigida de fármacos y la actividad como biosensores. De esta manera, los *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ han sido posicionados como materiales prometedores con aplicaciones tecnológicas industriales y médicas.

4.1.2 Procesos catalíticos de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$

Nanopartículas *core-shell* de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ son utilizadas en el contexto de catálisis heterogénea como soporte catalítico y/o catalizador en innumerables reacciones especialmente de síntesis orgánica.

Como soporte catalítico, este tipo de nanopartículas magnéticas tienen la capacidad de inmovilizar fácilmente diversos grupos funcionales, en la superficie del recubrimiento (*shell*) poroso de SiO_2 , lo que proporciona selectividad y especificidad, además de excelente biocompatibilidad, estabilidad, no toxicidad. Este tipo de estructuras muestran aplicaciones en múltiples campos, como se describe a continuación.

4.1.2.1 Aplicaciones catalíticas de nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ en síntesis orgánica

Actualmente, nanocatalizadores con estructura *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ y/o soportes catalíticos capaces de inmovilizar metales, óxidos metálicos, ligantes orgánicos y organocatalizadores, contribuyen en gran medida en procesos y transformaciones de

síntesis orgánica, con lo que se ha logrado la optimización de estrategias factibles a escala industrial para la producción de miles de reacciones orgánicas de oxidación, reducción, acoplamiento, alquilación y síntesis asimétricas entre otras, muchas de las cuales participan en procesos de química fina, en la obtención de moléculas con actividad biológica y de productos e intermediarios farmacéuticos, sustancias de gran interés a nivel mundial.

Como ejemplo de ello, [Shah et al. \(2015\)](#) inmovilizaron SiO_2 en la superficie de nanopartículas de Fe_3O_4 utilizando TEOS (tetraetóxido de silicio) como precursor, por el método de coprecipitación. Los análisis de FTIR y de microscopía electrónica (TEM) confirmaron la formación de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ con estructura *core-shell*. Este sólido catalizó la hidrogenación de acetona a isopropanol ([Figura 4.2](#)), con rendimientos de reacción apropiados y una cinética de reacción de segundo orden, mediada por un mecanismo de Langmuir–Hinshenwood. La máxima eficiencia catalítica en términos de rendimiento se presentó bajo condiciones de reacción modificables que involucran radiación por microondas, efecto de NaBH_4 , tiempo y dosificación de catalizador. El catalizador fue magnéticamente reciclado y reutilizado hasta en 4 ensayos de reacción.

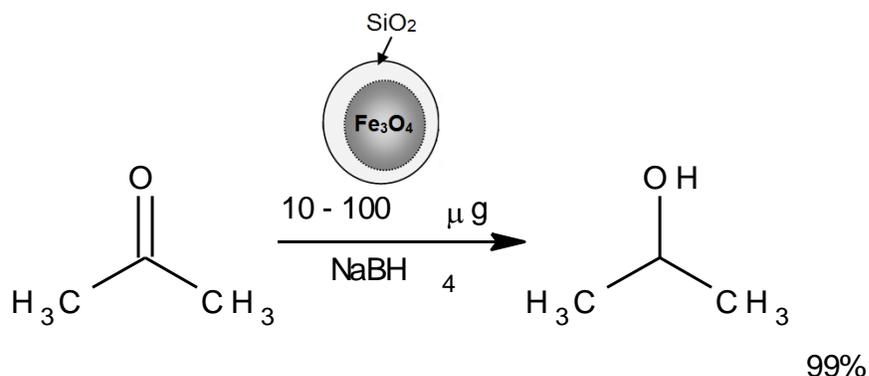


Figura 4.2 Reacción de reducción de cetonas catalizada por nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$

Otros compuestos orgánicos de importancia biológica también se han sintetizado mediante nanocatalizadores $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$, como por ejemplo 1,4 dihidropiridinas ([Dam et al., 2014](#)), mediante la reacción multicomponente de 4-hidroxycumarinas, aldehídos y acetato de amonio ([Figura 4.3](#)), las ventajas alcanzadas en este estudio radican en la utilización de agua, un disolvente verde, en combinación con las nanopartículas catalíticas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ las cuales se pueden recuperar magnéticamente.

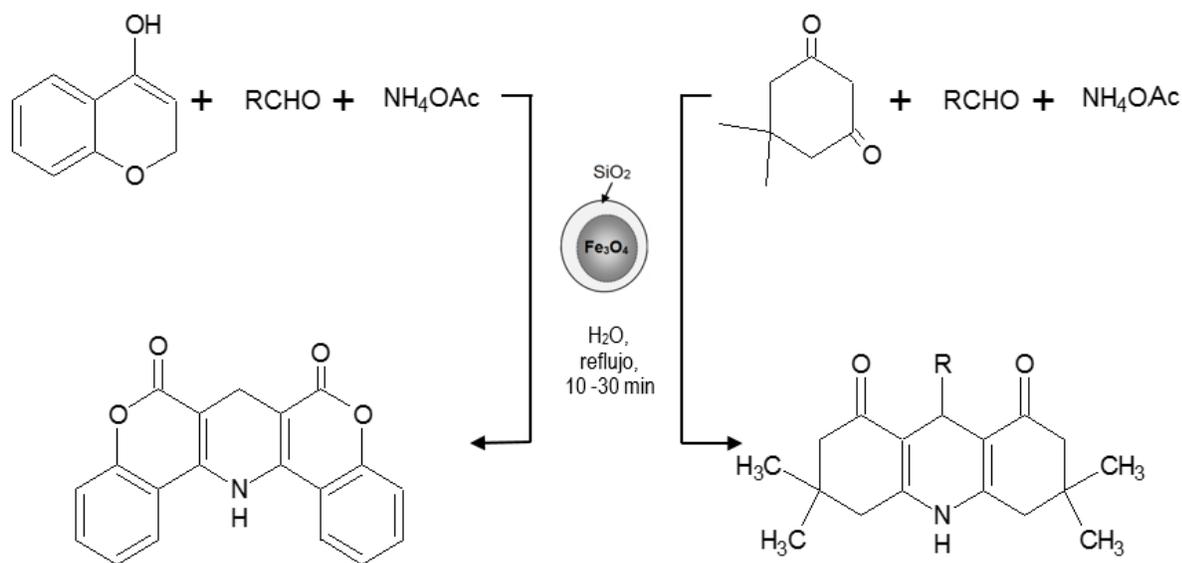


Figura 4.3 Síntesis de 1,4 dihidropiridinas catalizada con Fe₃O₄-SiO₂

En los últimos años el creciente interés por el desarrollo de nuevas reacciones multicomponente, se debe al hecho de que los productos se forman en un solo paso y se pueden obtener diversidad de estos variando tan solo un componente de la reacción, de esta manera, muchas investigaciones proponen rutas sintéticas de compuestos generalmente de importancia biológica.

Según lo descrito por [Trujillo et al. 2009](#), compuestos derivados de imidazol juegan un importante papel en procesos bioquímicos, por sus propiedades antiinflamatorias, antiparasitarias, antifúngicas y antivirales son candidatos propicios para productos farmacéuticos, en este sentido, [Maleki et al. 2015](#) recientemente diseñaron nanopartículas magnéticas *core-shell* Fe₃O₄-SiO₂ funcionalizadas con urea (H₂N-CO-NH₂) como catalizadores en reacciones multicomponente entre benzoina, diversos aldehídos sustituidos y acetato de amonio, para dar los correspondientes imidazoles. El producto obtenido de mayor rendimiento (95%) se muestra en la [Figura 4.4](#).

Este tipo de reacción puede ser considerada como un nuevo protocolo para la preparación sintética de derivados de imidazol en la industria farmacéutica, el cual es ampliamente útil por el carácter magnético del catalizador que conlleva a una fácil y rápida separación del medio.

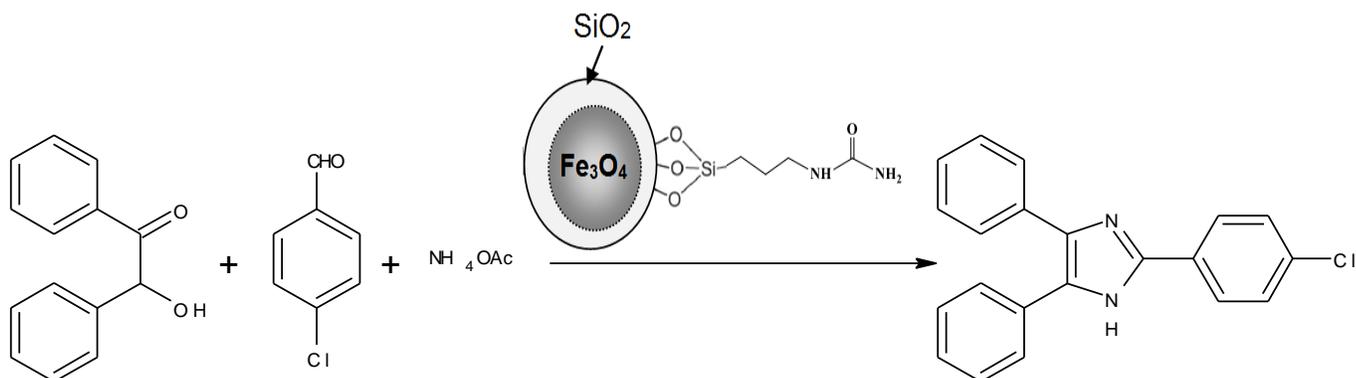


Figura 4.4 Reacción tricomponeente para la obtención de imidazoles, catalizada por Fe_3O_4 - SiO_2 -urea. Reacción con mayor rendimiento catalítico

Otro tipo de reacción multicomponente catalizada por nanopartículas Fe_3O_4 - SiO_2 -IL (IL: 1-metil-3-(trimetoxisilpropil) cloruro de imidazolio) permite la obtención de 1,3 tiazolinin-4-onas mediante la condensación de arilaldehídos, anilinas y ácido tioglicólico en condiciones exentas de disolventes (Azgomi y Mokhtary et al., 2015), el esquema general se muestra en la Figura 4.5, los rendimientos de reacción para todo los casos evaluados son significativamente elevados (88% - 95%), el protocolo desarrollado ofrece otras ventajas como tiempos cortos de reacción y la fácil separación del catalizador por un imán externo.

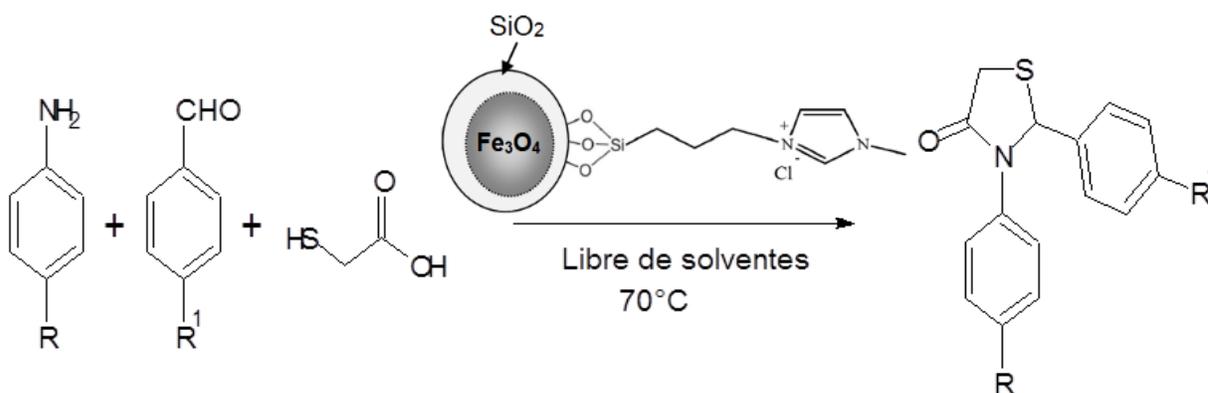


Figura 4.5 Síntesis de 1,3 tiazolinin-4-onas catalizada por Fe_3O_4 - SiO_2 -IL

El interés particular de la síntesis de tiazolidinedionas radica en que son compuestos que muestran actividad biológica como antihistamínicos, antiinflamatorios (Vigorita et al., 2001) antioxidantes (Shih y Ke, 2004) antituberculosos (Kucukguzel et al., 2006), antibacterianos, entre otros.

El diseño del nanomaterial $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-Au}$, fue abordado por Kokate et al. (2015) mediante reacciones simultáneas (coprecipitación de sales de hierro, reducción de cloruro de oro y formación de sílice) en un solo paso. El tamaño promedio de las partículas del catalizador osciló entre 30 y 40 nm, las imágenes obtenidas por TEM y HRTEM (TEM de alta resolución) revelaron la distribución de partículas de Fe_3O_4 y Au (menor tamaño) en los poros de la sílice. El material sintetizado mostró actividad catalítica con rendimiento promedio para la oxidación-esterificación de alcohol bencílico, libre de solventes en el proceso, fue magnéticamente separable y reutilizable. La oxidación total del alcohol en presencia de oxígeno como agente oxidante se lleva a cabo en tres pasos, como se muestra en la Figura 4.6. Inicialmente se da la conversión de alcohol bencílico en benzaldehído, en presencia de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-Au}$, el benzaldehído continúa la oxidación hasta ácido benzoico, finalmente el alcohol bencílico no oxidado hasta el momento reacciona con el ácido para formar benzoato de bencilo como producto final (Kokate et al., 2015).

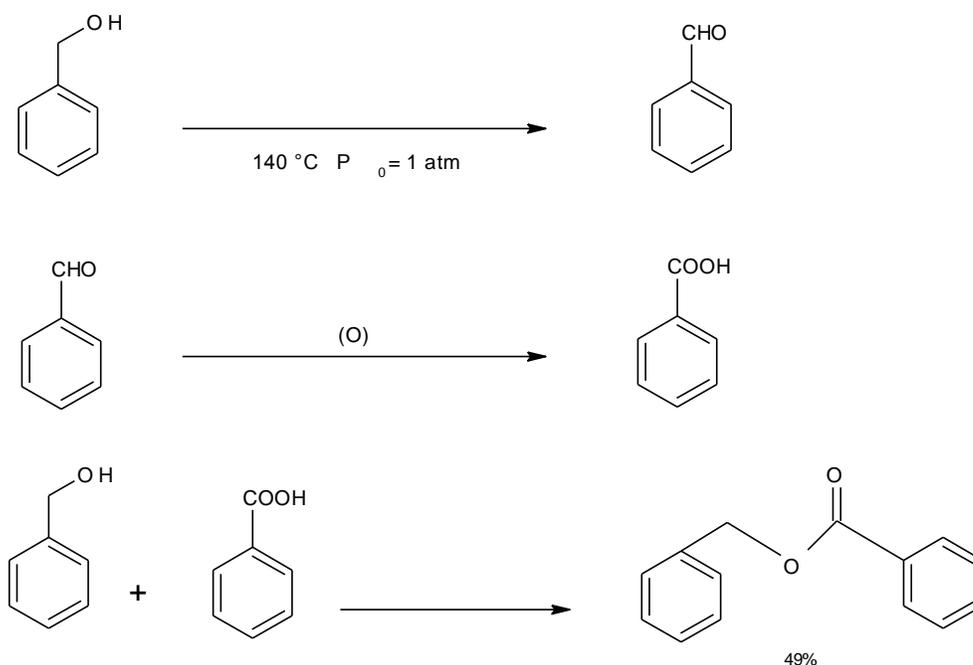


Figura 4.6 Pasos consecutivos llevados a cabo en la oxidación de alcohol bencílico, catalizada por Au- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-Au}$.

Long et al. (2013) utilizaron nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ como soporte para la inmovilización de grupos orgánicos ácidos y básicos. Así, las nanopartículas bifuncionalizadas actúan como catalizador altamente eficiente para la reacción de Henry de 4-nitrobenzaldehído con nitrometano en condiciones de reacción suaves (Figura 4.7). La eficiencia catalítica se explica por el efecto cooperativo de los grupos ácido-base inmovilizados en la superficie de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$.

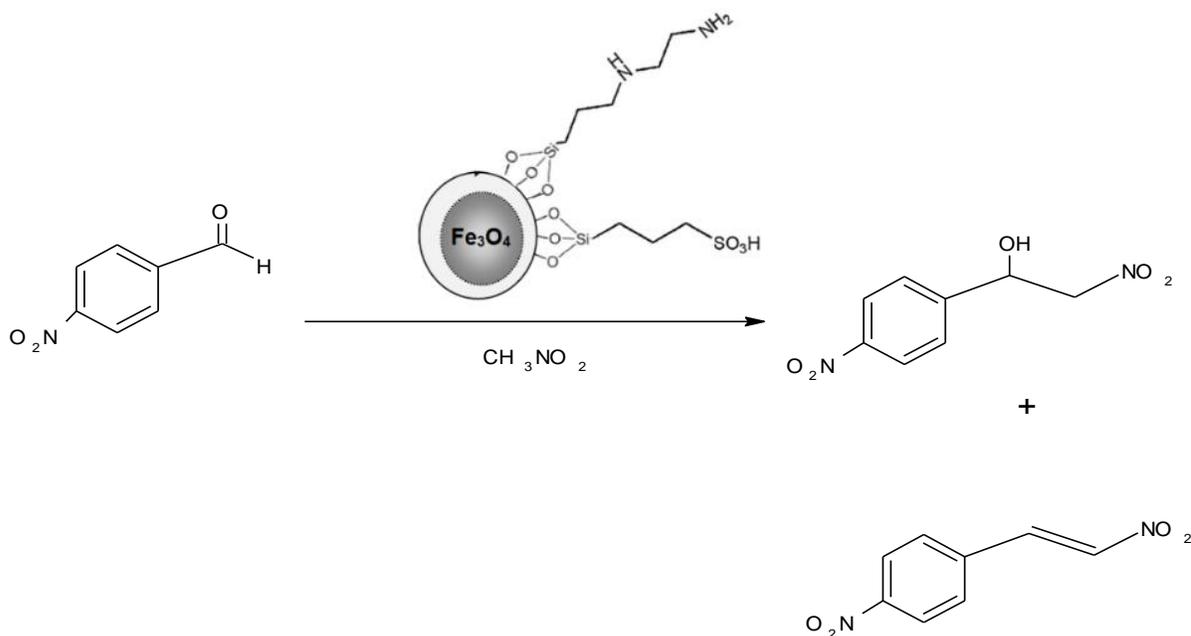


Figura 4.7 Reacción de Henry de 4-nitrobenzaldehído con nitrometano catalizada por $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-A/B}$

Por otro lado, debido a que la formación de biarilo y sulfuros de arilo constituyen una clase importante de compuestos para materiales farmacéuticos y de química agrícola, el complejo C22-Pd(II), formado a partir del éter tipo corona 1,4,10,13-tetraoxo-7,16-diazaciclooctadecano (conocido como criptando 22), fue anclado por Movassagh et al. (2015) sobre nanopartículas tipo *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$. La estructura del catalizador se corroboró mediante análisis IR, XPS y TEM. La actividad catalítica se midió en reacciones de acoplamiento Suzuki-Miyaura de haluros de arilo con ácidos aril borónicos (Figura 4.8) y de haluros de arilo con tioles. Las reacciones se llevaron a cabo bajo diferentes condiciones de temperatura, solventes y tiempos de reacción. Las características superparamagnéticas del catalizador fueron evidentes mediante las curvas de magnetización y mediante su eficiente separación magnética.

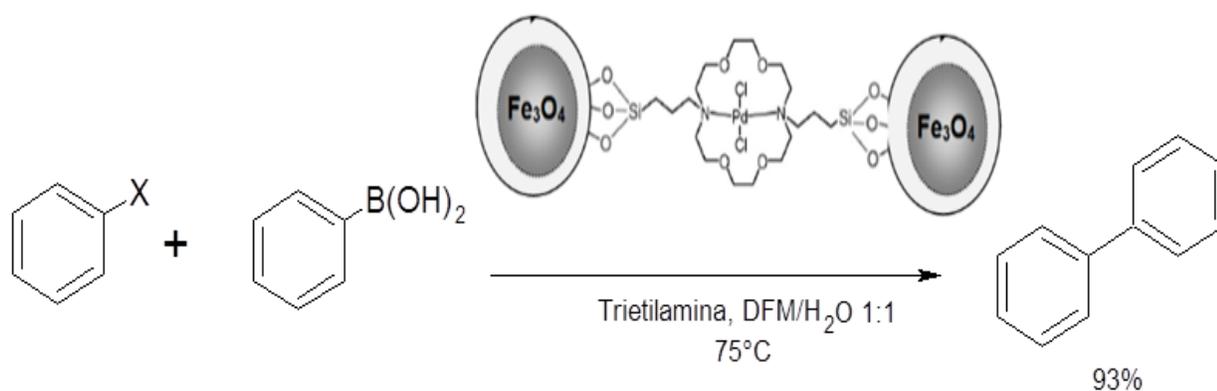


Figura 4.8 Reacción de haluros de arilo con ácidos aril borónicos (reacción Suzuki–Miyaura) catalizada por $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-C22-Pd(II)}$.

La utilización del catalizador en este tipo de reacciones ofrece diversas ventajas en las que se incluyen elevado rendimiento, tiempos de reacción cortos, facilidad de separación y reutilización del catalizador, así como la capacidad de tolerar una amplia variedad de sustituciones en los reactivos.

Metales como Cu han sido inmovilizados sobre nanopartículas magnéticas $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ mediante ligantes y/o conectores orgánicos con grupos funcionales específicos, los cuales a menudo actúan como una base Lewis capaz de coordinar con el metal o ión metálico, generando un ambiente químico que actúa como sitio activo. [Esmaeilpour et al., 2014^a](#) sintetizaron un nanocatalizador soportando un complejo ligante de Cu (II) sobre nanopartículas tipo *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$, este material con propiedades magnéticas cataliza la síntesis de 1-sustituido 1H-tetrazoles y 5-sustituido 1H-tetrazoles ([Figura 4.9](#)) a partir de nitrilos y aminas, obteniendo excelentes rendimientos de reacción en todos los casos, los resultados muestran que el catalizador soportado puede ser convenientemente recuperado mediante el uso de un campo magnético externo y pudo ser reutilizado en seis reacciones posteriores.

Actualmente, los compuestos 1-sustituido-1H-tetrazoles y 5-sustituido-1H-tetrazoles están ganando importancia sintética en aplicaciones químicas y medicinales, así como en ciencia de materiales incluidos propelentes y explosivos ([Kundu et al., 2009](#)).

Otro caso similar de inmovilización de complejos de cobre en la superficie de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ es descrito por [Sharma et al. 2014](#), el complejo acetilacetonato de Cu (II) inmovilizado, catalizó la reducción de nitroarenos orto, meta y para sustituidos en medio acuoso a temperatura ambiente, la reacción se llevó a cabo en presencia de borhidruro de sodio (NaBH_4) como fuente de hidrogeno ([Figura 4.10](#)).

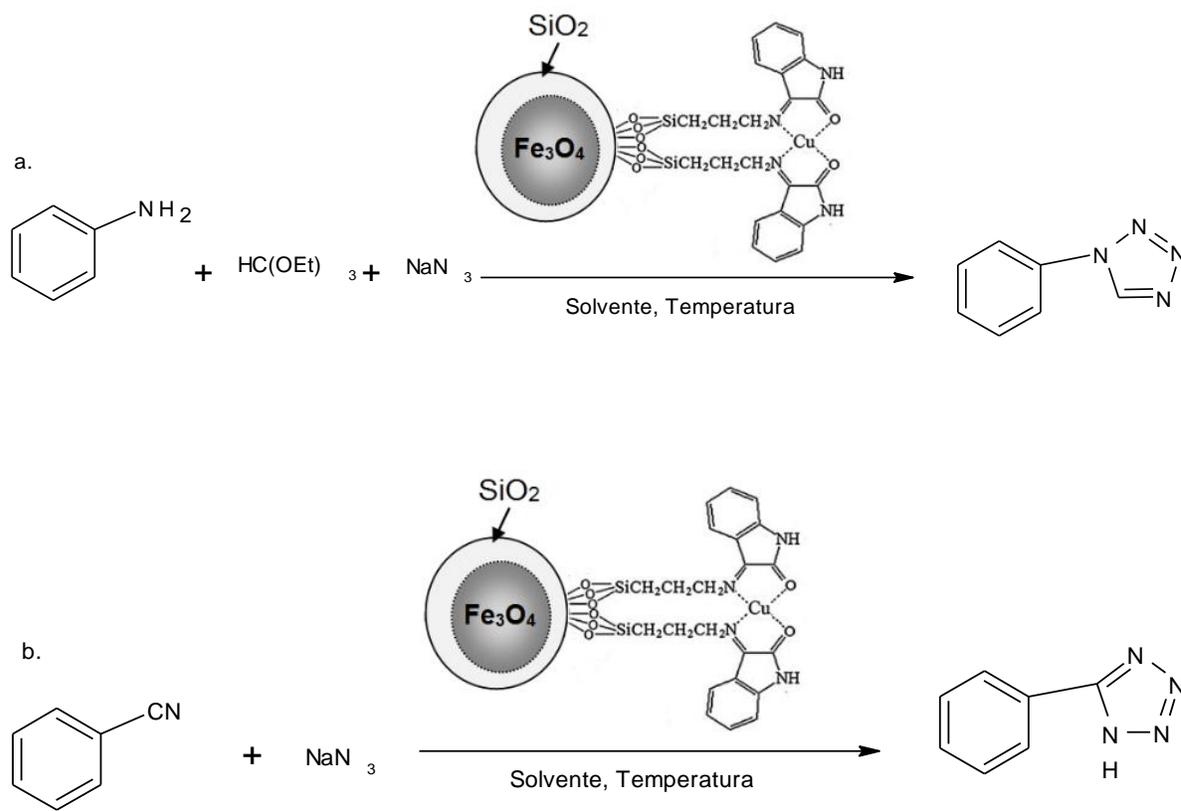


Figura 4.9 Esquema de síntesis de (a) 1-sustituido 1H-tetrazoles y (b) 5-sustituido 1H-tetrazoles catalizadas por $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-ligante-Cu(II)}$

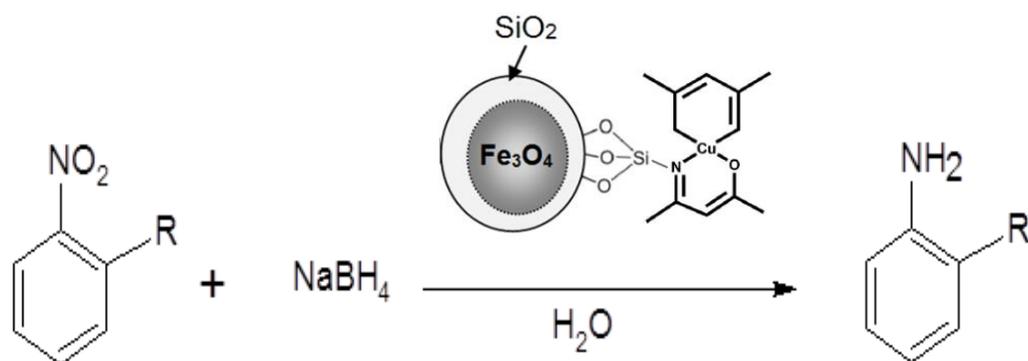


Figura 4.10 Reacción de reducción de nitroarenos catalizada por $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-acetilacetonato de Cu(II)}$. R= OH, CN, Cl, Br, CH_3 , NH_2 la sustitución puede estar en posición orto, meta o para

La reducción de estos compuestos genera las correspondientes aminas, que son sustancias de interés a nivel comercial por las amplias aplicaciones en productos químicos, agrícolas, farmacéuticos, colorantes, aditivos, polímeros, herbicidas y otros de la industria de química fina (Lawrence, 2004).

El catalizador muestra selectividad para la reducción de grupos nitro (NO_2) aun en presencia de otros grupos funcionales presentes en los arenos tratados, los rendimientos obtenidos son excelentes (92%-100%) en todos los casos evaluados, tras el ajuste de algunos parámetros como concentración del catalizador, tiempo de reacción y el efecto de bases y solventes. Al igual que en todos los estudios discutidos el catalizador es magnéticamente separado y reutilizado en ensayos posteriores.

Debido a la importancia de este tipo de reacciones sintéticas orgánicas, otros estudios también han desarrollado catalizadores magnéticos inmovilizando complejos de varios metales como Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} para catalizar reacciones de síntesis de 1,1-diacetales (Esmailpour et al., 2012^b), de igual forma Pd^{2+} , también se ha inmovilizado y catalizado reacciones de acoplamiento Sonogashira-Hagihara (Esmailpour et al., 2014^c), obteniéndose en todos los casos rendimientos de reacción óptimos.

Hasta el momento se ha discutido la participación de nanopartículas catalíticas con estructura *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ como catalizadores o como soportes catalíticos empleados en la síntesis de estos, la amplia variedad de reacciones orgánicas que pueden catalizar ha permitido establecer protocolos de síntesis factibles, de bajo costo y ambientalmente sostenibles, debido a la eliminación de solventes implicados en la recuperación de las partículas del catalizador, gracias al carácter superparamagnético que estas presentan asociado a núcleo de magnetita, Fe_3O_4 , lo que implica la fácil remoción de los medios de reacción mediante un campo magnético externo. Además, estos nanocatalizadores con estructura *core-shell* muestran un incremento de la actividad global en la transformación deseada, son más estables y menos propensos a la sintetización, lo que facilita la filtración y reutilización en varios ensayos posteriores sin verse disminuida su actividad catalítica.

4.1.2.2 Otras aplicaciones de nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$

Aunque la presente revisión se centra en discutir a fondo las aplicaciones catalíticas de los sistemas *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$, debido a la funcionabilidad e importancia que poseen este tipo de sistemas en otros campos, cabe mencionar brevemente algunas aplicaciones relacionadas con la adsorción de sustancias especialmente de medios acuosos, como tratamiento de limpieza y purificación de aguas residuales, así como algunas implicaciones y avances en el diseño de nuevos materiales con finalidades biológicas.

En la actualidad muchos materiales adsorbentes presentan dificultades asociadas a la saturación, aglomeración, difusión entre partículas y filtración de los medios (Lai et al., 2016). Como medida para superar estas falencias en los últimos años, nanopartículas *core-shell* Fe₃O₄-SiO₂ se han utilizado como soporte magnético para la síntesis de muchos materiales adsorbentes, por la facilidad de ser separados del agua por un campo magnético externo. Wang et al. 2016 sintetizaron un adsorbente de iones Hg (II) presentes en medios acuosos, basado en nanopartículas Fe₃O₄-SiO₂ funcionalizadas con grupos tiol (-SH), de igual forma Roto et al. 2016 sintetizaron las mismas partículas como adsorbentes del ión [AuCl]⁻ y Lai et al. 2016 funcionalizaron los *core-shell* con óxido de lantano hidratado para la adsorción de grupos fosfato (PO₄)³⁻ presentes en aguas residuales. Otros adsorbentes también implican la inmovilización de óxido de grafeno (Yao et al., 2012) sobre la superficie de Fe₃O₄-SiO₂ para la adsorción de colorantes como azul de metileno.

Por otro lado nanopartículas de Au se han inmovilizado en la superficie de los *core-shell* Fe₃O₄-SiO₂ y presentan aplicaciones biológicas como la cuantificación fluorescente de ADN en tejidos biológicos (Fan et al., 2015), la detección de iones nitrito (NO₂⁻) en estanques de agua y soluciones de orina, (Chen et al., 2016), debido a que resultan ser perjudiciales para la salud y pueden extraerse para fines bioquímicos como fuente de óxido nitroso (NO) y el diseño de biosensores enzimáticos de glucosa en muestras de suero humano (Chen et al., 2011) como método clínico de análisis.

Inmunosensores electroquímicos capaces de detectar antígenos carcinoembrionarios en un rango de concentración de 0.001 ng/mL - 80 ng/mL en muestras de suero humano, se han sintetizado inmovilizando ácido ferroceno carboxílico en nanopartículas Fe₃O₄-SiO₂ funcionalizadas con grupos amino (NH₂), el inmunosensor tiene como plataforma nanopartículas de Au soportadas en óxido de grafeno formando una estructura tipo sandwich (Feng et al., 2016), por otro lado, nanoesferas magnéticas luminiscentes sintetizadas a partir de nanopartículas Fe₃O₄-SiO₂ fueron diseñadas como potenciales portadores de medicamentos como ibuprofeno, capaces de liberar el fármaco de forma controlada en soluciones salinas preparadas (Wang et al., 2013), estas nanoesferas posiblemente pueden actuar para la liberación de otros fármacos implicados en tratamiento contra el cáncer.

4.2 Conclusión

La magnetita, Fe_3O_4 , es un sólido magnético, ampliamente utilizado en diversos procesos de catálisis heterogénea, como catalizador o soporte catalítico, cuyas propiedades estructurales de superficie, permiten la inmovilización o anclaje de moléculas. De esta manera, muchas investigaciones se han orientado a la síntesis de sólidos basados en magnetita, cuya finalidad no solo es aprovechar su carácter magnético, también la compatibilidad con sistemas biológicos, la estabilidad en diversas fases y el comportamiento inerte. En este sentido, la síntesis de las estructuras *core-shell* en las que se utiliza magnetita como núcleo (*core*), surgen como alternativa eficiente para la protección de este tipo de materiales, con el fin de evitar procesos de sinterización, descomposición y oxidación. Los recubrimientos (*shells*) proporcionan estabilidad térmica y química, elevada tolerancia mecánica y facilidad de funcionalización, además, de mejoras en la actividad catalítica. Este tipo de estructuras resultan ser muy funcionales, debido a que tanto el núcleo (*core*) como el recubrimiento (*shell*) pueden actuar como sitios catalíticos.

Durante los últimos años, los catalizadores con estructura *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$, han sido punto de interés científico y tecnológico por la diversidad de propiedades físicas y químicas, que permiten ampliamente su uso en catálisis heterogénea; campo que en los últimos años ha cobrado importancia, mediante el empleo de este tipo particular de sistemas, cuyo carácter magnético, permite procesos mas amigables con el medio ambiente, facilitan el reciclado y las operaciones como catalizador.

En concordancia con los múltiples trabajos científicos desarrollados en el área, otras características relevantes de los sólidos $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ se asocian al tamaño de partícula de escala nanométrica con el que son sintetizados. Las nanopartículas, poseen mayor cantidad de átomos en la superficie por lo que el contacto entre los reactivos y catalizador mejora notablemente, e incrementa la actividad global del mismo en la transformación deseada.

Debido a la complejidad estructural, la síntesis de las nanopartículas catalíticas $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$, se lleva a cabo mediante diversos métodos, que involucran una amplia variedad de procesos químicos. Los más utilizados son el proceso Stöber, microemulsión inversa, coprecipitación, sol-gel, secado por aspersion y la síntesis solvotermal-hidrotermal. De igual manera, muchas técnicas de caracterización son empleadas con el fin de elucidar la formación de la estructura *core-shell* y el tamaño de partícula de los sólidos, por ejemplo, TEM, SEM IR, DRX, espectroscopia UV-vis, FRX, espectroscopia Raman, AES, STM, AFM son algunas de las mas utilizadas.

También se incluyen análisis termogravimétrico (TGA) y el análisis térmico diferencial (DTA), así como isotermas de adsorción-desorción y curvas de magnetización desmagnetización

Finalmente, los procesos fotocatalíticos son las aplicaciones más significativas de las nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$, debido al recubrimiento (*shell*) de dióxido de titanio (TiO_2) en fase de anatasa. En la mayoría de los casos estudiados, diversos autores evaluaron la fotodegradación de contaminantes orgánicos presentes en medios acuosos, como son una gran variedad de colorantes (azul de metileno, rojo congo, rodamina B y naranja de metilo) empleados en la industria textil, con el fin de disminuir el impacto ambiental causado en los ecosistemas. En todos los casos se evidenció mayor actividad catalítica de las nanopartículas tipo *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ en comparación con nanopartículas elementales de TiO_2 , además la fácil separación del catalizador mediante un campo magnético externo optimiza el proceso disminuyendo el impacto ambiental del mismo. De igual forma el sólido puede ser reutilizado en varios ensayos posteriores, sin pérdida aparente de la actividad catalítica, lo que los hace sistemas estables y robustos dentro del proceso, debido al tiempo de vida útil prolongado. Características que son asociadas específicamente a la estructura *core-shell* de estas nanopartículas. De igual manera, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ pueden actuar como material fotocatalítico altamente compatible con tejidos biológicos, por lo que es empleado en tratamientos para la eliminación de células cancerígenas y como portador de fármacos antitumorales de administración dirigida.

Por otro lado, las nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ son ampliamente empleadas como catalizadores en reacciones de síntesis orgánica, para la obtención de productos de interés farmacéutico o intermediarios en procesos de química fina. Como soporte catalítico este tipo de nanopartículas permite fácilmente el anclaje de organocatalizadores (muchas veces de naturaleza quiral) y ligantes en el *shell* de SiO_2 , capaces de inmovilizar iones metálicos los cuales actúan como centro de reacción. Esta característica permite que los sólidos $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ sean materiales funcionales de elevada actividad catalítica, altamente selectivos en la obtención de productos deseados, estables, magnéticamente separables y reutilizables en varios ensayos posteriores. De igual forma, muchas investigaciones han desarrollado otras aplicaciones de estas nanopartículas, como materiales adsorbentes (de diversas sustancias en medios acuosos) y biológicos.

PARTE EXPERIMENTAL

RESUMEN

En el presente capítulo se describe la caracterización química y estructural de un mineral sintético de elevado contenido de magnetita, Fe_3O_4 , proveniente de residuos de industrias siderúrgicas, con el cual se sintetizaron los sólidos magnéticos de tamaño micrométrico $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ con estructura *core-shell*.

Inicialmente, la magnetita sintética fue caracterizada mediante difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja (IR), microscopía electrónica de barrido (SEM), de transmisión (TEM), energía dispersiva de rayos X (EDX) y fluorescencia de rayos X, se tomaron las curvas de magnetización y la temperatura de Curie. La caracterización realizada permitió establecer parámetros propios de este tipo de mineral. Para la síntesis de los sistemas *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$, se utilizó el método de microemulsión inversa. La caracterización estructural de estos sistemas se llevó a cabo mediante DRX, las propiedades morfológicas y el tamaño de partícula fueron evaluadas por TEM y SEM/EDX, se determinaron vibraciones asociadas a enlaces Fe-O, Ti-O y Si-O mediante IR y se evaluó el comportamiento magnético de los sólidos mediante curvas de magnetización. Los resultados obtenidos indican que estos materiales magnéticos, podrían ser utilizados como soportes catalíticos y/o catalizadores de algunas reacciones. Además, el empleo de magnetita sintética, proveniente de residuos del procesamiento del hierro, podría generar valor agregado a estos desechos industriales con posible impacto favorable en los procesos de disposición de éstos.

CAPÍTULO 5

5. Síntesis de los sólidos magnéticos $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ con estructura *core-shell*

5.1 Materiales de partida

Se empleó como materia prima un mineral sintético magnético de elevado contenido de magnetita, Fe_3O_4 , fabricado por la industria colombiana *Green Magnetita S.A.S.*, mediante procesos fisicoquímicos, a partir de residuos siderúrgicos. En las reacciones de síntesis se utilizó Ciclohexano (Merck 99%), Hidróxido de amonio (Merck 25%-28%), Acetona (Aldrich 99.5%) Tetrabutóxido de titanio (Aldrich 97%), Tetraetilortosilicato (Aldrich 99%), Mono-9-octadecanoato de (Z)-sorbitano (Span 80) (Merck) y Etanol (Aldrich 99.8%).

5.2 Tratamiento del material de partida

El mineral sintético de partida, se sometió a separación por tamaño de partícula mediante tamizaje por malla 325 ASTM, obteniéndose fracciones menores o iguales a 45 μm .

5.3 Síntesis de los sólidos

La síntesis de los sólidos se llevó a cabo mediante el método de microemulsión inversa, haciendo algunas variaciones al proceso empleado por [Ding et al., \(2012\)](#), [Wu et al., \(2015\)](#) y [Tan et al., \(2011\)](#). Los ensayos se realizaron mezclando un volumen de 10 mL de ciclohexano, 2 mL de Span 80 y 10 mg de magnetita (material de partida). La mezcla preparada fue sometida a ultrasonido durante 10 minutos, seguido de la adición de un volumen de 0.8 mL de hidróxido de amonio. Con ello se

forma la microemulsión inversa W/O (agua en aceite), conformada por microgotas de agua estabilizadas por el tensoactivo (Sapan 80) en la fase oleica de ciclohexano. La microemulsión se sometió a agitación durante 10 minutos, y posteriormente fue llevada a una atmósfera de nitrógeno en una bolsa para trabajo en atmósfera inerte (*glove box*), para la adición de 1.12 mL del alcóxido (tetrabutóxido de titanio o tetraetilortosilicato, precursores de TiO_2 y SiO_2 respectivamente), debido a que estos compuestos se hidrolizan rápidamente con la humedad del aire y por tanto son difíciles de controlar. La preparación obtenida se deja en reposo por 72 horas a temperatura ambiente ($18^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C}$). Para la extracción de los sólidos $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$, se centrifugó por 10 minutos a 3000 rpm y se filtró el precipitado. La purificación se realizó mediante tres lavados sucesivos con etanol. Los sólidos obtenidos se secaron a temperatura ambiente y finalmente se llevaron a calcinación en mufla, durante 2 horas a 400°C , en atmósfera estática de aire. La [Figura 5.1](#) muestra el diagrama de flujo que describe el proceso de síntesis.

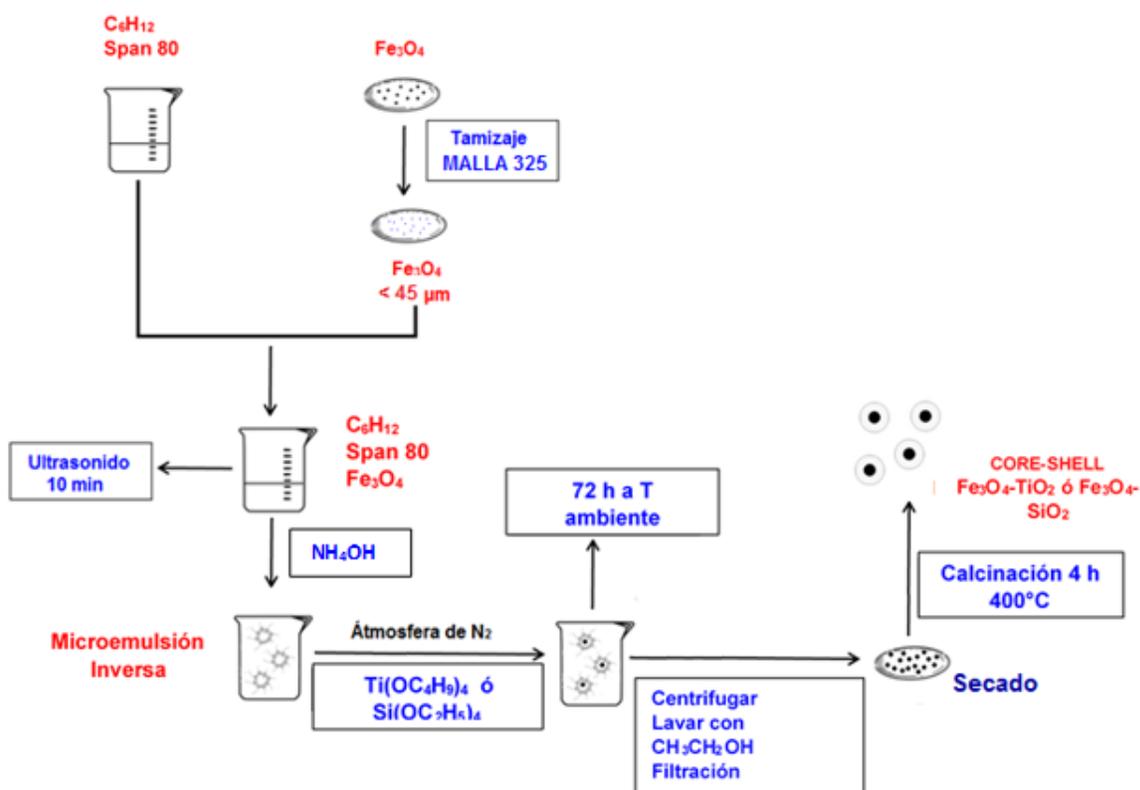


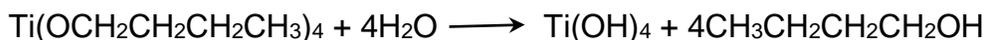
Figura 5.1 Diagrama de flujo donde se describe la síntesis de los sólidos

El recubrimiento de dióxido de titanio (TiO_2) o dióxido de silicio (SiO_2) sobre las partículas de magnetita, Fe_3O_4 , puede ser explicado basándose en el mecanismo planteado por [Ding et al. \(2012\)](#). Inicialmente, este mecanismo ([Figura 5.2](#)) implica la formación de micelas de tensoactivo (Span 80) en suspensión con el ciclohexano (los

grupos polares o hidrofílicos presentes en la estructura del tensoactivo se ubican hacia el interior de la micela); cuando las partículas de Fe_3O_4 son añadidas a dicha suspensión, una fracción del tensoactivo (parte de este todavía en forma de micelas) se adsorbe (por su parte polar) sobre la superficie de éstas. Luego de la adición de hidróxido de amonio, las micelas restantes se hinchan y aumentan de tamaño, formando así el sistema de microemulsión inversa. Posteriormente, cualquiera de los dos alcóxidos agregados se hidroliza en la interface aceite/agua, ocasionando un intercambio con el tensoactivo (Sapan 80) adsorbido sobre la superficie de la magnetita, Fe_3O_4 . Tras el intercambio, las nuevas partículas son transferidas a la fase acuosa de la micela, en donde ahora, el alcóxido hidrolizado en la superficie de la magnetita, se somete a un proceso de condensación formando el recubrimiento (capa) respectivo de TiO_2 o SiO_2 .

Las reacciones de hidrólisis y condensación para cada uno de los alcóxidos metálicos utilizados se presentan a continuación (de manera resumida), según lo descrito por [Brinker et al. \(1990\)](#), [Pierre \(2002\)](#) y [De et al. \(2000\)](#).

Hidrólisis



Condensación



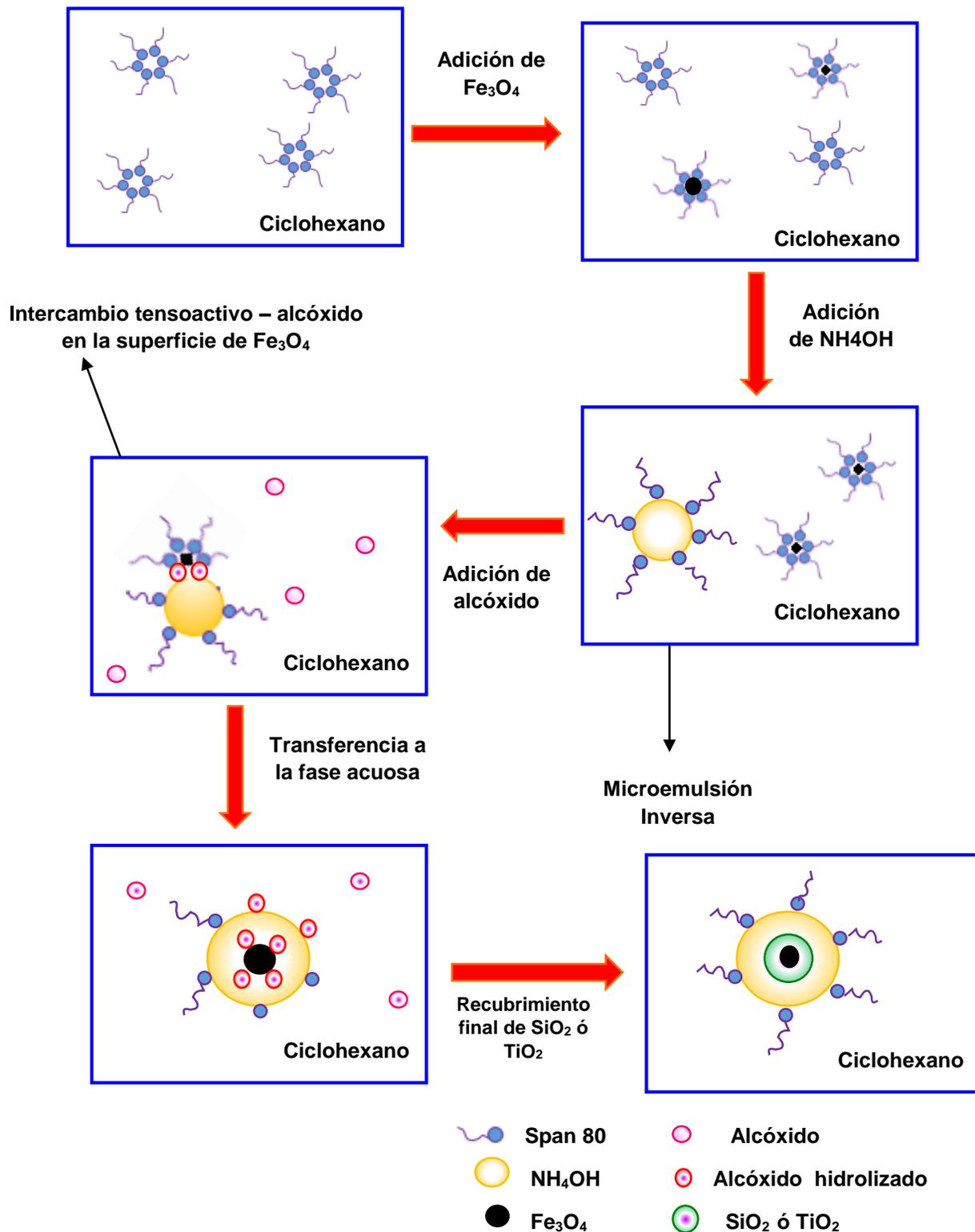


Figura 5.2 Mecanismo de recubrimiento de TiO_2 o SiO_2 sobre las partículas de Fe_3O_4 . Adaptado de Ding et al., (2012)

5.4. Caracterización de los materiales

5.4.1 Mineral sintético (magnetita comercial) y estructuras *core-shell* de Fe_3O_4 - SiO_2 y Fe_3O_4 - TiO_2

Se hace una caracterización previa del mineral sintético, (con elevado contenido de magnetita, Fe_3O_4), antes de ser empleado en la síntesis de los sistemas *core-shell*. Para ello la muestra se tamizó en malla 325 ASTM.

Los sólidos sintetizados Fe_3O_4 - SiO_2 y Fe_3O_4 - TiO_2 , fueron caracterizados sin ningún tratamiento previo.

5.4.1.1 Análisis Químico

La fluorescencia de rayos X es una técnica fundamental para conocer la naturaleza de los minerales (Mermut y Faz-Cano, 2001). En este caso se realizó el análisis químico por fluorescencia de rayos X (FRX), únicamente en la muestra de magnetita comercial, para determinar el contenido de hierro (óxido de hierro), usando un espectrómetro Magix Pro PW-2440 Philips equipado con un tubo de rodio y una potencia máxima de 4 kW. Para los *core-shell* sintetizados, el análisis químico cualitativo se realizó mediante energía dispersiva de rayos X (EDX), con lo que se evidencia la composición de los respectivos recubrimientos (*shell*), en puntos específicos de las muestras, lo que da indicios de una apropiada formación de la estructura *core-shell*. Los espectros (EDX) fueron tomados en un microscopio FEI Quanta 200.

5.4.1.2 Determinación de punto Curie por termogravimetría

La termogravimetría evalúa los cambios de masa de una sustancia con la variación de la temperatura. En este sentido, como parámetro de caracterización específico para magnetita, Fe_3O_4 , se evaluó la temperatura por debajo de la cual el mineral sintético (con elevado contenido de magnetita) muestra comportamiento ferrimagnético (punto Curie), estableciendo así propiedades características asociadas a este óxido. Las medidas se realizaron en atmosfera inerte de N_2 y también bajo atmósfera de aire en un equipo de análisis térmico TA Instruments SDT Q 600. Para realizar la medida, se colocó un imán (calibrado y certificado por la

empresa TA Instruments para este fin) sobre la cámara de la microbalanza, lo cual permite el registro de una masa aparente para la muestra de magnetita (masa menor al 100%), debido a la atracción de la muestra por el campo magnético. Cuando la muestra pierde sus propiedades magnéticas, deja de ser atraída por el campo magnético colocado en la parte superior y la masa empieza a aumentar. En el punto de inflexión de la curva de TGA se mide la temperatura de Curie, por encima de la cual el material de análisis ya ha perdido sus propiedades magnéticas y no se deja atraer por campos magnéticos.

5.4.1.3 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es uno de los métodos físicos de caracterización de materiales más usados para conocer la estructura cristalina. Esta técnica es ampliamente utilizada para el estudio de minerales en general (Torres 2014). Para el caso del material de partida estudiado, se evalúan fundamentalmente las señales de difracción correspondientes a la estructura de espinela inversa, propia del óxido de mayor contenido, la magnetita. En los sistemas *core-shell* se determinan señales asociadas a dióxido de titanio (TiO₂) y para dióxido de silicio (SiO₂) la señal característica emitida como material amorfo.

Los análisis de difracción fueron tomados en un equipo Panalytical X'Pert PRO MPD, con ánodo de Cu (radiación K α , $\lambda=1.54056$ Å). Los difractogramas se tomaron a temperatura ambiente, mediante la técnica de polvos, con monocromador, tamaño de paso de 0.01 °2 θ y tiempo de paso 10 s.

5.4.1.4 Espectroscopía Infrarroja (IR)

Esta técnica es un complemento apropiado a DRX, pues muestra información asociada a la estructura química de las sustancias. Para el caso del mineral de partida, se evalúan vibraciones de tensión asociadas al enlace Fe-O, las cuales también son evidenciadas en los sistemas *core-shell*, además de otras vibraciones correspondientes a los enlaces O-Si-O y O-Ti-O.

Los espectros infrarrojos fueron tomados en un equipo NICOLET Thermo Scientific iS10, haciendo pastillas con KBr (2 mg de muestra en 200 mg de KBr), en el intervalo de número de onda de 400 a 4000 cm⁻¹, correspondiente a la región del IR medio

5.4.1.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Este tipo de microscopía evalúa parámetros fundamentales como la morfología y el tamaño de partícula de los sólidos; en este caso, tanto del mineral sintético de partida como de los sistemas *core-shell* sintetizados. Para la toma de las micrografías (SEM), los sólidos en polvo fueron metalizados mediante la técnica de *sputtering* en un metalizador Quorum Q15OR ES. Las micrografías fueron tomadas en un microscopio FEI Quanta 200, capturando más de 10 imágenes para cada muestra a lo largo del campo, con el fin de confirmar los detalles morfológicos observados.

5.4.1.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Este otro tipo de microscopía proporciona información morfológica y de tamaño de partícula con mayor resolución, pues permite analizar partículas muy pequeñas (menores a 100 nm) y evidenciar la formación de las estructuras *core-shell* a escala nanométrica. Con esta técnica, en algunas ocasiones, se puede estimar el tamaño del recubrimiento (*shell*) y del núcleo (*core*). Las micrografías (TEM) fueron tomadas en un microscopio FEI Tecnai 20 Twin, para ello se realizó el tratamiento previo de las muestras (suspensión en etanol) y su respectiva disposición en rejillas de cobre.

5.4.1.7 Curvas de magnetización

Para determinar el comportamiento magnético del mineral comercial de partida y de los sistemas *core-shell*, de acuerdo al tamaño de partícula de los mismos, se realizaron curvas de magnetización para cada una de las muestras. Establecer el comportamiento magnético del mineral de partida (magnetita sintética), determina su potencialidad en la síntesis de los *core-shell*, y a su vez las posibles aplicaciones de estos sistemas como soportes catalíticos o como catalizadores separables magnéticamente. Este tipo de análisis evalúa el comportamiento de la magnetización (inducción magnética B) de un material con la variación de un campo magnético aplicado, a temperatura constante (Zetina 2004). Las medidas de magnetización se realizaron en un magnetómetro de muestra vibrante, VersaLab Free 3 Tesla Cryogen-Free VSM, variando el campo magnético en un intervalo de -3000 Oe a 3000 Oe a 300 K.

5.5 Resultados y discusión

5.5.1 Mineral sintético (magnetita, Fe_3O_4)

En la [Tabla 5.1](#) se muestra la composición química del mineral de partida (magnetita sintética), proporcionado por la empresa Green Magnetita S.A.S.

Es necesario tener en cuenta que la fluorescencia de rayos X (FRX) expresa el contenido elemental en la muestra. El mineral presenta un porcentaje elevado de hierro (Fe), expresado como Fe_3O_4 (97.666%), frente a los contenidos de SiO_2 (0.845%), Mn (0.820%) y otros óxidos (Al_2O_3 , SO_3 , CaO, P_2O_5 , MgO) y elementos (Cu, Cr, Ti, V, Mo) en mínima cantidad, correspondientes a impurezas. Los diversos tipos de impurezas pueden ser asociados al proceso de fabricación del mineral a partir de residuos siderúrgicos industriales.

El mineral sintético evaluado en el presente estudio, muy probablemente posea mayor contenido de magnetita, Fe_3O_4 , que otros minerales de origen natural, como los estudiados por [Forero y Díaz \(2007\)](#), quienes publicaron contenidos de Fe_3O_4 del 71.48% y [Muñoz et al. \(2015\)](#) quienes caracterizan un material con 59.5%.

En este sentido, debido al elevado porcentaje de magnetita, Fe_3O_4 , el mineral presenta características físicas propias de este óxido (por ejemplo, el magnetismo), lo que indica que es un material de partida apropiado para ser usado como núcleo (*core*) en la síntesis de los sistemas *core-shell*.

El análisis químico cualitativo mediante EDX, del mineral sintético ([Figura 5.3](#)), muestra señales características de los elementos más abundantes, hierro (Fe) y oxígeno (O), de acuerdo a la composición elemental de la magnetita, Fe_3O_4 . Otras señales correspondientes a titanio (Ti) y manganeso (Mn) se observan en menor proporción; esto confirma los resultados obtenidos en el análisis de FRX respecto al elevado contenido de hierro (Fe) y la presencia de cantidades menores de otros elementos como Ti y Mn asociados a impurezas en el mineral sintético.

Tabla 5.1 Composición química del mineral sintético de partida (las determinaciones tienen desviación de ± 200 ppm)

Elemento y/o compuesto	% en peso
Fe ₃ O ₄	97.666
SiO ₂	0.845
Mn	0.820
Al ₂ O ₃	0.134
Cu	0.140
SO ₃	0.116
Cr	0.103
CaO	0.076
P ₂ O ₅	0.035
MgO	0,030
Ti *	0.012
V*	0.012
Mo*	0.011

* valores informativos (valores cercanos al límite de error)

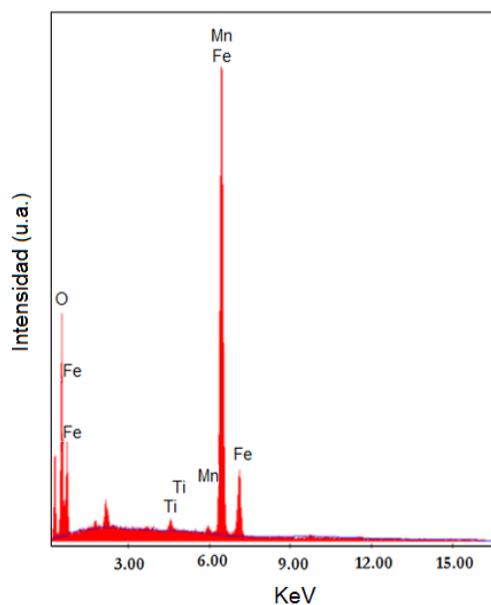


Figura 5.3 Espectro EDX mineral sintético

La [Figura 5.4](#) muestra la curva de análisis térmico (TGA) del mineral de partida, para la determinación de la Temperatura Curie. En ésta se evidencia la variación de la masa del material en atmósferas controladas de (a) aire y (b) nitrógeno en función de la temperatura, en ambos casos bajo la influencia del campo magnético de un imán sobre la posición de la microbalanza.

Las gráficas muestran un intervalo de temperatura (0 – 400 °C), en el cual la masa del material se mantiene relativamente constante, hasta una temperatura específica en donde la masa de la muestra se incrementa bruscamente (aumento aparente de la masa), después de esta temperatura la masa tiende a estabilizarse nuevamente en un valor máximo.

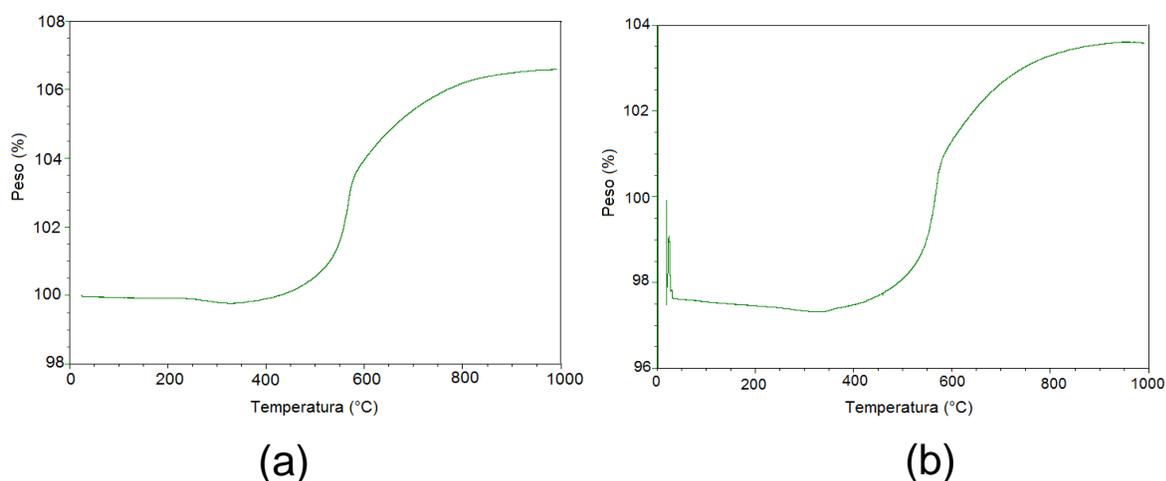


Figura 5.4 Curvas de variación de la masa del mineral sintético en función de la temperatura, medidas hechas en (a) atmósfera de aire (b) atmósfera de nitrógeno

Esto se explica debido al carácter ferrimagnético del óxido Fe_3O_4 (sustancia de mayor composición porcentual en el mineral sintético), el cual se pierde cuando el material es sometido a una temperatura superior a la temperatura Curie (T_c), comportándose por encima de ésta como un material paramagnético. La pérdida del comportamiento ferrimagnético ocasiona que la muestra ya no sea atraída fuertemente por el campo magnético del imán, registrándose mayor masa en la microbalanza del equipo. El valor de T_c se determina en el punto de inflexión de la curva.

En las gráficas de la [Figura 5.4](#), el cambio del carácter magnético del material se evidencia en la temperatura de transición de 567.58 °C, como se muestra en el punto de inflexión registrado en la [Figura 5.5](#), que corresponde a la temperatura Curie (T_c) determinada experimentalmente para el mineral de partida.

Por encima de este valor, la agitación térmica asociada al incremento de la temperatura, vence la energía de unión magnética (energía que mantiene alineados los dominios) característica en materiales ferrimagnéticos, ocasionando que los momentos magnéticos fluctúen al azar y el material adquiera comportamiento paramagnético (Cao et al., 2007).

Para la magnetita, el valor teórico de T_c es de 585 °C (Callister 2007; Mazo 2011; Harrison y Putnis 1996); por tanto, hay una apropiada correlación con el valor determinado experimentalmente para el mineral sintético (567.58°C).

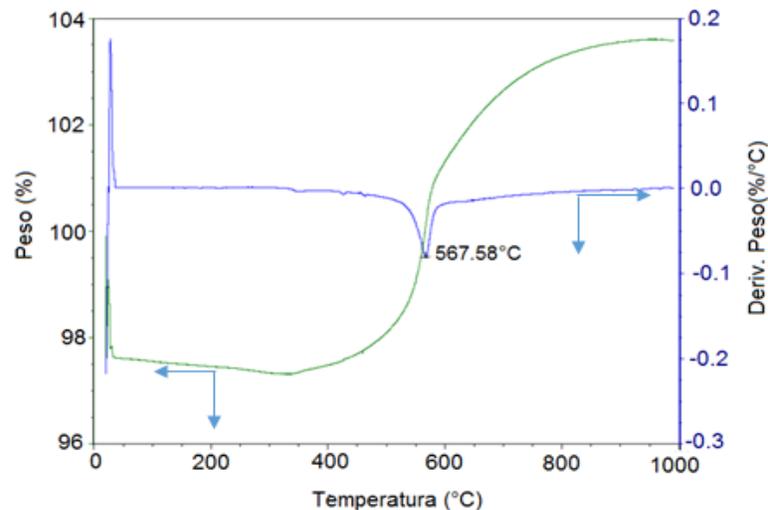


Figura 5.5 Curva de primera derivada que indica la temperatura de Curie para la magnetita sintética.

Sin embargo, la disminución en este valor puede ser asociada al tamaño de partícula (del orden de micras) de la muestra evaluada, según la relación descrita por Wei et al. (2012) y Nikiforov et al. (2013), entre la temperatura de Curie y el tamaño de partícula en materiales ferrimagnéticos.

La Figura 5.6 muestra el difractograma del mineral sintético, en él se observan seis señales características del óxido magnetita, Fe_3O_4 , correspondientes a los planos de la estructura cúbica de espinela inversa. En la Tabla 5.2 se especifican los parámetros de difracción; estos patrones guardan estrecha correlación con los datos de difracción estándar para la magnetita pura (JCPDS, No. 82-1533) y con los resultados obtenidos por Sinniah et al. (2015), quienes indican ángulos de difracción $2\theta = 30.10$; 35.54 ; 43.09 ; 53.8 ; 57.4 y 63.4 en un estudio de caracterización de este óxido.

Tabla 5.2 Parámetros de difracción de Fe₃O₄ en el mineral sintético de partida

2θ	d (Å)	(hkl)
30.1	2.96	(220)
35.5	2.52	(311)
43.1	2.09	(400)
53.5	1.71	(422)
57.0	1.61	(511)
62.5	1.48	(400)

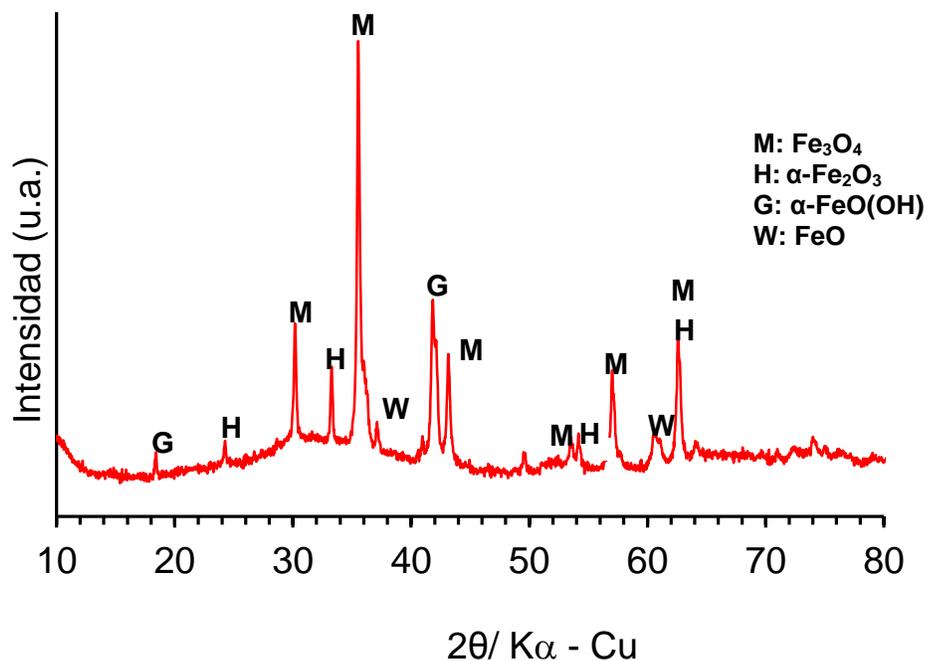


Figura 5.6 Difractograma del mineral sintético (magnetita comercial).

También se observan perfiles de difracción para otros óxidos de hierro como hematita (α-Fe₂O₃) y posiblemente goethita (α-FeO(OH)) y wustita (FeO), según lo publicado por [Lemaire et al. \(2004\)](#) y [Chen et al. \(2009\)](#) respectivamente. En la [Tabla 5.3](#) se especifican los parámetros correspondientes. La presencia de múltiples fases de óxidos de hierro en el mineral sintético puede deberse al proceso de síntesis, teniendo en cuenta que éste es a escala industrial y que se parte de residuos siderúrgicos

industriales, los cuales posiblemente experimentaron reacciones térmicas como deshidratación/deshidroxilación, oxidación/reducción que pueden implicar transformaciones de fase incompletas en los óxidos de hierro.

Tabla 5.3 Parámetros de difracción de otros óxidos de hierro presentes en el mineral sintético.

2θ	d (Å)	(hkl)	Óxido
24.2	3.67	(012)	α -Fe ₂ O ₃
33.2	2.69	(104)	α -Fe ₂ O ₃
54.1	1.69	(116)	α -Fe ₂ O ₃
62.5	1.48	(214)	α -Fe ₂ O ₃
18.4	4.82	(200)	α -FeO(OH)
41.8	2.16	(401)	α -FeO(OH)
37.1	2.42	(111)	FeO
60.6	1.52	(220)	FeO

Por ejemplo, según lo descrito por [Chen et al. \(2009\)](#) la hematita (α -Fe₂O₃) se produce por descomposición térmica de la goethita (α -FeO(OH)), de igual manera es bien conocida la transformación de magnetita (Fe₃O₄) en hematita ([Nasrazadani y Raman, 1993](#); [Lagoeiro, 1998](#)), además de la compatibilidad en estructura y composición entre la wustita (FeO) y la magnetita ([Bronstein et al., 2007](#)). Todos estos factores posiblemente pueden explicar la presencia de las diversas fases de óxidos de hierro en el mineral sintético; sin embargo, de acuerdo a la intensidad de los picos de difracción y debido a las propiedades magnéticas predominantes, es posible concluir que la magnetita es la fase en mayor proporción en la muestra.

Los resultados obtenidos en DRX muestran la cristalinidad del mineral y se correlacionan con el elevado contenido de hierro elemental evidenciado en FRX y EDX. Aunque los análisis por DRX indican la presencia en menor cantidad de otras fases diferentes a la magnetita, la respuesta de los polvos del mineral de partida frente a un imán de campo estable sugiere que dichas fases deben encontrarse íntimamente integradas en granos comunes con la magnetita. Frente a la acción de un imán, todos los granos del material de partida se atraen, de tal manera que fue imposible realizar alguna separación de granos que no se dejaran atraer. Dicho de otra forma, los

ensayos de separación magnética (empleando un imán) indicaron 100% de material aparentemente susceptible al campo aplicado.

El espectro infrarrojo del mineral sintético (Figura 5.7) presenta una banda característica en 558.40 cm^{-1} correspondiente al estiramiento asimétrico del enlace Fe-O. Algunos autores, como [Movassagh et al. \(2015\)](#), [Kokate et al. \(2015\)](#) y [Karami et al. \(2012\)](#) indican bandas asociadas al mismo enlace en 590 cm^{-1} , 570 cm^{-1} y 584.3 cm^{-1} respectivamente; mientras que [Kumar et al. \(2015\)](#) asocian la banda al enlace Fe-O presente en un sitio tetraédrico de la estructura de espinela inversa y lo localizan en 608 cm^{-1} . La banda correspondiente a 467.7 cm^{-1} también se asocia a vibraciones del enlace Fe-O perteneciente a hematita ([Darezereshki 2011](#); [Novoselova 2016](#)).

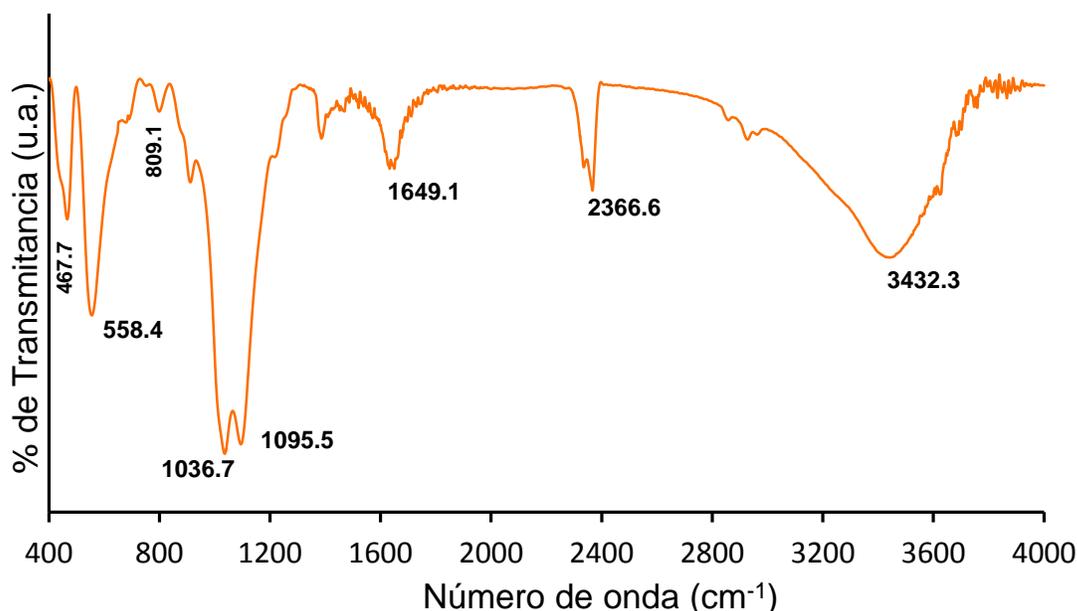


Figura 5.7 Espectro IR del mineral sintético de partida (magnetita comercial).

También se evidencian bandas a 3432.3 cm^{-1} y 1649 cm^{-1} atribuidas a las vibraciones de tensión y deformación de los enlaces O-H en el agua ([Tariq Shah et al., 2015](#)), posiblemente fisisorbidos sobre la superficie de las partículas del mineral. También se ha sugerido que dichas bandas contengan las vibraciones de enlaces O-H pertenecientes a la goethita ($\alpha\text{-FeO(OH)}$) ([Cambier 1986](#)). La banda de 2366.6 cm^{-1} se asocia a CO_2 atmosférico.

Estos resultados confirman la existencia de algunas de las fases de óxido de hierro, evidenciadas mediante DRX, como la magnetita (Fe_3O_4) y hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), en el material de partida. Por otro lado, las bandas correspondientes a 809.1 cm^{-1} , 1036.7

cm^{-1} y 1095.5 cm^{-1} son procedentes del dióxido de silicio (SiO_2) (Yu et al., 1992) con contribuciones de vibraciones de goethita y de hematita (Besoain, 1985). En el patrón de DRX obtenido en el presente análisis, no se evidencian trazas de cuarzo, por lo que muy probablemente el SiO_2 puede encontrarse en forma amorfa en el mineral sintético.

La morfología de las partículas del mineral sintético se muestra en los resultados de los análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM). En la Figura 5.8 se evidencian partículas definidas sin tendencia aglomerante, no se observa una disposición regular en forma ni en tamaño. En la mayoría de granos se detectó rugosidad y poca homogeneidad en la superficie, lo que posiblemente podría favorecer el recubrimiento de estas partículas en la síntesis de los *core-shell*.

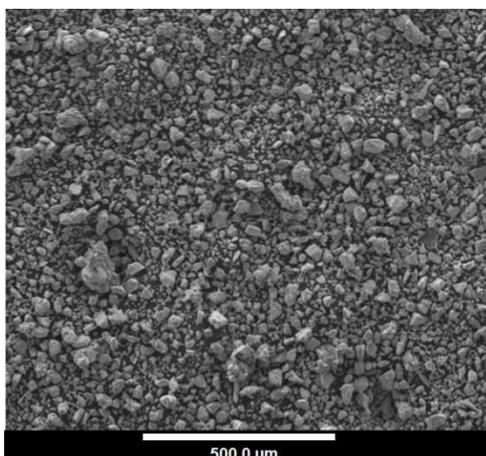


Figura 5.8 Imágenes de SEM del mineral sintético a diferentes escalas.

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se muestran en la Figura 5.9. Se observan partículas con heterogeneidad de forma y tamaño promedio $10 - 33 \mu\text{m}$. De igual manera que en las micrografías obtenidas por SEM, se evidencia rugosidad en las superficies y en los bordes de las partículas analizadas. La variabilidad morfológica en las partículas del mineral de partida es de esperarse, debido a que durante el proceso de producción industrial no hay control estricto del tamaño y de la forma del sólido obtenido.

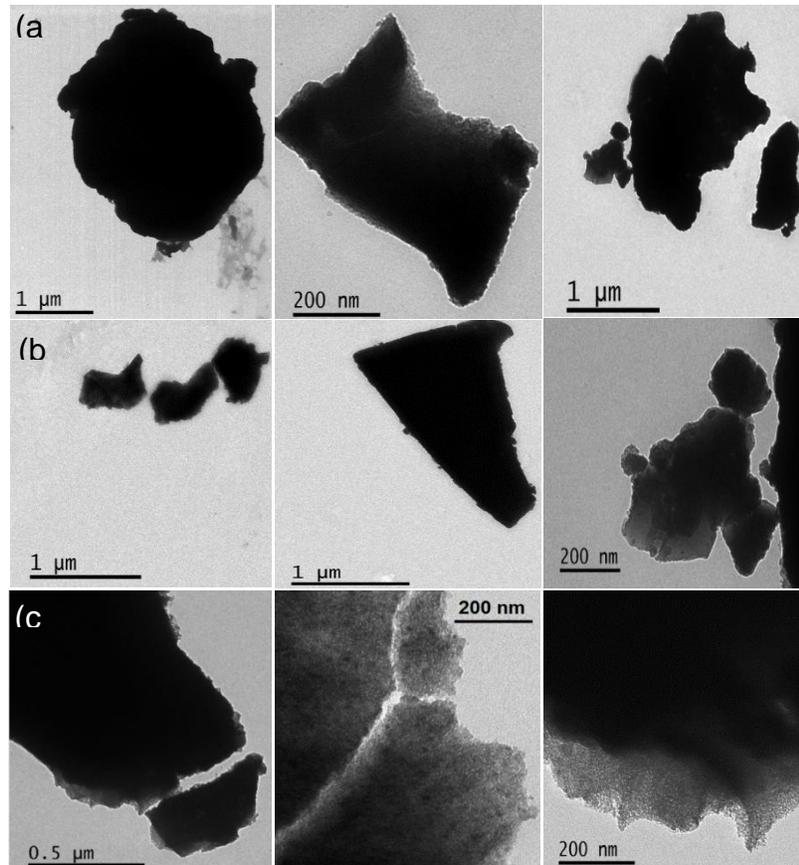


Figura 5.9 Imágenes de TEM de las partículas del mineral de partida: (a) y (b) variabilidad en forma y tamaño, (c) morfología de la superficie.

Debido a que la magnetita, Fe_3O_4 , es la sustancia de mayor contenido en el mineral sintético, se espera que el carácter ferrimagnético de dicho material esté presente; sin embargo, la curva de magnetización muestra un comportamiento superparamagnético (Figura 5.10). La gráfica indica que la magnetización y desmagnetización se lleva a cabo en el mismo sentido, por lo que no se observa una histéresis magnética. Este comportamiento, propio de materiales superparamagnéticos, se explica por el tamaño de partícula del mineral sintético, que es del orden de micras (10 - 33).

A este tamaño, cada partícula posee un dominio, con un momento magnético elevado (compuesto de todos los momentos magnéticos individuales de los átomos que forman el grano). El superparamagnetismo se produce cuando la energía térmica de estas partículas superaran la energía de barrera (encargada de mantener los dominios magnéticos en un mismo sentido), lo que ocasiona la reorientación total de los dominios magnéticos al azar (Bean y Livingston 1959; Hou et al., 2003).

Así, el mineral sintético adquiere cierta magnetización cuando se aplica un campo magnético externo (todos los dominios magnéticos se orientan en el sentido del campo aplicado), pero debido a la energía térmica de las partículas que lo componen, dicha magnetización se pierde (es decir, no hay una magnetización remanente (B_r), por tanto no se observa una histéresis en la curva de magnetización) cuando el campo es retirado, de manera similar a como sucede en los materiales paramagnéticos.

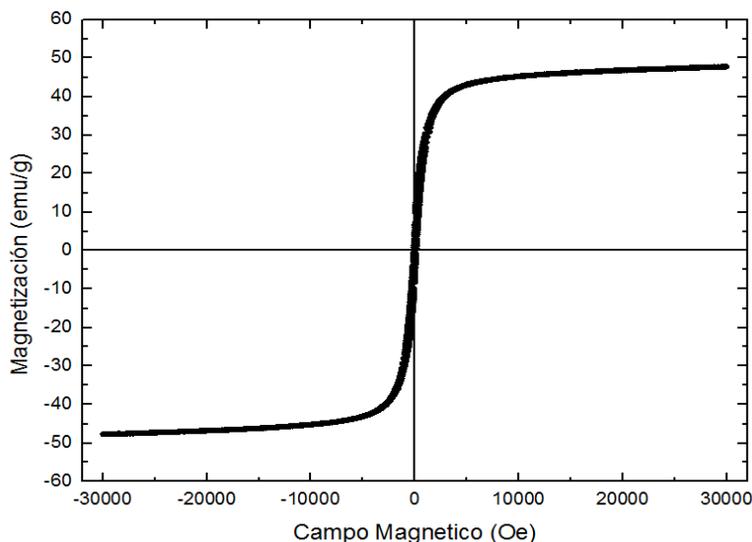


Figura 5.10 Curva de magnetización del mineral sintético de partida (magnetita comercial).

Algunas propiedades magnéticas, como la magnetización de saturación (M_s), la magnetización remanente (B_r) y la fuerza coercitiva (H_c) disminuyen drásticamente en materiales superparamagnéticos (Kumar et al., 2015). Para la magnetita comercial (Figura 5.10), se observan los valores de B_r , H_c (0 emu/g) y M_s (49.8 emu/g), lo que indica que el mineral es de carácter superparamagnético y responde eficientemente a un campo magnético aplicado. Para las partículas de este material, el valor de M_s obtenido es menor que el registrado en la literatura para partículas de magnetita, Fe_3O_4 , (92 emu/g) (O'Handley, 2000), lo cual probablemente es el resultado de la presencia de impurezas con poca o ninguna respuesta al campo aplicado.

Como se describió a lo largo del estado del arte, en la gran mayoría de investigaciones en las que se caracteriza la magnetita, ya sea sintetizada *in situ* u obtenida a partir de minerales naturales, el comportamiento superparamagnético se evidencia en partículas de tamaño nanométrico (1 a 100 nm); sin embargo, este carácter también se presenta en partículas del orden de micras, de acuerdo con los resultados obtenidos para el mineral sintético evaluado.

5.5.2 Sólidos magnéticos con estructura *core-shell*

Teniendo en cuenta los resultados de la caracterización del mineral sintético comercial, en donde se evidenció el elevado contenido de Fe_3O_4 en su composición (97.6%), éste se utilizó como núcleo magnético para la síntesis de los sólidos con estructura *core-shell*, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$. A continuación se describen los resultados de la caracterización para cada uno de estos sólidos; cabe mencionar que, a lo largo de la discusión, siempre que se mencione magnetita (Fe_3O_4) se está haciendo referencia al mineral sintético.

5.5.2.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$

El difractograma del sistema *core-shell*, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$, se muestra en la [Figura 5.11](#). Se observan señales del recubrimiento (*shell*) asociadas a dióxido de titanio (TiO_2), correspondientes a la fase cristalina de anatasa, los parámetros de difracción se especifican en la [Tabla 5.4](#), los cuales se correlacionan de manera apropiada con los parámetros de difracción estándar (JCPDS 21-1272 correspondientes a la estructura tetragonal de la anatasa) y con los resultados de estudios desarrollados por [Ma et al., 2013](#), [Torres y Carriazo 2015](#) y [Li et al., 2016](#)^c.

Se evidencia que los picos de difracción de Fe_3O_4 a 35.5° , 43.0° y 62.4° han disminuido casi en su totalidad, probablemente debido al recubrimiento de TiO_2 (anatasa), dejando efectivamente la magnetita en forma de núcleos, y en parte por la menor proporción de magnetita en el nuevo material. Esto puede estar relacionado con la efectiva formación de la estructura *core-shell* de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$.

Tabla 5.4 Parámetros de difracción del recubrimiento (*shell*) de TiO_2 (anatasa) sintetizado.

2θ	d (Å)	(<i>hkl</i>)
25.2	3.53	(101)
37.9	2.37	(004)
48.0	1.89	(200)
54.8	1.67	(211)
62.6	1.48	(204)

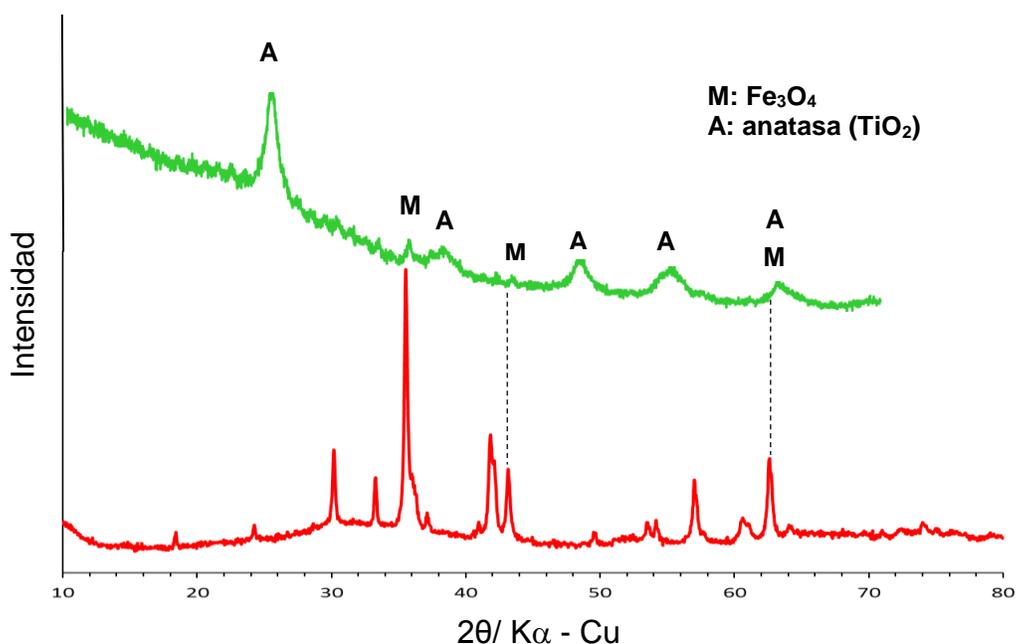


Figura 5.11 Difractograma en polvo del sistema *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ (-), comparado con el correspondiente al de la magnetita comercial (-)

En la [Figura 5.12](#) se observa el espectro infrarrojo de las partículas *core-shell* de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$. La frecuencia de absorción en la región $500 - 750 \text{ cm}^{-1}$ se asigna a la vibración de estiramiento Ti-O-Ti ([Habla et al., 2016](#); [Li et al., 2016^c](#); [Xin et al., 2014](#)). Las bandas características a 558.4 cm^{-1} y 467.7 cm^{-1} asociadas a enlaces Fe-O de la magnetita comercial desaparecen, lo que probablemente también esté relacionado con el recubrimiento de anatasa (TiO_2) sobre las partículas de magnetita.

Las bandas de 3432.3 cm^{-1} y 1649.1 cm^{-1} se atribuyen a vibraciones de estiramiento y de flexión de agua (H-O-H) adsorbida, con posibles contribuciones de grupos hidroxilo (OH^-) de la superficie de anatasa. Se observan bandas a 2850.7 cm^{-1} y 2924 cm^{-1} atribuidas a vibraciones de estiramiento simétrico y asimétrico de grupos $-\text{CH}_2-$ ([Ensuncho y Carriazo, 2014](#)), y otra en 1336.6 cm^{-1} también asociada a estiramientos de flexión $-\text{CH}_2-$. Estas bandas pueden explicar la presencia de materia orgánica parcialmente oxidada durante el proceso de calcinación, proveniente de sustancias utilizadas en la síntesis del sólido (tensoactivo-Span 80, alcóxido de titanio y ciclohexano).

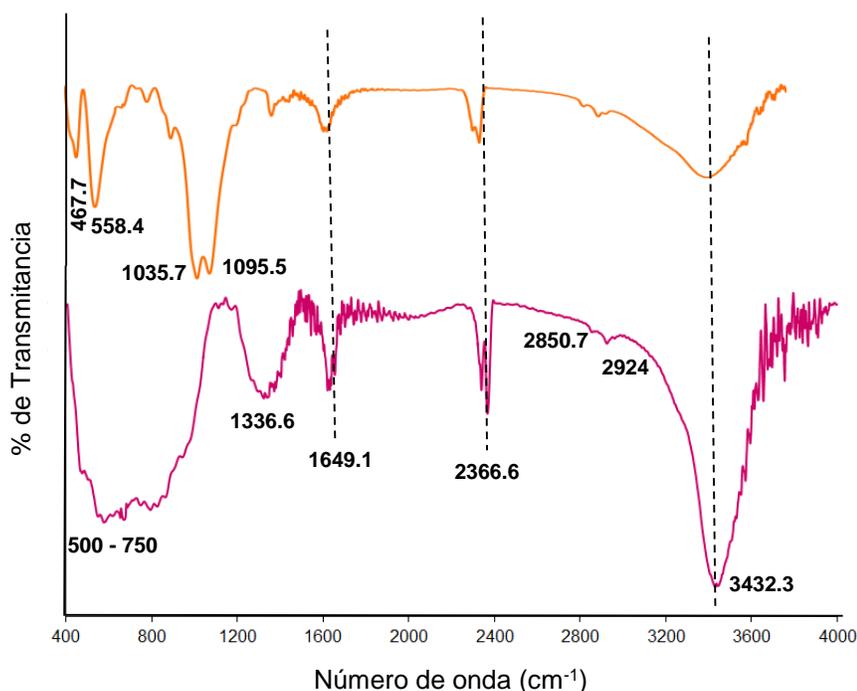


Figura 5.12 Espectro IR de las partículas *core-shell* de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ (—), comparado con el espectro IR de la magnetita comercial (—)

La morfología de las partículas *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ observada por SEM, se muestra en las imágenes de la [Figura 5.13](#). Se evidenciaron partículas con tamaño de diámetro en el intervalo de 33.3 a 191.6 μm y forma muy rugosa, con irregularidades en cada una de ellas, lo que probablemente puede asociarse al proceso de síntesis llevado a cabo mediante el método de microemulsión inversa, en donde pudo haber una rápida hidrólisis del precursor de TiO_2 en la interface aceite/agua de las micelas, lo que implicó que el recubrimiento no fuera homogéneo.

La hidrólisis muy rápida de las especies de titanio impide la formación de partículas completamente esféricas. En química inorgánica es reconocido que la rapidez de dicha hidrólisis es consecuencia de la relación carga/radio muy elevada de los iones Ti^{4+} . La textura aparentemente porosa y los orificios observados en la superficie, también pueden asociarse, en parte, a rupturas del recubrimiento (anatasa) durante los procesos de secado y calcinación (400 °C).

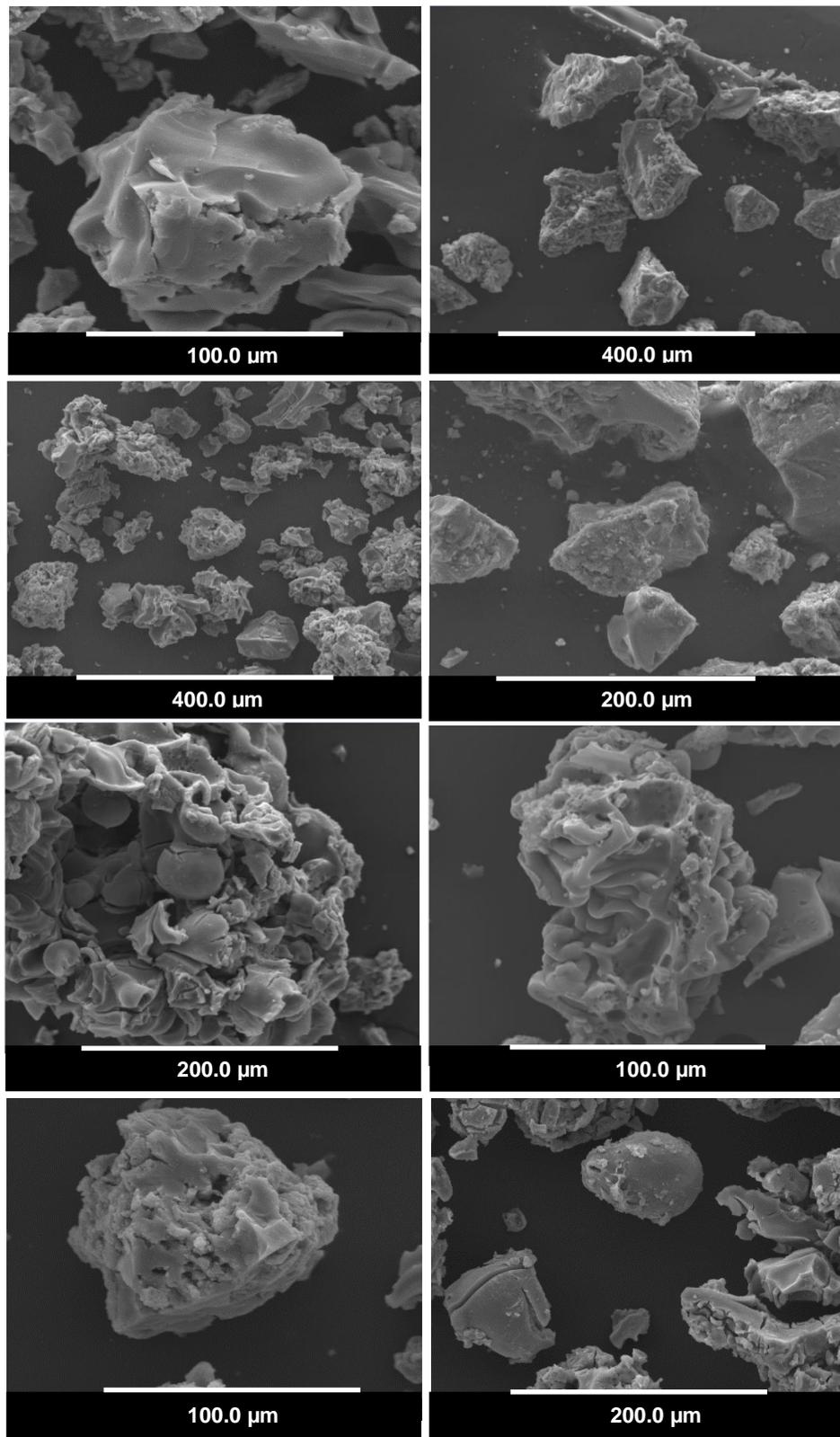


Figura 5.13 Imágenes SEM de partículas *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ a diferentes escalas

La estructura *core-shell* del sólido $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ se confirma en las imágenes TEM de la [Figura 5.14](#), en donde se evidencian zonas de mayor intensidad (puntos oscuros) asociadas a los núcleos (*core*) de Fe_3O_4 y otras de menor intensidad correspondientes al recubrimiento (*shell*) de anatasa (TiO_2). La irregularidad morfológica también se evidencia claramente como en las micrografías obtenidas por SEM. Sin embargo, también se observaron pocas partículas de TiO_2 sin núcleos magnéticos (Fe_3O_4). Según [Ding et al. 2012](#), esto se debe a la falta de coincidencia entre la cantidad de partículas de Fe_3O_4 y el número de dominios acuosos (determinado por la relación entre las cantidades de hidróxido de amonio y tensoactivo adicionadas) en el sistema de microemulsión inversa. El difícil control de este parámetro también explica la variabilidad en el tamaño de los *core-shell* obtenidos, pues el tamaño de las micelas polares, el cual se rige principalmente por la cantidad de agua y tensoactivo, limita el tamaño de las partículas sintetizadas ([Tan et al., 2011](#)).

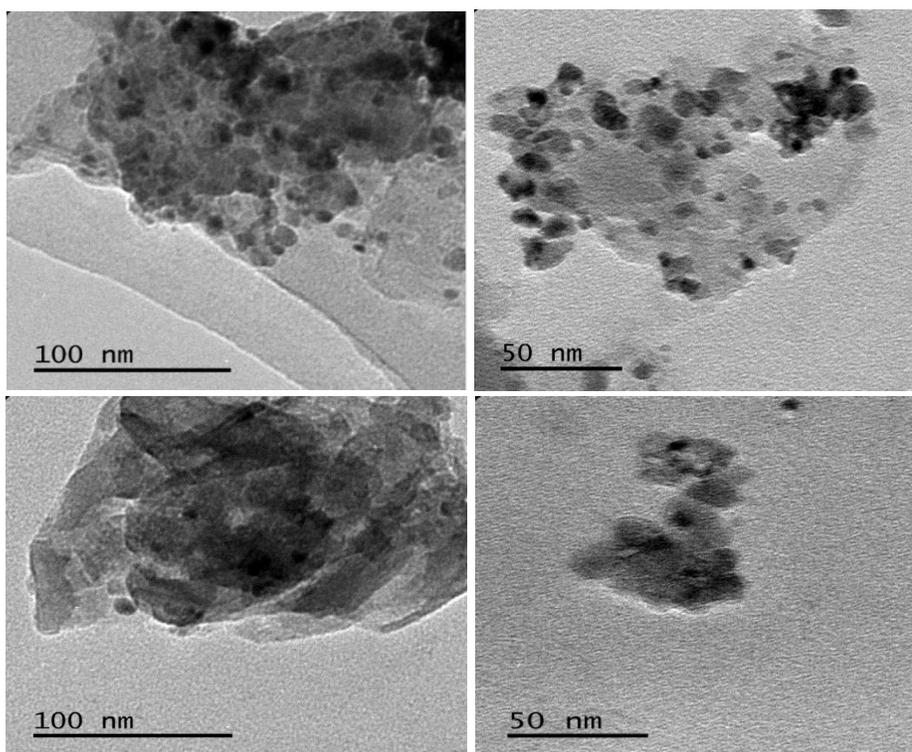


Figura 5.14 Imágenes TEM de partículas *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$

El análisis por EDX se realizó en el equipo de SEM, haciendo la toma de 12 espectros en puntos específicos a lo largo de la muestra. En todos los casos el resultado obtenido corresponde al espectro de la [Figura 5.15](#), en donde se muestra la composición elemental de las partículas *core-shell* de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$. Se observa un

pico de gran intensidad para titanio (Ti), lo que indica la presencia abundante de este elemento en la superficie de las partículas. De igual manera, la detección de hierro (Fe), aunque con baja intensidad, muy probablemente corresponde a una pequeña cantidad de partículas Fe_3O_4 en las que no hubo un óptimo recubrimiento de anatasa (TiO_2), lo que coincide con lo observado en las micrografías SEM; sin embargo, el resultado es coherente con la formación predominante de la estructuras *core-shell* en el sólido sintetizado.

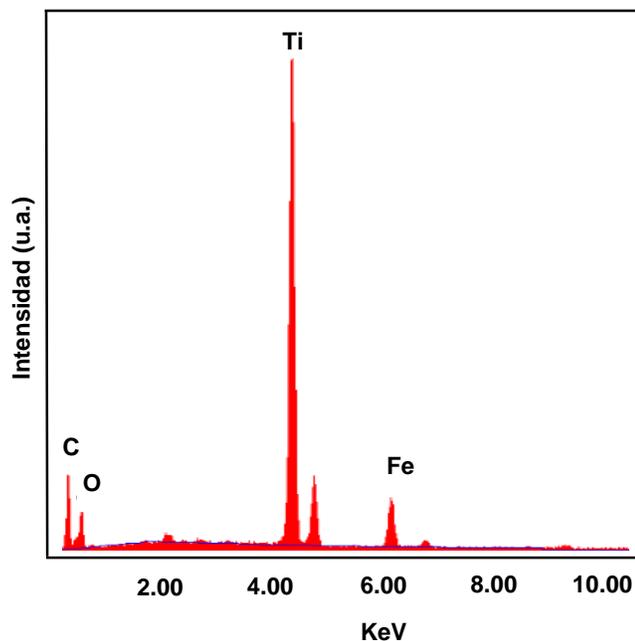


Figura 5.15 Espectro EDX de partículas *core-shell* de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$

La curva de magnetización medida a 300 K de las partículas *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ se muestra en la Figura 5.16. No hay evidencia de histéresis magnética, lo que indica que las partículas presentan comportamiento superparamagnético, por tanto los valores de magnetización remanente (B_r) y fuerza coercitiva (H_c) son iguales a 0 emu/g. El valor de magnetización de saturación (M_s) de 1.37 emu/g, es significativamente más bajo que el obtenido para las partículas del mineral sintético (Fe_3O_4) utilizado como núcleo magnético (49.8 emu/g), lo que se atribuye a la introducción de la capa de revestimiento (*shell*) no magnético de TiO_2 en fase de anatasa, lo que contribuye al aumento de masa no magnetizable. Sin embargo, el valor de M_s determinado para las partículas *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ es lo suficientemente alto para responder eficientemente a un campo magnético aplicado, lo que facilita la separación de las mismas en un medio de reacción líquido.

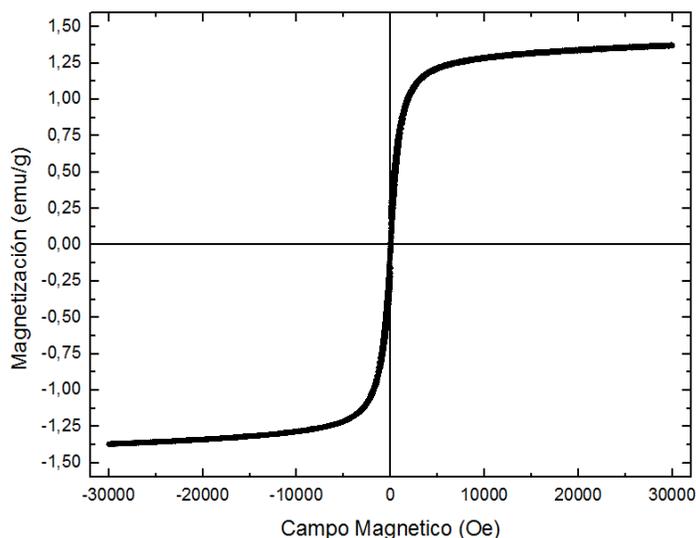


Figura 5.16 Curva de magnetización de las partículas *core-shell* de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$

5.5.2.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$

El difractograma de las partículas *core-shell* de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ se muestra en la [Figura 5.17](#), en el que se observa una señal ancha en $2\theta = 20\text{-}30^\circ$ que corresponde al recubrimiento (*shell*) de dióxido de silicio (SiO_2) amorfo y picos de difracción muy pequeños a 35.5° y 62.7° , los cuales pueden ser asignados a los planos (311) y (400) de Fe_3O_4 con una estructura cubica de espinela inversa. Esto muy probablemente sea el resultado de la formación de la estructura *core-shell*. Resultados similares fueron obtenidos por [Ding et al. 2012](#) y [Xu et al. 2013](#). El recubrimiento de sílice sobre los núcleos, típicamente reduce la incidencia de los rayos X sobre la magnetita situada internamente, lo que disminuye la dispersión de la radiación por parte de este material y con ello las posibilidades de obtener señales de difracción. También es cierto que, una contribución a la disminución de las señales en DRX de la fase cristalina se debe al balance másico por la introducción de la fase de SiO_2 .

La [Figura 5.18](#) muestra el espectro IR de las partículas *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$, en el que se evidencia una banda ancha a 1105.2 cm^{-1} con un hombro en 1219.9 cm^{-1} , las cuales pueden ser asignadas a vibraciones Si-O-Si, de igual manera las bandas correspondientes a 809.1 cm^{-1} y 953.7 cm^{-1} también pueden estar asociadas a estiramientos Si-O-Si y Si-OH, resultados similares fueron obtenidos por [Habiba et al. 2016](#), lo que refleja el recubrimiento (*shell*) de SiO_2 en la superficie de las partículas de Fe_3O_4 .

En otros estudios de síntesis de partículas *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$, Bao et al. 2016 reportan bandas a 802 cm^{-1} y 1077 cm^{-1} y Zhang et al. 2014 a 1083 cm^{-1} y 1243 cm^{-1} correspondientes a vibraciones simétricas y asimétricas de enlaces Si-O-Si, estos resultados se correlacionan de manera apropiada con los obtenidos en el presente estudio.

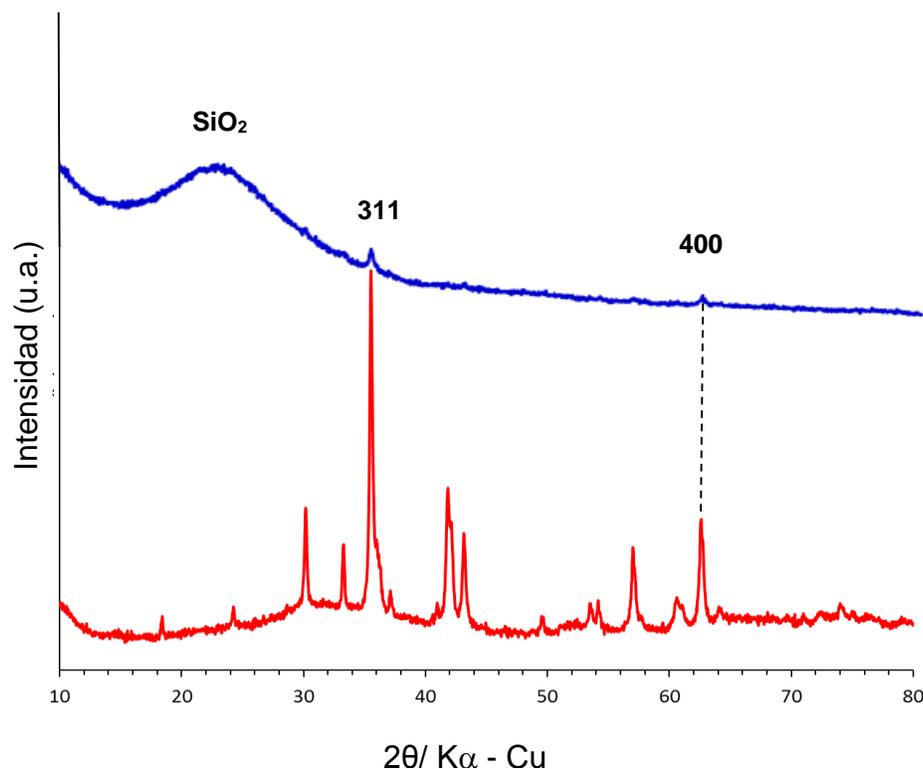


Figura 5.17 Difractogramas en polvo del material *core-shell* de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ (—) y de la magnetita de partida (—)

Algunos autores como Mourhly (2016) y Musić et al. (2011), identifican bandas cercanas a 467.7 cm^{-1} , asociadas a enlaces Si-O-Si; sin embargo, Darezereshki (2011), Novoselova (2016), Iglesias y Serna (1985), también localizan bandas cercanas a este número de onda, pero asociadas a enlaces Fe-O pertenecientes a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Por tanto, de acuerdo con las evidencias descritas anteriormente la banda a 467.7 cm^{-1} puede estar integrada por las vibraciones de ambos tipos de enlace, lo que explica la presencia de la misma en los resultados obtenidos. La hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) es una fase de óxido de hierro presente en menor proporción en el mineral sintético utilizado como núcleo (*core*) para la síntesis de los sistemas $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$.

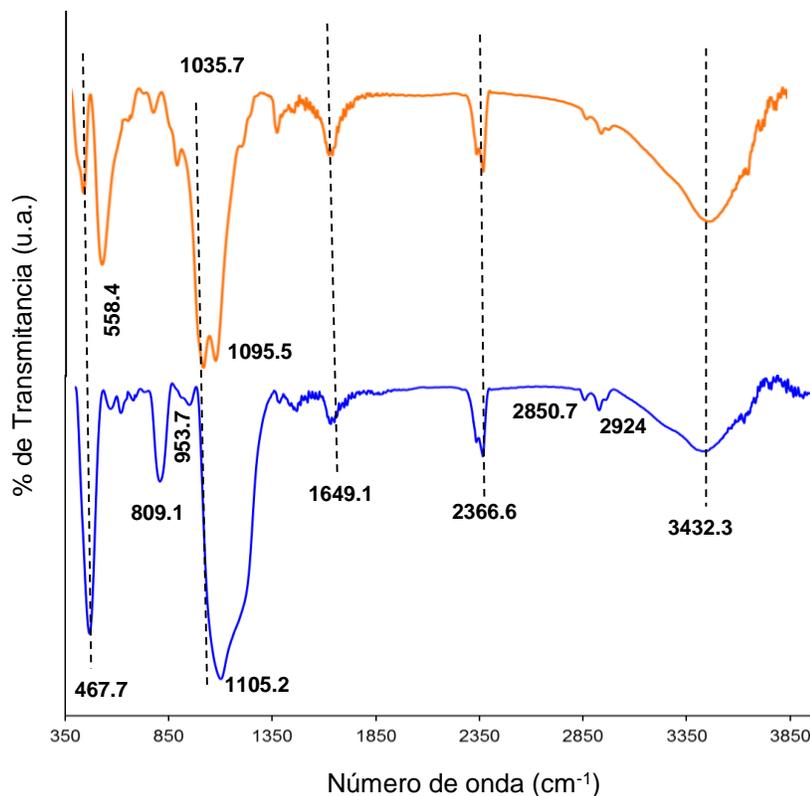


Figura 5.18 Espectro IR de las partículas *core-shell* de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ (—), comparado con el espectro IR de la magnetita comercial de partida (—)

Las bandas a 3432.3 cm^{-1} y 1649 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de tensión y de deformación, respectivamente, de los enlaces O-H del agua adsorbida y de los grupos hidroxilos de la superficie (la amplitud de banda alrededor de 3423 cm^{-1} demuestra múltiples contribuciones). La señal a 2366.6 cm^{-1} es atribuida, a CO_2 atmosférico. También se evidencian bandas que pueden indicar la presencia de materia orgánica parcialmente oxidada durante el proceso de calcinación, proveniente de sustancias utilizadas en la síntesis del sólido. Estas bandas (2850.7 cm^{-1} y 2924 cm^{-1}) también fueron identificadas en el espectro IR de las partículas *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ (Figura 5.12) sintetizadas por el mismo método (microemulsión inversa).

En las Figuras 5.19 y 5.20 se observan las imágenes obtenidas por SEM y TEM de las partículas *core-shell* de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$. La mayor parte de éstas tienen morfología esférica definida y un intervalo de tamaño uniforme, entre 39.30 y $43.9\text{ }\mu\text{m}$.

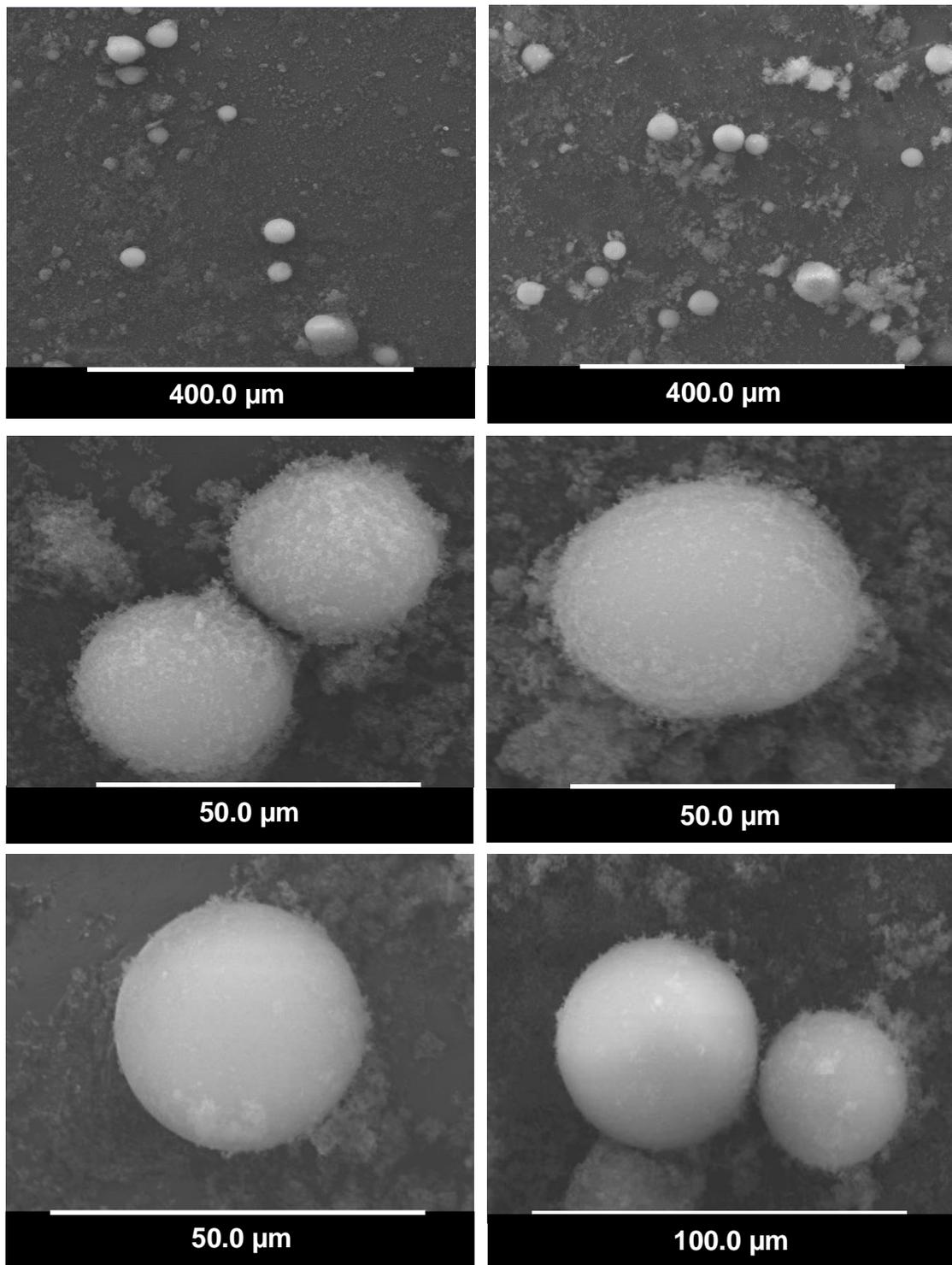


Figura 5.19 Imágenes obtenidas por SEM de partículas *core-shell* de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$

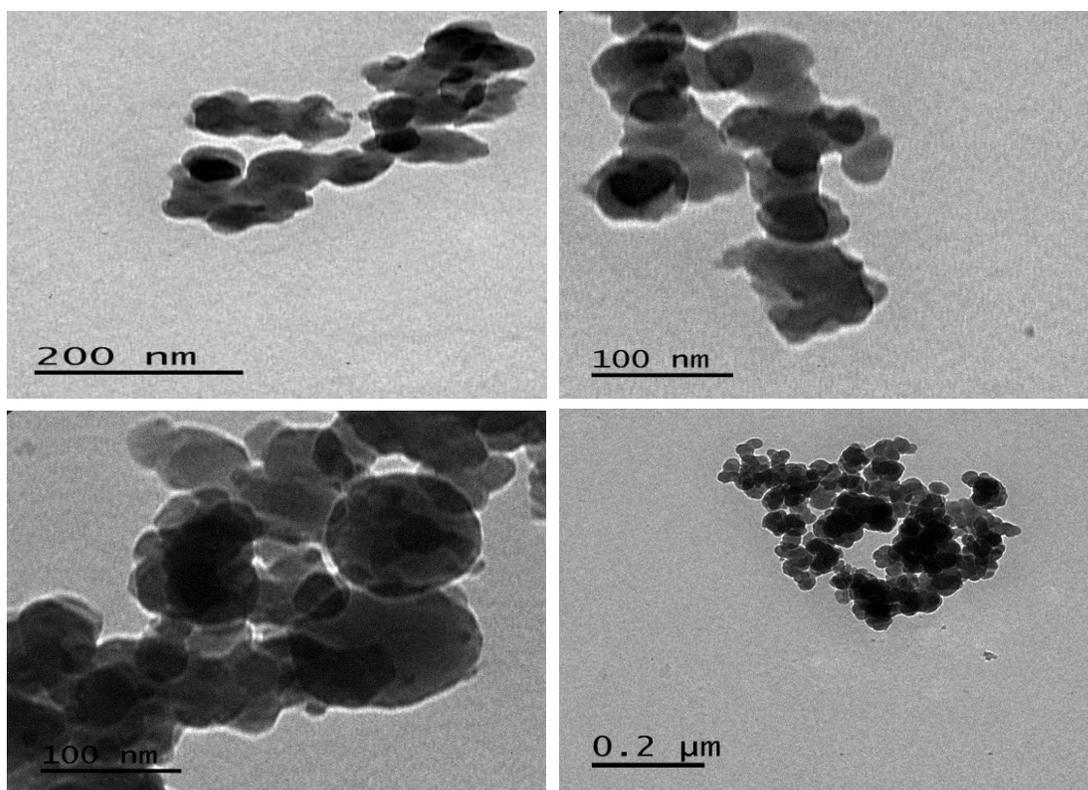


Figura 5.20 Imágenes obtenidas por TEM de partículas *core-shell* de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$

En comparación con los resultados obtenidos para las partículas *core-shell* de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ (Figura 5.13), la regularidad morfológica del sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ puede deberse a la hidrólisis más lenta (en la interface aceite/agua durante el proceso de microemulsión inversa) del precursor de SiO_2 (Tetraetilortosilicato) en contraste con la hidrólisis del precursor de TiO_2 (Tetrabutóxido de titanio). Si se tiene en cuenta el orden de reactividad de algunos alcóxidos comunes: $\text{Si}(\text{OR})_4 \ll \text{Sn}(\text{OR})_4 \approx \text{Al}(\text{OR})_3 < \text{Zn}(\text{OR})_4 < \text{Ti}(\text{OR})_4$ (Fahlman 2011) (cationes de metales más grandes y electropositivos como titanio (Ti) son más susceptibles de sufrir ataques nucleofílicos por el agua) lo que puede implicar una baja velocidad de hidrólisis y condensación del precursor de SiO_2 sobre las partículas de Fe_3O_4 , por tanto un recubrimiento homogéneo como se evidencia en la Figura 5.19.

En las imágenes obtenidas por TEM se evidencia el recubrimiento (*shell*) de SiO_2 sobre los núcleos (*core*) de Fe_3O_4 ; del mismo modo, en el análisis EDX (Figura 5.21) (realizado en 15 puntos a lo largo de la muestra) únicamente se evidencian

intensidades asociadas a silicio (Si), lo que confirma el recubrimiento homogéneo de SiO_2 sobre las partículas de Fe_3O_4 .

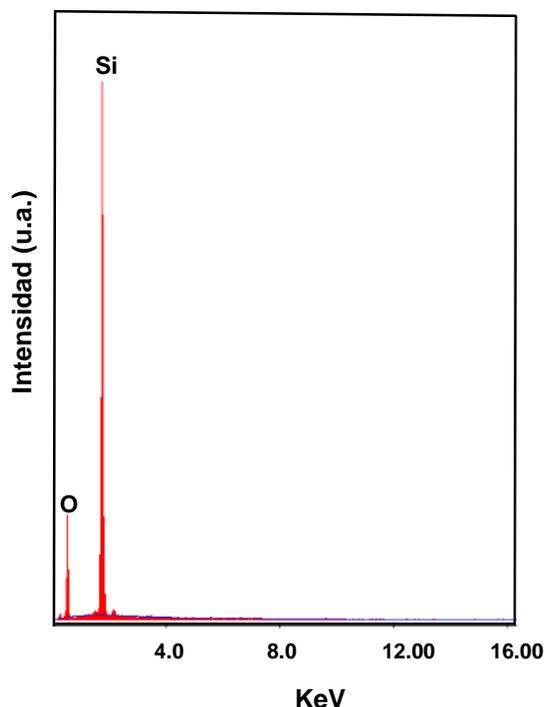


Figura 5.21 Espectro EDX (obtenido durante análisis por SEM) de las partículas *core-shell* de Fe_3O_4 – SiO_2

Finalmente, el carácter superparamagnético del sólido Fe_3O_4 – SiO_2 se confirmó mediante la curva de magnetización de la [Figura 5.22](#). Los valores de magnetización remante (B_r) y fuerza coercitiva (H_c) son iguales a 0 emu/g, la magnetización de saturación (M_s) es de 1.41 emu/g, mucho menor que la de las partículas de magnetita comercial empleada como núcleo (*core*), lo que se explica claramente por el recubrimiento (*shell*) de SiO_2 sobre las mismas (incorporación de masa no magnetizable). Sin embargo, con el valor de M_s hallado, las partículas pueden responder eficientemente a un campo magnético aplicado, lo que facilita su separación de un medio de reacción líquido.

En comparación con otros estudios citados a lo largo de la discusión ([Ding et al., 2012](#); [Xu et al., 2013](#); [Habla et al., 2016](#); [Li et al., 2016](#)^c; [Xin et al., 2014](#)), los valores de magnetización de saturación (M_s) de los sólidos sintetizados Fe_3O_4 – TiO_2 (1.37 emu/g) y Fe_3O_4 – SiO_2 (1.41 emu/g) son bajos. Esto quizá está relacionado con las diferentes proporciones másicas de recubrimiento incorporado y con la eficiencia de magnetización de los núcleos. Es importante tener en cuenta que, los estudios

mencionados emplean magnetita de pureza mayor sintetizada en procedimientos de laboratorio, a pequeña escala.

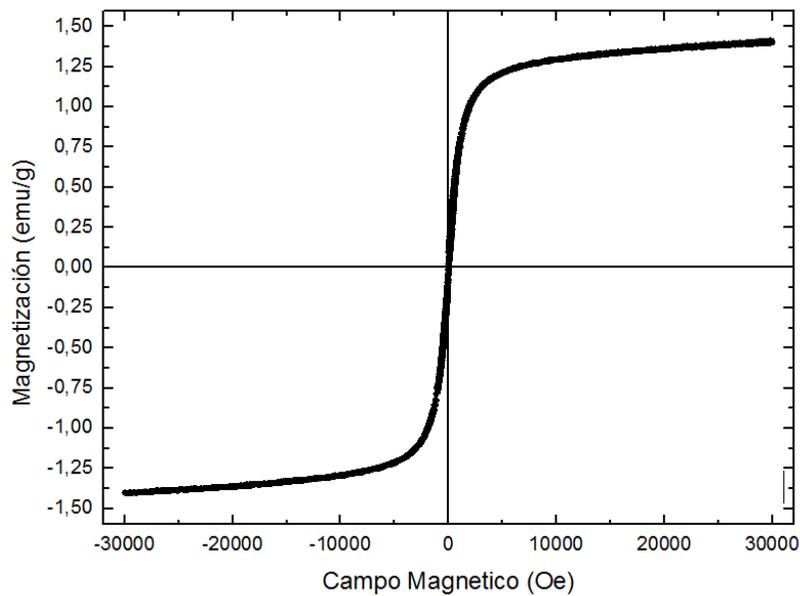


Figura 5.22 Curva de magnetización de las partículas *core-shell* de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$

5.6 Conclusión

Los resultados de DRX indican que la magnetita, (Fe_3O_4), es el componente principal del material de partida (comercial) empleado. Aunque otras fases cristalinas de óxidos de hierro, como hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), wustita (FeO) y goethita ($\alpha\text{-FeO(OH)}$), también fueron identificadas (en menor proporción de acuerdo a la intensidad de los picos), probablemente en los granos del mineral puede haber una asociación o integración de estructuras cristalinas de todas ellas, predominando la magnetita (Fe_3O_4). Esta observación pudo comprobarse por la atracción uniforme de todos los granos frente al campo magnético de un imán. En este sentido, la estructura de espinela inversa, identificada por DRX, confirmó la presencia abundante de Fe_3O_4 .

Las propiedades físicas de este tipo de ferrita, como el comportamiento ferrimagnético o superparamagnético (dependiendo del tamaño de partícula) se corroboró mediante las curvas de magnetización. Los valores de magnetización remanente (B_r) y fuerza coercitiva (H_c) indicaron que la magnetita empleada es superparamagnética, con un valor de magnetización de saturación (M_s) de 49.8 emu/g. El análisis termogravimétrico confirmó que la temperatura de Curie del mineral (567.58°C) es muy cercana al valor teórico de la magnetita (Fe_3O_4). Los resultados del análisis químico (FRX y EDX) confirman el elevado porcentaje de hierro (Fe) y trazas de impurezas asociadas a otros elementos. Finalmente, el análisis por SEM y TEM mostró irregularidad morfológica en las partículas del mineral, con un tamaño promedio del orden de micras (μm). En este sentido, todos los resultados indican un elevado contenido de magnetita, Fe_3O_4 , en el mineral sintético, por tanto, este material de partida es apropiado para ser utilizado como núcleo (*core*) magnético y funcional en la síntesis de los sólidos inorgánicos con estructura *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$.

La técnica de microemulsión inversa resultó ser un método de síntesis apropiado para la obtención de los sistemas *core-shell*. La formación de las partículas $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ con estructura *core-shell* se confirmó mediante el análisis TEM y SEM, sumado al carácter magnético de las partículas (curvas de magnetización). De igual manera, DRX proporcionó evidencia de los recubrimientos de TiO_2 en fase anatasa y de SiO_2 amorfo (sílice), respectivamente.

Como análisis complementarios para los sólidos sintetizados ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$), IR mostró las vibraciones correspondientes a los enlaces Ti-O, Si-O y Fe-O, y EDX confirmó la composición elemental de la superficie de las partículas,

predominantemente titanio (Ti) y silicio (Si). En el análisis por SEM se observó la morfología irregular en las partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$, y la forma esférica de las partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$; también se evidenció que la mayor parte de las partículas tuvieron tamaño promedio del orden de micras (algunas nanométricas, localizadas por TEM).

Se demostró, mediante curvas de magnetización, que los sólidos sintetizados con estructura *core-shell* presentan carácter superparamagnético, debido al núcleo de magnetita (ya que los recubrimientos de TiO_2 y de SiO_2 no tienen características magnéticas), por tanto muestran respuesta importante ante campos magnéticos externos. Los valores de M_s obtenidos fueron 1.37 y 1.41 emu/g para $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$, respectivamente.

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1 Conclusiones

Los objetivos trazados en el desarrollo del presente trabajo de componente teórico y experimental fueron orientados al análisis e interpretación de diversas investigaciones desarrolladas a nivel mundial durante la última década, las cuales abordan la síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de los sólidos con estructura *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$. Partiendo de las discusiones establecidas en la revisión de las diversas investigaciones, se procedió con la síntesis de estas estructuras utilizando como núcleo (*core*) un mineral comercial de elevado contenido de magnetita Fe_3O_4 , la deposición de los recubrimientos (*shell*) TiO_2 y SiO_2 se realizó mediante el método de microemulsión inversa. Los productos obtenidos fueron caracterizados para confirmar la apropiada formación de la estructura *core-shell*.

De acuerdo con lo anterior y según los objetivos planteados los resultados obtenidos en el presente trabajo permite extraer las siguientes conclusiones:

- I. Las bases de datos seleccionadas permitieron establecer una búsqueda de literatura científica reciente, para la elaboración del estado del arte, en el que se discutieron las características principales de los catalizadores con estructura *core-shell*; profundizando en los sólidos $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$. Los estudios evaluados permitieron un análisis profundo de los métodos de síntesis y caracterización de estos materiales, así como aplicaciones específicas en el campo de catálisis heterogénea.
- II. De acuerdo con la diversidad estructural de los sistemas *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ se evidenciaron en las investigaciones discutidas diversos métodos de síntesis, que permiten un control exhaustivo del tamaño de partícula y una adecuada deposición de los recubrimientos (*shell*) sobre el núcleo (*core*). Estos métodos como sol-gel, secado por aspersion, proceso Stöber, microemulsión inversa, coprecipitación y la síntesis solvotermal-hidrotermal,

implican procesos fisicoquímicos rigurosos que permiten la obtención de nanopartículas con características propias, según el uso y aplicación de las mismas.

- III. El proceso de caracterización de las nanopartículas con estructura *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$, contempla una amplia variedad de parámetros asociados a las características morfológicas, la arquitectura estructural, el tamaño de partícula y la composición elemental. Lo que comunmente implica el uso técnicas como difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de transmisión (TEM), de barrido (SEM), de efecto túnel (STM) y fuerza atómica (AFM), espectroscopía infrarroja (IR), espectroscopía Uv-vis, espectroscopía Raman y fluorescencia de rayos X (FRX). Otras técnicas como dispersión dinámica de la luz (DLS) complementan la evaluación de la formación del recubrimiento (*shell*) sobre el núcleo (*core*). La estabilidad térmica de este tipo de nanopartículas puede ser evaluada por análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA). Para determinar el carácter superparamagnético de estos sólidos asociado al núcleo (*core*) de magnetita (Fe_3O_4) y algunas propiedades magnéticas, tales como la magnetización de saturación, la fuerza coercitiva y la magnetización remanente, las cuales varían según el grosor del recubrimiento (*shell*), se establecen curvas de magnetización.

- IV. Las nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ son ampliamente utilizadas en procesos fotocatalíticos, debido al recubrimiento (*shell*) de dióxido de titanio, que es un semiconductor fotocatalítico por excelencia. Los procesos discutidos implican la degradación de contaminantes orgánicos, generalmente colorantes y antibióticos presentes en medios acuosos. En todos los casos los rendimientos en la degradación fueron elevados, por lo que estas nanopartículas son consideradas materiales de elevada actividad catalítica y estabilidad lo que se asocia a la estructura *core-shell*. De igual forma la fácil separación magnética de estos catalizadores (debido al carácter superparamagnético) y su reutilizabilidad en varios ensayos sin perderse considerablemente la actividad catalítica, hacen que este tipo de procesos sean rentables, factibles, ambientalmente favorables y reproducibles a escala industrial.

Por otro lado, las nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ cuyas características estructurales y funcionales guardan estrecha similitud con $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$, tienen aplicaciones en múltiples campos. Específicamente se discutió la actividad catalítica en reacciones de síntesis orgánica implicadas en la obtención de compuestos multifuncionales de interés farmacológico, así como de intermediarios en procesos de química fina, mediante reacciones multicomponente. El uso de este tipo de nanocatalizador implica la disminución de solventes orgánicos, tiempos de reacción cortos y condiciones menos drásticas, además de elevada actividad catalítica y selectividad hacia la obtención de los productos, lo que se refleja en altos rendimientos de reacción. El carácter superparamagnético de estas nanopartículas permite la fácil separación de las mismas de los medios de reacción y debido a su estabilidad también pueden ser reciclados y reutilizados en ensayos posteriores de reacción.

- V. Los resultados de la caracterización de un mineral sintético proveniente de residuos industriales (proporcionado por la empresa colombiana *Green Magnetita*), indican que posee elevado contenido de magnetita, Fe_3O_4 , por lo que es un material apropiado para ser utilizado como núcleo magnético (*core*), en la síntesis de los sólidos $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$. Lo que implica la disminución de costos en el proceso de obtención de este tipo de sistemas; además de potencializar el uso de materias primas producidas industrialmente en Colombia.
- VI. El método de Microemulsión inversa resulta ser eficaz para la síntesis de los sistemas *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ utilizando como núcleo (*core*) el mineral sintético previamente caracterizado. En concordancia con el tamaño de partícula de este mineral (después del tamizaje) los sistemas *core-shell* sintetizados son de tamaño micrométrico.
- VII. De acuerdo con los resultados de las diferentes técnicas de caracterización, las partículas micrométricas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ presentan estructura *core-shell*; morfológicamente son irregulares y presentan elevada rugosidad en superficie. Presentan carácter superparamagnético y responden eficientemente a un campo magnético externo.

- VIII. La caracterización de las partículas $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ indica la apropiada formación de la estructura *core-shell*, tamaño micrométrico y morfología esférica regular. Al igual que el sólido $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ presentan carácter superparamagnético.
- IX. En concordancia con los resultados obtenidos en la caracterización de los sólidos sintetizados $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$, estos materiales pueden ser utilizados eficientemente como soportes catalíticos y catalizadores en procesos heterogéneos desarrollados en estudios posteriores.

6.2 Recomendaciones

Establecer relaciones proporcionales entre la cantidad de partículas de magnetita y el número de dominios acuosos, controlando las proporciones de hidróxido de amonio y tensoactivo adicionadas, con el fin de obtener recubrimientos (*shell*) más homogéneos sobre las partículas del núcleo (*core*), específicamente para el caso del sólido $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$.

Optimizar la ruta de síntesis de los sólidos utilizando durante el proceso de lavado un disolvente diferente a etanol, con el fin de eliminar mayor cantidad de trazas e impurezas asociadas a materia orgánica parcialmente oxidada durante el proceso de calcinación.

BIBLIOGRAFÍA

1. Abbas M., Rao P., Reddy V., GiKim K. 2014. Fe₃O₄/TiO₂ core/shell nanocubes: Single-batch surfactant less synthesis, characterization and efficient catalysts for ethylene blue degradation. *Ceramics International*, 40: 11177–11186
2. Aliaga M. J., Ramón D. J., Yus M. 2010. Impregnated copper on magnetite: an efficient and green catalyst for the multicomponent preparation of propargylamines under solvent free conditions. *Organic Biomolecular Chemistry*, 8, 43-46.
3. Arundhathi R., Damodara D., Likhari P., Kantam M., Saravanan P., Magdaleno T., Kwon S. 2011. Fe₃O₄/mesoporous polyaniline: A highly efficient and magnetically separable catalyst for cross-coupling of aryl chlorides and phenols. *Advanced Synthesis Catalysis*, 353: 1591 – 1600.
4. Azgomi N., Mokhtary M. 2015. Nano-Fe₃O₄/SiO₂ supported ionic liquid as an efficient catalyst for the synthesis of 1,3-thiazolidin-4-ones under solvent-free conditions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 398: 58–64
5. Baeza A., Guillena G., Ramón D. J. 2016. Magnetite and metal-impregnated magnetite catalysts in organic synthesis: A very old concept with new promising perspectives. *ChemCatChem*, 8: 49-67.
6. Bai A., Song H., He G., Lin Q., Yang C., Tang L., Yu Y. 2016. Facile synthesis of core-shell structured ZrO₂@SiO₂ via a modified Stöber method. *Ceramics International*, 42: 7583–7592
7. Bao S., Tang L., Li K., Ning P., Peng J., Guo H., Zhu T., Liu Y. 2016. Highly selective removal of Zn(II) ion from hot-dip galvanizing pickling waste with amino-functionalized Fe₃O₄/SiO₂ magnetic nano-adsorbent. *Journal of Colloid and Interface Science*, 462: 235–242
8. Bartholomew H., 2001. Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A*, 212: 17 -60
9. Barbaro P., Liguori F., Linares N., Marrodan C. M. 2012. Heterogeneous bifunctional metal/acid catalysts for selective chemical processes. *European Journal Inorganic Chemistry*, 24: 3807–3823

10. Bean C., Livingston J. 1959. Superparamagnetism. *Journal of Applied Physics*, 30, 120S-129S
11. Besoain E. 1985. *Mineralogía de Arcillas de Suelos*. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura, San José de Costa Rica; p.p. 669-683
12. Brinker C. J., Scherer G. W. 1990. *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel processing*. Academic Press, Inc.
13. Callister W. 2007. *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. Volumen 2. Ed 3. Reverte, Barcelona. p-695-697
14. Cambier P. 1986. Infrared study of goethites of varying crystallinity and particle size: interpretation of oh and lattice vibration frequencies. *Clay Minerals*, 21: 191-200
15. a. Cano R., Yus M., Ramón D. J. 2012. Impregnated platinum on magnetite as an efficient, fast, and recyclable catalyst for the hydrosilylation of alkynes. *ACS Catalysis*, 2: 1070-1078.
16. b. Cano R., Pérez J., Ramón D. 2014. Osmium impregnated on magnetite as a heterogeneous catalyst for the syn-dihydroxylation of alkenes. *Applied Catalysis A*, 470: 177– 182.
17. Cao L., Xie D., GUO M., H.S. F. 2007. Size and shape effects on Curie temperature of ferromagnetic nanoparticles, *Trans. Nonferrous Met. SOC. China*, 17: 1451-1455.
18. Carriazo J., Moreno M., Molina R., Moreno S., 2010. Incorporation of titanium and titanium–iron species inside a smectite-type mineral for photocatalysis. *Applied Clay Science*, 5: 401-408.
19. Cornell R. M., Schwertmann U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2th ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2003; p.p. 32, 87-92.
20. Costa A., Ballarin B., Spegni A., Casoli., Gardini D. 2012. Synthesis of nanostructured magnetic photocatalyst by colloidal approach and spray–drying technique. *Journal of Colloid and Interface Science*, 388: 31–39
21. Chaudhuri R. G., Paria S., 2012. Core/Shell Nanoparticles: Classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications. *Chemical Reviews*, 112: 2373–2433
22. Chatterjee K, Sarkar S, Rao J, Paria S. 2014. Core/shell nanoparticles in biomedical applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209: 8–39
23. Cheng J. P., Ma R., Li M., Wu J. S., Liu F., Zhang X. B. 2012. Anatase nanocrystals coating on silica-coated magnetite: Role of polyacrylic acid treatment and its photocatalytic properties. *Chemical Engineering Journal*, 210: 80–86.

24. Chen C., Lai H., Lin C., Wang J., Chiang R. 2009. Preparation of Monodisperse Iron Oxide Nanoparticles via the Synthesis and Decomposition of Iron Fatty Acid Complexes. *Nanoscale Research Letters*, 4:1343–1350
25. Chen X., Zhua J., Chen Z., Xu C., Wang Y., Yao C. 2011. A novel bienzyme glucose biosensor based on three-layer Au–Fe₃O₄/SiO₂ magnetic nanocomposite. *Sensors and Actuators B*, 159:220–228
26. Chen J., Pang S., He L., Nugen S. 2016. Highly sensitive and selective detection of nitrite ions using Fe₃O₄/SiO₂/Au magnetic nanoparticles by surface-enhanced Raman spectroscopy. *Biosensors and Bioelectronics*, 85: 726–733
27. Chi Y., Yuan Q., Li Y., Zhaoc L., Li N., Li X., Yan W. 2013. Magnetically separable Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂-Ag microspheres with well-designed nanostructure and enhanced photocatalytic activity. *Journal of Hazardous Materials*, 262: 404–411
28. Chouhan G., Wang D., Alper H. 2007. Magnetic nanoparticle-supported proline as a recyclable and recoverable ligand for the CuI catalyzed arylation of nitrogen nucleophiles. *Chemical Communication*, 45: 4809 – 4811.
29. Dam B., Nandi S., Kumar A. 2014. An efficient 'on-water' synthesis of 1,4-dihydropyridines using Fe₃O₄/SiO₂ nanoparticles as a reusable catalyst. *Tetrahedron Letters*, 55: 5236–5240
30. Darezereshki D. 2001. One-step synthesis of hematite (α-Fe₂O₃) nano-particles by direct thermal-decomposition of maghemite. *Materials Letters*, 65: 642–645
31. De G., Karmakar B., Ganguli D. 2000. Hydrolysis–condensation reactions of TEOS in the presence of acetic acid leading to the generation of glass-like silica microspheres in solution at room temperature. *Journal Materials Chemistry*, 10: 2289-2293
32. de-Jong, K. P. 2009. *Synthesis of solid catalysts*. Weinheim: Wiley-VCH.
33. De Rogatis L., Cargnello M., Gombac V., Lorenzut B., Montini T., Fornasiero P. 2010. Embedded Phases: A Way to Active and Stable Catalysts. *Chemistry and Sustainability Chemistry*, 3: 24.
34. Ding H., Zhang Y., Wang S., Xu J., Xu S., Li G. 2012. Fe₃O₄/SiO₂ Core/Shell nanoparticles: the silica coating regulations with a single core for different core sizes and shell thicknesses. *Chemistry of Materials*, 24: 4572 – 4580
35. Ditsch A., Laibinis P., Wang D., Hatton T. 2005. Controlled clustering and enhanced stability of polymer-coated magnetic nanoparticles. *Langmuir*, 21: 6006.

36. Du D., Shi W., Wang L., Zhang J. 2017. Yolk-shell structured Fe₃O₄/void/TiO₂ as a photo-Fenton-like catalyst for the extremely efficient elimination of tetracycline. *Applied Catalysis B: Environmental*, 200: 484 – 492
37. El-Sheikh S., Harraz F., Hessien M. 2010. Magnetic behavior of cobalt ferrite nanowires prepared by template-assisted technique. *Materials. Chemistry and Physics*, 123: 254 – 259
38. Ensuncho-Muñoz A., Carriazo J. 2014. Characterization of the carbonaceous materials obtained from different agro-industrial wastes. *Environmental Technology*, 36: 5
39. a. Esmailpour M., Javidi J., Dodeji F., Abarghoui M. 2014. Facile synthesis of 1- and 5-substituted 1H-tetrazoles catalyzed by recyclable ligand complex of copper(II) supported superparamagnetic Fe₃O₄/SiO₂ nanoparticles, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 393: 18 – 29
40. b. Esmailpour M., Reza A., Javidi J. 2012. Schiff base complex of metal ions supported on superparamagnetic Fe₃O₄/SiO₂ nanoparticles: An efficient, selective and recyclable catalyst for synthesis of 1,1-diacetates from aldehydes under solvent-free conditions. *Applied Catalysis A: General*, 445–446: 359 – 367
41. c. Esmailpour M., Reza A., Javidi J. 2014. Synthesis and characterization of Schiff base complex of Pd(II) supported on superparamagnetic Fe₃O₄/SiO₂ nanoparticles and its application as an efficient copper- and phosphine ligand-free recyclable catalyst for Sonogashira e Hagihara coupling reactions *Journal of Organometallic Chemistry*, 749: 233-240
42. Fan J., Yang H., Liu M., Wu D., Jiang Z., Zeng X., Elingarami S., Li Z., Li S., Liu H., He N. 2015. Fluorescent Quantification of DNA Based on Core–Shell Fe₃O₄/SiO₂/Au Nanocomposites and Multiplex Ligation-Dependent Probe Amplification. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15: 1123–1129.
43. Fahlman, B. D. 2011. *Materials Chemistry*, Ed. 2. Springer: New York, U.S.A. p. 15.
44. Feng T., Qiao X., Wang H., Sun Z., Hong C. 2016. A sandwich-type electrochemical immunosensor for carcino embryonic antigen based on signal amplification strategy of optimized ferrocene functionalized Fe₃O₄/SiO₂ as labels. *Biosensors and Bioelectronics*, 79: 48–54
45. Firouzabadi H., Iranpoor N., Gholinejad M., Hoseini J. 2011. Magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles-catalyzed Sonogashira–Hagihara reactions in ethylene glycol under ligand-free conditions. *Advanced Synthesis and Catalysis*, 353: 125–132.
46. Forero A., Diaz C. 2007. Beneficio de una magnetita para producción de pelets utilizados en procesos de reducción directa. *Scientia et Technica*, 0122-170, 793

47. a. Gawande MB., Branco PS., Varma RS. 2013. Nano-magnetite (Fe_3O_4) as a support for recyclable catalysts in the development of sustainable methodologies. *Chemical Society Reviews*, 42: 3371
48. b. Gawande M., Rathi A., Branco P., Nogueira I., Velhinho A., Shrikhande J., Indulkar U., Jayaram R., Ghumman C., Bundaleski N., Teodoro O. 2012. Regio- and chemoselective reduction of nitroarenes and carbonyl compounds over recyclable magnetic ferrite-nickel nanoparticles ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ni}$) by using glycerol as a hydrogen Source. *Chemistry and European Journal*, 18: 12628–12632.
49. c. Gawande M., Belhindo A., Nogueira I., Ghumman C., Teodoro O., Branco P. 2012. A facile synthesis of cysteine–ferrite magnetic nanoparticles for application in multicomponent reactions—a sustainable protocol. *RSC Advanced*, 2: 6144–6149.
50. Gutierrez A., Bacarena M., Casillas N., Escalante J. 2010. Síntesis y caracterización de nanopartículas de metal hexacianoferrato obtenidas en microemulsiones inversas. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 11: 457-470
51. Habila M., ALOthman Z., El-Toni A., Puzon J., Soylak M. 2016. Synthesis and application of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ for photocatalytic decomposition of organic matrix simultaneously with magnetic solid phase extraction of heavy metals prior to ICP-MS analysis. *Talanta*, 154: 539–547
52. Hanh Taa T., Trinhb M., Longf N., My Nguyena T., Thuong T., Thuoc T., Phana B., Mott D., Maenosonoe S., Tran-Vanb H., Lea V. 2016. Synthesis and surface functionalization of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ *core-shell* nanoparticles with 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane and 1,1-carbonyldiimidazole for bio-applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Engineering Aspects*, 504: 376–383
53. Harrison R., Putnis. 1996. Magnetic properties of the magnetite-spinel solid solution: Curie temperatures, magnetic susceptibilities, and cation ordering. *American Mineralogist*, 81: 375-384
54. He Q., Zhang Z., Xiong J., Xiong Y., Xiao H. 2008. A novel biomaterial — $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{:TiO}_2$ *core-shell* nanoparticle with magnetic performance and high visible light photocatalytic activity. *Optical Materials*, 31: 380–384
55. Hernández Alonso M. D. Relación entre estructura y actividad fotocatalítica en TiO_2 nanocristalino modificado con Zr. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. (2006)
56. Hoffman R., Martin S., Choi W., Bahnemann D. 1995. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95: 69-96
57. Homem V., Santos L. 2011. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – A review. *Journal of Environmental Management*, 92 (10): 2304–2347

58. Hou Y., Yua J., Gao S. 2003. Solvothermal reduction synthesis and characterization of superparamagnetic magnetite nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, 13: 1983–1987
59. Hou L., Wang L., Royer S., Zhang H. 2016. Ultrasound-assisted heterogeneous Fenton-like degradation of tetracycline over a magnetite catalyst. *Journal Hazardous Materials*, 302: 458–467
60. Hu P., Morabito J., Tsung, C-K. 2014. *Core-shell* catalysts of metal nanoparticle core and metalorganic- framework Shell ACS Catalysis, 12: 4409–4419
61. Hu A., Liu S., Lin W. 2012. Immobilization of chiral catalysts on magnetite nanoparticles for highly enantioselective asymmetric hydrogenation of aromatic ketones. *RSC Advanced*, 2: 2576–2580
62. Iglesias J., Serna C. 1985. *Mineralogica Petrographica Acta*, 29A 363
63. Islam S., Kusumoto., Abdulla-Al-Mamun M., Horie J. 2011. Photocatalytic and AC magnetic-field induced enhanced cytotoxicity of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ *core-shell* nanocomposites against HeLa cells. *Catalysis Communications*, 16: 39–44
64. Kalhafi-Nezhad A., Nourisefat M., Panahi F. 2015. L-Cysteine functionalized magnetic nanoparticles (LCMNP): a novel magnetically separable organocatalyst for one-pot synthesis of 2-amino-4H-chromene-3-carbonitriles in water. *Organic Biomolecular Chemistry*, 13: 7772-7779.
65. Karami B., Hoseini S. J., Eskandari K., Ghasemi A., Nasrabadi H. 2012. Synthesis of xanthene derivatives by employing Fe_3O_4 nanoparticles as an effective and magnetically recoverable catalyst in water. *Catalysis Science Technology*, 2: 331-338.
66. Karaoglu E., Baykal A., Senel M., Sözüery H., Toprak M. S. 2012. Synthesis and characterization of piperidine-4-carboxylic acid functionalized Fe_3O_4 nanoparticles as a magnetic catalyst for Knoevenagel reaction. *Materials Research Bulletin*, 47: 2480–2486.
67. Klein C., Hurlbut C. S. 1997; *Manual de mineralogía*, vol. 2, ed. 21. Reverté: Barcelona, España; p.p. 429-430
68. Kibler L., El-Aziz M., Kolb D. 2003. Electrochemical behaviour of pseudomorphic overlayers: Pd on Au (111). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 199: 57-63
69. Kokate M., Dapurkar S., Garadkar K., Gole A. 2015. Magnetite–silica–gold nanocomposite: One-pot single-step synthesis and its application for solvent-free oxidation of benzyl alcohol. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119: 14214–14223.
70. Kotani M., Koike T., Yamaguchi K., Mizuno N. 2006. Ruthenium hydroxide on magnetite as a magnetically separable heterogeneous catalyst for liquid-phase oxidation and reduction. *Green Chemistry*, 8: 735-741

71. Kucukguzel G., Shchullek J., Kaocatepe J., De Clercq E., Sahin F., Gulluce M. 2006. Synthesis and biological activity of 4-thiazolidinones, thiosemicarbazides derived from diflunisal hydrazide. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 41: 353
72. Kundu D., Majee A., Hajra A. 2009. Indium triflate-catalyzed one-pot synthesis of 1-substituted-1*H*-1,2,3,4-tetrazoles under solvent-free conditions. *Tetrahedron Letters*, 50: 2668–2670
73. Kumar R., Sakthivel R., Behura R., Mishra BK., Das D. 2015. Synthesis of magnetite nanoparticles from mineral waste. *Journal of Alloys and Compounds*, 645: 398–40
74. Lai L., Xie Q., Chi L., Gu W., Wu D. 2016. Adsorption of phosphate from water by easily separable Fe₃O₄/SiO₂ core/shell magnetic nanoparticles functionalized with hydrous lanthanum oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 465: 76 – 82
75. Lagoeiro L. 1998. Transformation of magnetite to hematite and its influence on the dissolution of iron oxide minerals. *Journal of Metamorphic Geology*, 1: 415–423
76. Lawrence S.A. 2004. *Amines: Synthesis Properties and Applications*, Cambridge University Press, Cambridge.
77. Lee J., Lee Y., Kyu Youn J., Bin Na H., Kim H., Lee S., Koo Y., Kwak J., Park H., Chang H., Hwang M., Park J., Kim J., Hyeon T. 2008. Simple synthesis of functionalized superparamagnetic magnetite/silica core/shell nanoparticles and their application as magnetically separable high-performance biocatalysts. *Small*, 4 (1): 143–152
78. Lee H., K Do., S H., Kong S. H. 2010. The role of magnetite nano particle (MNP) to oxidize nitrobenzene using heterogeneous Fenton reaction. *Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science*. International Association of Engineers: San Francisco, USA, p.p. 717-720
79. Lemaire B., Davidson P., Ferre J., Jamet P., Petermann D., Panine P., Dozov P., Jolivet P. 2005. The complex phase behaviour of suspensions of goethite (α-FeOOH) nanorods in a magnetic field. *Faraday Discuss*, 128: 271–283
80. a. Li C., Wei R., Xu Y., Sun A., Wei L. 2014. Synthesis of hexagonal- and triangular Fe₃O₄ nanosheets via seed-Mediated solvothermal growth. *Nano Research*, 7: 536-543
81. b. Li N, Hao X, Kang B, Xu Z, Shi Y, Li N, Luo H. 2016. Enzyme-free fluorescent biosensor for the detection of DNA based on core–shell Fe₃O₄ polydopamine nanoparticles and hybridization chain reaction amplification. *Biosensors and Bioelectronics*, 77: 525–529
82. c. Li Z., Wang H., Wei H., Liu X., Yang Y., Jiang W. 2016. Preparation and photocatalytic performance of magnetic Fe₃O₄/TiO₂ core-shell microspheres

supported by silica aerogels from industrial fly ash. *Journal of Alloys and Compounds*, 659: 240-247

83. d. Li C., Younesi R., Cai Y., Zhuc Y., Ma M., Zhu J. 2014. Photocatalytic and antibacterial properties of Au-decorated $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{mTiO}_2$ core-shell microspheres. *Applied Catalysis B: Environmental* 156–157: 314–322

84. e. Li Z., Wang H., Zib L., Zhang J., Zhang Y. 2015 Preparation and photocatalytic performance of magnetic $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{graphene}$ (RGO) composites under VIS-light irradiation. *Ceramics International*, 41: 10634–10643

85. Liotta F., Gruttadauria M., Di Carlo G., Perrini G., Librando V. 2009. Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: catalysis activity. *Journal Hazardous Materials*, 162: 588–606.

86. Liu H., Jia Z., Ji S., Zheng Y., Li M., Yang H. 2011. Synthesis of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ magnetic microspheres and their properties of photocatalytic degradation dyestuff. *Catalysis Today*, 175: 293–298

87. Liu H., Wang J., Wexler D. 2008. Magnetite/carbon *core-shell* nanorods as anode materials for lithium-ion batterie. *Electrochemistry Communications*, 10 (12): 1879–1882

88. Liu H., Ji S., Zheng Y., Li M., Yang H. 2013. Porous TiO_2 -coated Magnetic *Core-shell* Nanocomposites: Preparation and Enhanced Photocatalytic Activity. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 21(5): 569—576

89. Long Y., Xie M., Niu J., Wang P., Ma J. 2013. Preparation of acid–base bifunctional core–shell structured $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanoparticles and their cooperative catalytic activity. *Applied Surface Science*, 277: 288–292

90. Lopez O. 2010. Microencapsulation of oily substances by aspersion drying. *Revista Cubana Farm*, 44, 3

91. Ma M., Zhang Y., Yu W., Shen H., Zhang H., Gu N. 2003. Preparation and characterization of magnetite nanoparticles coated by amino silane. *Nanoscale Research Letters*, 212: 219–226

92. Ma J., Guo S., Guoa X., Ge H. 2015. A mild synthetic route to $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2\text{-Au}$ composites: preparation, characterization and photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 353: 1117–1125

93. Ma P., Jiang W., Wangb F., Li F., Shen P., Chen M., Wang Y., Liu J., Li P. 2013. Synthesis and photocatalytic property of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ core/shell nanoparticles supported by reduced graphene oxide sheets. *Journal of Alloys and Compounds* 578: 501–506.

94. Maleki A., Alrezvani Z., Maleki S. 2015. Design, preparation and characterization of urea-functionalized Fe₃O₄/SiO₂ magnetic nanocatalyst and application for the one-pot multicomponent synthesis of substituted imidazole derivatives. *Catalysis Communications*, 69: 29–33
95. Manova E., Aranda P., Martín-Luengo M., Letaïef S., Ruiz-Hitzky E. 2010. New titania-clay nanostructured porous materials. *Microporous Mesoporous Materials*, 131(1-3): 252-260
96. Mazo-Zuluaga J. 2011. Una mirada al estudio y las aplicaciones tecnológicas y biomédicas de la magnetita. *Revista EIA*, 16:207-223
97. Mazo-Zuluaga J., Restrepo J. 2006. Estudio Monte Carlo del comportamiento magnético e histerético de la magnetita. *Revista Colombiana de Física*, 38: 1539-1542
98. Mélinon P., Begin-Colin S., Duvail J., Gauffre F., Boimee N., Ledouxf G., Plain G., Reiss P., Silly F., Warot-Fonrose B. 2014. Inorganic core/shell nanoparticles. *Physics Reports*, 543: 163–197
99. Mermut A., Faz-Cano A. 2001. Baseline studies of the clay minerals society source clays: chemical analyses of major elements. *Clays Clay Minerals*, 49 (5): 381-386
100. Minella M., Marchetti G., de Laurentiis E., Malandrino M., Maurino V., Minero C., Vione D., Hanna K. 2014. Photo-Fenton oxidation of phenol with magnetite as iron source. *Applied Catalysis B*, 154–155: 102–109
101. Moellmann J., Ehrlich S., Tonner R., Grimme S. 2012. A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications. *Journal of physics: condensed matter*, 24: 424206
102. Mojtahedi M.M., Saeed-Abae M., Rajabi A., Mahmoodi P., Bagherpoor S. 2012. Recyclable superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles for efficient catalysis of thiolysis of epoxides. *Journal Molecular Catalysis A*, 361–362: 68–71.
103. Mourhly A., Khachani M., El Hamidi A., Kacimi M., Halim M., Arsalane S. 2015. The Synthesis and Characterization of Low-cost Mesoporous Silica SiO₂ from Local Pumice Rock. *Nanomater Nanotechnol*, 5: 35
104. Movassagh B., Takallou A., Mobaraki A. 2015. Magnetic nanoparticle-supported Pd(II)-cryptand 22 complex: An efficient and reusable heterogeneous precatalyst in the Suzuki–Miyaura coupling and the formation of aryl–sulfur bonds. *Journal of Molecular Catalysis A*, 401: 55–65
105. Muñoz M., De Pedro Z., Casas J., Rodriguez J. 2015. Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation –A review. *Applied Catalysis B*: 176–177: 249–265
106. Musić S., Filipović-Vinceković N., Sekovanić L. 2011. Precipitation of amorphous SiO₂ particles and their properties. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 28: (1)

107. Nasrazadani S., Raman A. 1993. The application of infrared spectroscopy to the study of rust systems--ii. Study of cation deficiency in magnetite (Fe_3O_4) produced during its transformation to maghemite ($\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$) AND HEMATITE ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). *Corrosion Science*, 3: (8), 1355-1365, 1993
108. Nikiforov V., Koksharov Y., Polyakov S., Malakho P., Volkov A., Moskvina M., Khomutov G., Irkhin V. 2013. Magnetism and Verwey transition in magnetite nanoparticles in thin polymer film. *Journal of Alloys and Compounds*, 569: 58–61
109. Nourafkan E., Alamdari A. 2014. Study of effective parameters in silver nanoparticle synthesis through method of reverse microemulsion. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20: 3639–3645
110. Novoselova L. 2016. Hematite nanopowder obtained from waste: Iron-removal sludge. *Powder Technology*, 287: 364–372
111. Nudelman Norman. 2004. *Química Sustentable*, Primera ed, UNL editores, Santa Fé. p.p. 187-189
112. O’Handley R. 2000. *Modern Magnetic Materials*, J. Wiley & Sons, New York, USA
113. Parella R., Naveen Babu S. A. 2012. Magnetic nano Fe_3O_4 and CuFe_2O_4 as heterogeneous catalysts: A green method for the stereo- and regioselective reactions of epoxides with indoles/pyrroles. *Catalysis Communication*, 29: 118–121
114. Pérez J. M., Cano R., Ramón D. 2014. Multicomponent azide–alkyne cycloaddition catalyzed by impregnated bimetallic nickel and copper on magnetite. *RSC Advanced*, 4: 23943-23951
115. Pierre A. C. 2002. “Introduction to sol-gel processing”, Kluwer Academic Publishers.
116. Polshettiwar V., Varma R. S. 2010. Green chemistry by nano-catalysis. *Green Chemistry*, 12: 743–754
117. Polshettiwar V., Luque R., Fihri A., Zhu H. B., Bouhrara M., Bassett J. M. 2011. Magnetically Recoverable Nanocatalysts. *Chemical Reviews*, 111: 3036–3075.
118. Qui L., Ma J., Cheng H., Zhao Z., 1996. Preparation of BaSO_4 nanoparticles in non-ionic w/o microemulsions. *Colloids surfaces A*, 108: 117-126
119. Rajabi F., Karimi N., Saidi M. R., Primo A., Varma R. S., Luque R. 2012. Unprecedented selective oxidation of styrene derivatives using a supported iron oxide nanocatalyst in aqueous medium. *Advanced Synthesis and Catalysis*, 354: 1707–1711.
120. Ranganath K., Glorius F. 2011. Superparamagnetic nanoparticles for asymmetric catalysis—a perfect match. *Catalysis Science and Technology*, 1: 13–22

121. Rauf M., Ashraf S., 2009. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chemical Engineering Journal*, 151: 10-18
122. Reza K. M., Kurny A., Gulshan F. 2016. Photocatalytic degradation of methylene blue by magnetite + H₂O₂ + UV Process. *Int. Journal of Environmental Science Development*, 7: 325-329
123. Rim K., Eom D., Chan S., Flytzani-Stephanopoulos M., Flynn GW., Wen X., Batista ER. 2012. Scanning Tunneling Microscopy and Theoretical Study of Water Adsorption on Fe₃O₄: Implications for Catalysis. *Journal American Chemistry Society*, 134: 18979–18985
124. Rojas F., Merchan D., Pellón R., Kouznetsov V. 2010. Síntesis de ácidos n-fenil y n-bencilantranílicos mediante reacción de Ullmann y evaluación de su actividad antioxidante e inhibidora de acetilcolinesterasa. *Revista CENIC Ciencias Químicas*, 41: 123-129
125. Roto R., Yusran Y., Kuncaka A. 2016. Magnetic adsorbent of Fe₃O₄/SiO₂ *core-shell* nanoparticles modified with thiol group for chloroauric ion adsorption. *Applied Surface Science*, 377: 30–36
126. Ruvinsky P., Prokin S., Zaikovskii I., Bernhardt P., Savinova E. 2008. On the enhanced electrocatalytic activity of Pd overlayers on carbon-supported gold particles in hydrogen electrooxidation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10: 6665-6676
127. Sá S., Gawande M. B., Velhinho A., Veiga J. P., Bundaleski N., Trigueiro J., Tolstogousov A., Teodoro O. Zboril R., Varma R., Branco P. 2014. Magnetically recyclable magnetite– palladium (Nanocat-Fe–Pd) nanocatalyst for the Buchwald–Hartwig reaction. *Green Chemistry*, 16: 3494-3500
128. Saadatjoo N., Golshekan M., Shariati S., Azizi P., Nemati F. 2012. Ultrasound-assisted synthesis of β-amino ketones via a Mannich reaction catalyzed by Fe₃O₄ magnetite nanoparticles as an efficient, recyclable and heterogeneous catalyst. *Arabian Journal Chemistry*
129. Saberi D., Cheraghi S., Mahdudi S., Akbari F., Heydari A. 2013. Dehydroascorbic acid (DHAA) capped magnetite nanoparticles as an efficient magnetic organocatalyst for the one-pot synthesis of α-aminonitriles and α-aminophosphonates. *Tetrahedron Letters*, 54: 6403–6406
130. Schwertmann U., Cornell R. M. 2007. *The Iron Oxides in the Laboratory*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Germany, pp. 135–140
131. Shah M., Balouch A., Rajar K., Brohi I., Umar A. 2015. Selective Heterogeneous catalytic hydrogenation of ketone (CO) to alcohol (OH) by magnetite nanoparticles following Langmuir–Hinshelwood kinetic approach. *Applied Materials & Interfaces*, 7: 6480–6489

132. Shan Y., Ghazi M., Rashid A. 2010. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. *Applied Catalysis, A: General*, 389 (1–2): 1-8
133. Sharma R., Monga Y., Puri A. 2014. Magnetically separable silica/Fe₃O₄ core-shell supported nano-structured copper(II) composites as a versatile catalyst for the reduction of nitroarenes in aqueous medium at room temperature. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 393: 84–95
134. Shelke S., Bankar S., Mhaske G., Kadam S., Murade D., Bhorkade S., Rathi A., Bundaleski N., Teodoro O., Zboril R., Varma R., Gawande M. 2014. Iron oxide-supported copper oxide nanoparticles (Nanocat-Fe-CuO): Magnetically recyclable catalysts for the synthesis of pyrazole derivatives, 4-methoxyaniline, and Ullmann-type condensation reactions. *ACS Sustainable Chemical Engineering*, 2: 1699–1706.
135. Shen S., Wu L., Liu J., Xie M., Shen H., Qi X., Yan Y., Ge Y., Jin Y. 2015. Core-shell structured Fe₃O₄@TiO₂-doxorubicin nanoparticles for targeted chemosynodynamic therapy of cancer. *International Journal of Pharmaceutics*, 486: 380–388
136. Shih M., Ke F. 2004. Syntheses and evaluation of antioxidant activity of sydnonyl substituted thiazolidinone and thiazoline derivatives. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 12: 4633
137. Sinniah S., Mohamad S., Manan N. 2015. Magnetite nanoparticles coated with -cyclodextrin functionalized-ionic liquid: Synthesis and its preliminary investigation as a new sensing material. *Applied Surface Science*, 357: 543–550
138. Sun S. P., Lemley A. T. 2001. p-nitrophenol degradation by a heterogeneous Fenton-like reaction on nano-magnetite: Process optimization, kinetics, and degradation pathways. *Journal Molecular Catalysis A*, 349: 71–79.
139. Stöber W., Fink A., Bohn E. 1968. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. *Journal Colloidal Interface Science*, 26: 62-69
140. Song C., Yu W., Zhao B., Zhang H., Tang C., Sun K., Wu, X., Dong, L., Chen Y. 2009. Efficient fabrication and photocatalytic properties of TiO₂ hollow spheres. *Catalysis Communications*, 10: 650-654
141. Tan T., Liu S., Zhang Y., Han M., Selvan T. 2011. *Microemulsion Preparative Methods (Overview)* Elsevier B.V.
142. Tariq-Shah M., Balouch A., Rajar K., Brohi I., Umar A. 2015. Selective Heterogeneous catalytic hydrogenation of ketone (CO) to alcohol (OH) by magnetite nanoparticles following Langmuir–Hinshelwood kinetic approach. *Applied Materials and Interfaces*, 7: 6480–6489

143. Tavares F., Xavier M., Neri D., de Oliveira H. 2016. Fe₃O₄/polypyrrole *core-shell* composites applied as nanoenvironment for galacto-oligosaccharides production Ginetton. *Chemical Engineering Journal*, 306: 816–825
144. Torres Luna Juan Alberto. Síntesis de bentonita delaminada con especies de Fe-TiO₂ obtenidas del mineral ilmenita y su evaluación fotocatalítica en la degradación de colorantes textiles. Tesis de maestría. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá. (2014)
145. Torres J., Carriazo J. 2014. Powders of iron(III)-doped titanium dioxide obtained by direct way from a natural ilmenite. *Powder Technology*, 302: 254–260
146. Trujillo J., Kiefer J., Huang W., Thorarensen A., Xing L., Caspers N., Day J., Mathis K., Kretzmer K., Reitz B. 2009. 2-(6-Phenyl-1*H*-indazol-3-yl)-1*H*-benzo[*d*]imidazoles: Design and synthesis of a potent and isoform selective PKC- ζ inhibitor. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 19: 908–911.
147. Urruchurto C.M., Carriazo J.G., Osorio C., Moreno S., Molina R.A., 2012. Spray-drying for the preparation of Al–Co–Cu pillared clays: A comparison with the conventional hot-drying method. *Powder Technology*, 239: 451-457
148. Vaddula B. R., Saha A., Leazer J., Varma R. S. 2012. A simple and facile Heck-type arylation of alkenes with diaryliodonium salts using magnetically recoverable Pd-catalyst. *Green Chemistry*, 14, 2133–2136.
149. Vigorita M., Ottana R., Monforte, Maccari R., Trovato A., Monforte M., Taviano M. 2001. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 11: 2791
150. Vilar V.J.P., Pinho L.X., Pintor A.M.A., Boaventura R.A.R. 2011. Treatment of textile wastewaters by solar-driven advanced oxidation processes. *Solar Energy*, 85 (9): 1927-1934
151. Wang Z. 2000. Transmission Electron Microscopy of shape-controlled nanocrystals and their assemblies. *Journal of Physical Chemistry B*, 104: 1153-1175
152. Wang H., Brandl D. W., Nordlander P., Halas N. 2007. Plasmonic nanostructures: artificial molecules. *Accounts. Chemical Research*, 40: 53-62
153. Wang Z., Xu J., Hu Y., Zhao H., Zhou J., Liu Z., Lou Z., Xu X. 2016. Functional nanomaterials: Study on aqueous Hg(II) adsorption by magnetic Fe₃O₄/SiO₂-SH nanoparticles. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 60: 394–402
154. Wang L., Liao R., Li X. 2013. Layer-by-layer deposition of luminescent polymeric microgel films on magnetic Fe₃O₄/SiO₂ nanospheres for loading and release of ibuprofen. *Powder Technology*, 235: 103–109
155. Wei S., Wang Q., Zhu J., Sun L., Line H., Guo Z. 2011. Multifunctional composite core–shell nanoparticles. 2011. *Nanoscale*, 3: 4474

156. Wei Y., Han B., Hua X., Lin Y., Wang X., Deng X. 2012. Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles and their magnetic properties. *Procedia Engineering*, 27: 632–637
157. Wu S., Sun A., Lu Z., Cheng C., Gao X. 2015. Magnetic properties of iron-based soft magnetic composites with SiO₂ coating obtained by reverse microemulsion method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 381: 451–456
158. Xiangcun L., Zheng W., Gaohong He., Riu Z., Dan L. 2014. Morphology control of TiO₂ nanoparticle in microemulsion and its photocatalytic property. *Sustainable Chemistry and Engineering*, 2: 288–295
159. Xin T., Ma M., Gu J., Wang S., Liu M., Zhang Q. 2014. A facile approach for the synthesis of magnetic separable Fe₃O₄/TiO₂, core–shell nanocomposites as highly recyclable photocatalysts. *Applied Surface Science*, 288: 51– 59
160. Xu X., Shen H., Xu J., Xu J., Li X., Xiong X. 2005. *Core-shell* structure and magnetic properties of magnetite magnetic fluids stabilized with dextra. *Applied Surface Science*, 252: 494 – 500
161. Xu Z., Hou Y., Sun S. 2007. Magnetic Core/Shell Fe₃O₄/Au and Fe₃O₄/Au/Ag nanoparticles with tunable plasmonic properties. *Journal of the American Chemical Society*, 129 (28): 8698–8699
162. Xu Y., Zhou Y., Ma W., Wang S. 2013. A Fluorescent Sensor for Zinc Detection and Removal Based on *Core-shell* Functionalized Fe₃O₄-SiO₂ Nanoparticles. *Journal of Nanomaterials*, 2013: 178138, 7
163. Xue X., Hanna K., Abdelmoula M., Deng N. 2009. Adsorption and oxidation of PCP on the surface of magnetite: Kinetic experiments and spectroscopic investigations. *Applied Catalysis B*, 89: 432–440
164. Yang C., Wub J., Hou Y. 2011. Fe₃O₄ nanostructures: synthesis, growth mechanism, properties and applications. *Chemical Communications*, 47: 5130–5141
165. Yang Q., Zhao Q., Ren S., Lu Q., Guo X., Chen Z. 2016. Fabrication of *core-shell* Fe₃O₄@MIL-100(Fe) magnetic microspheres for the removal of Cr(VI) in aqueous solution. *Journal of Solid State Chemistry*, 244: 25–30
166. Yang T., Wen X., Cao D., LI Y., Wang J., Huo C. 2009. Structures and energetics of H₂O adsorption on the Fe₃O₄ (111) surface. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 37(4): 506-512
167. Yang X., Wang X., Wei Q., Shu H., Liu L., Yang S., Hu B., Song Y., Zou G., Hu L., Yi L. 2012. Synthesis and characterization of a Li-rich layered cathode material Li_{1.15}[(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})_{0.5}(Ni_{1/4}Mn_{3/4})_{0.5}]O₂ with spherical core–shell structure. *Journal of Materials Chemistry*, 22: 19666-19672

168. Yao Y., Miao S., Yu S., Ping L., Sun H., Wang S. 2012. Fabrication of Fe₃O₄/SiO₂ core/shell nanoparticles attached to graphene oxide and its use as an adsorbent. *Journal of Colloid and Interface Science*, 379: 20–26
169. Yuan Q., Li N., Geng W., Chi Y., Li X. 2012. Preparation of magnetically recoverable Fe₃O₄/SiO₂/meso-TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic ability. *Materials Research Bulletin*, 47: 2396–2402
170. Yu A., Pusep A., Milekhin H., Vasiljeva L. 1992. IR characterization of thermal SiO₂ layers. *Solid Films*, 209: 174-175
171. Zhan J., Zhang H., Zhu G. 2014. Magnetic photocatalysts of cenospheres coated with Fe₃O₄/TiO₂ core/shell nanoparticles decorated with Ag nanopartilces. *Ceramics International*, 40: 8547–8559
172. Zhang J., Srivastava R., Misra R. 2007. Core-shell magnetite nanoparticles surface encapsulated with smart stimuli-responsive polymer: synthesis, characterization, and LCST of viable drug-targeting delivery system. *Langmuir*, 23 (11): 6342–6351
173. Zhang F., Shi Y., Zhao Z., Song W., Cheng Y. 2014. Influence of semiconductor/insulator/semiconductor structure on the photo-catalytic activity of Fe₃O₄/SiO₂/polythiophene core/shell submicron composite. *Applied Catalysis B: Environmental*, 150–151: 472– 478
174. Zhang Q., Lee I., Joo J., Zaera F., Yin Y. 2013. Core-Shell nanostructured catalysts. *Accounts. Chemical. Research*, 46 (8): 1816–1824
175. Zhang N., Liu S., Xu J. 2012. Recent progress on metal core/semiconductor shell nanocomposites as a promising type of photocatalyst. *Nanoscale*, 4: 22-27
176. Zhang Q., Meng G., Wu J., Li D., Liu Z. 2015. Study on enhanced photocatalytic activity of magnetically recoverable Fe₃O₄/C/TiO₂ nanocomposites with core-shell nanostructure. *Optical Materials*, 46: 52–58
177. Zhang L., Wu Z., Chen L., Zhang L., Li X., Xu H., Wang H., Zhu G. 2016. Preparation of magnetic Fe₃O₄/TiO₂/Ag composite microspheres with enhanced photocatalytic activity. *Solid State Sciences*, 52: 42-48
178. Zeng T., Yang L., Hudson R., Song G., Moores A. R., Li C. J. 2011. Fe₃O₄ nanoparticle-supported Cu(I) pybox catalyst: Magnetically recoverable catalyst for enantioselective direct-addition of terminal alkynes to imines. *Organic Letters*, 13: 442-445
179. Zeng H., Li J., Wang Z., Liu J., Sun S. 2004. Bimagnetic Core/shell FePt/Fe₃O₄ nanoparticles. *Nano Letters*, 4 (1): 187–190
180. Zetina A. 2004 *Electrónica Básica*. Primera edición. Ed Limusa S.A. Mexico; p.p 215-217

ANEXOS

Producción académica resultante

Noval V., Ochoa C., Carriazo J. 2016. Magnetita (Fe_3O_4): Una estructura inorgánica con múltiples aplicaciones en catálisis heterogénea. Revista Colombiana de Química., 45, (3) EN PRENSA