



Virginia E. Noval¹, Cristian Ochoa Puentes², José G. Carriazo^{1,*}

¹Estado Sólido y Catálisis Ambiental (ESCA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá-Colombia.

²Grupo de Investigación en Macromoléculas, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá-Colombia.

*Autor para correspondencia: jcarriazog@unal.edu.co

Recibido: 20 de Junio de 2016. Aceptado: 27 de Septiembre de 2016.

Magnetita (Fe₃O₄): Una estructura inorgánica con múltiples aplicaciones en catálisis heterogénea

Resumen

Se describió la intervención del mineral magnetita como catalizador o como soporte catalítico, un material inorgánico con una estructura de espinela inversa (FeFe₂O₄), en el desarrollo de un número importante de reacciones químicas de interés científico, tecnológico y ambiental. Debido a la necesidad actual de generar procesos químicos eficientes y favorables ambientalmente, la magnetita se ha convertido en un material promisorio en los contextos de la química verde, la química fina y la catálisis heterogénea. Este óxido de hierro se ha estudiado en diversas reacciones: catalizador másico, soporte catalítico de metales y de óxidos metálicos, núcleo de catalizadores tipo core-shell, o modificado mediante el anclaje de organocatalizadores y complejos metálicos. Se discute el desempeño catalítico de estos sistemas basados en magnetita, en reacciones de catálisis asimétrica, ambiental, ácido-base, de óxido-reducción, de síntesis multicomponente y de acoplamiento C-C. Particularmente, dichos catalizadores han mostrado enorme importancia en ciertas reacciones de tipo Sonogashira, Sonogashira-Hagihara, Mannich, Ullman, Knoevenagel, Suzuki-Miyaura y Fenton heterogénea, entre otras. Finalmente, se detallaron algunos usos tecnológicos de la magnetita en el contexto nacional (Colombia) y se intentó localizar geográficamente los depósitos importantes.

Palabras clave: magnetita, Fe₃O₄, catálisis, química verde, síntesis orgánica.

Magnetite (Fe₃O₄): An inorganic structure with many applications for heterogeneous catalysis

Abstract

This manuscript contains a review on the mediation of magnetite, an inorganic material with an inverse spinel structure (FeFe₂O₄), being used as either catalyst or catalytic support in many chemical reactions of scientific, technological and environmental interest. Because of current awareness on the efficient and environmentally friendly chemical processes, magnetite has become as a promising material in contexts such as green chemistry, fine chemistry, and heterogeneous catalysis. This iron oxide has been used in several reactions as bulk catalyst, catalytic support of either metals or metal oxides, core in catalysts type core-shell, or as solid modified by grafting with organocatalysts and metal complexes. The catalytic performance of these systems has been described in some chemical processes such as: asymmetric catalysis, environmental catalysis, acid-base catalysis, redox reactions, multicomponent synthesis reactions, and those of C-C coupling. Particularly, these catalysts have shown large importance in a variety of reactions: Sonogashira, Sonogashira-Hagihara, Mannich, Ullman, Knoevenagel, Suzuki-Miyaura, and the Fenton heterogeneous reaction, among others. Finally, some technological uses of magnetite in the national context (Colombia) are detailed, and localizing geographically the most important deposits of this mineral in the Colombian region was intended.

Keywords: magnetite, Fe₃O₄, catalysis, green chemistry, organic synthesis.

Magnetita (Fe₃O₄): Uma estrutura inorgânica com múltiplas aplicações em catálise heterogénea

Resumo

Foi descrita uma intervenção do mineral magnetita, um material inorgânico com estrutura de espinela inversa (FeFe₂O₄), como catalisador ou como suporte catalítico no desenvolvimento de um número importante de reações químicas de interesse científico, tecnológico e ambiental. Debido à necessidade atual de gerar processos químicos eficientes e favoráveis ambientalmente, a magnetita surge como um material promissório nos contextos da química verde, da química fina e da catálise heterogénea. Este óxido de ferro é objeto de estudo em diversas reações: catalizador mássico, suporte catalítico de metais e de óxidos metálicos, núcleo de catalizadores tipo core-shell, ou modificado mediante o ancoragem de organocatalizadores e complexos metálicos. É descrito o desempenho catalítico deste tipo de sistemas em algumas reações de catálise assimétrica, ambiental, ácido-base, de óxido-redução, de síntese multicomponente y de acoplamiento C-C. Particularmente, ditos catalisadores tem mostrado enorme importância em certas reações do tipo Sonogashira, Sonogashira-Hagihara, Mannich, Ullman, Knoevenagel, Suzuki-Miyaura e a reação Fenton heterogénea, entre outras. Finalmente, são detalhados alguns usos tecnológicos da magnetita no contexto nacional (Colômbia) e realiza-se um esforço por localizar geograficamente os depósitos mais importantes do mineral no território colombiano.

Palavras-Chave: magnetita, Fe₃O₄, catálise, química verde, síntese orgánica.

Introducción

Recientemente la catálisis heterogénea se ha convertido en una herramienta estratégica tecnológica debido a sus ventajas relacionadas con los procesos de producción, competitividad y economía. Esta catálisis se aplica en diversas transformaciones químicas a nivel industrial, por ejemplo en la refinación de petróleo, en la síntesis de productos de química fina y farmacéuticos y en diversas síntesis orgánicas. En dichos procesos se minimiza el impacto ambiental, pues frecuentemente el uso de disolventes orgánicos inflamables y de reactivos tóxicos es menor. Así mismo, se reducen las condiciones drásticas de reacción y se simplifican las separaciones complejas mediante la generación de productos con mayor selectividad; además permite la fácil separación de los catalizadores de los sistemas de reacción y posibilita su reutilización (1).

Muchos de estos procesos de catálisis heterogénea han integrado el uso de catalizadores con partículas de tamaño nanométrico, por lo que en los últimos años un gran número de investigaciones se ha enfocado en la síntesis de nanopartículas férricas o ferrosas. Así, diversas formas de óxidos de hierro como FeO (wustita), α -Fe₂O₃ (hematita) y γ -Fe₂O₃ (maghemita) se han empleado exitosamente en catálisis (2-4). Sin embargo, las nanopartículas de Fe₃O₄ (magnetita) han tomado mayor importancia en sus posibles aplicaciones gracias a que exhiben buena actividad catalítica, además de la posibilidad de ser modificadas mediante anclaje de ciertas especies químicas y a sus propiedades ferrimagnéticas que facilitan su separación de los medios de reacción mediante la aplicación de campos magnéticos de intensidad apropiada.

La magnetita se puede preparar fácilmente, sin embargo, también existen yacimientos a nivel mundial de los cuales puede ser obtenida y posteriormente purificada. Este óxido de hierro tiene una superficie suficientemente reactiva para inmovilizar metales, ligandos orgánicos, enzimas y otros tipos de moléculas que le confieren funcionalidades específicas. Generalmente se considera inerte en medios biológicos, lo que hace apropiado su uso en métodos de imagen y de separación en tejidos vivos (5). En este sentido, en el campo de la medicina y de la biotecnología, las nanopartículas de magnetita son útiles en la detección de hipertermia y en el transporte selectivo y liberación de fármacos, fenómenos con futuras aplicaciones en terapias contra el cáncer (6), en el mejoramiento y contraste de las imágenes por resonancia magnética para efectos de diagnóstico médico (7, 8), en la caracterización de fluidos magnéticos inteligentes (9), en la reparación de tejidos y en la separación celular (10).

La magnetita también se utiliza como soporte versátil de un gran número de catalizadores funcionalizados, empleados en la catálisis de una gran variedad de reacciones orgánicas e inorgánicas. En general, diversos óxidos nanoestructurados basados en magnetita son buenos dispositivos para la manufactura de materiales magnéticos, películas de protección sensibles y pigmentos, así como para el tratamiento y eliminación de residuos y agentes contaminantes del agua (11).

De esta manera, se considera de gran importancia destacar los trabajos científicos actuales más relevantes que involucran el uso de este mineral en el diseño de catalizadores heterogéneos. En el presente trabajo se realizó una revisión actualizada de las aplicaciones potenciales de la magnetita en la preparación de diversos sistemas catalíticos en estado sólido, utilizados en síntesis orgánica.

Con ello se pretende consolidar cierta información fundamental que contribuya a avanzar en el diseño de nuevos materiales magnéticos, basados en Fe₃O₄, con propiedades catalíticas y de fácil separación. De igual manera, se describen otras aplicaciones de la magnetita como soporte funcional involucrado en procesos biotecnológicos e industriales. La caracterización de las micropartículas o nanopartículas sintetizadas en los estudios mencionados no se discute en esta revisión. Finalmente, se hace una descripción de los yacimientos de este mineral en Colombia y la importancia de su explotación para usos potenciales en procesos de catálisis heterogénea.

Estructura y propiedades de la magnetita (Fe₃O₄)

Mineralógicamente 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. También se encuentra en las arenas negras de las playas de mar, como hojas finas y como dendritas entre hojas de mica; es constituyente común de las formaciones férricas del precámbrico con origen químico sedimentario, principalmente en la región del Lago Superior. Estas formaciones contienen un 25% de hierro en forma de magnetita y constituyen hoy la fuente principal de hierro en los Estados Unidos de América (12). Los mayores depósitos del mundo se encuentran al norte de Suecia y otros depósitos importantes en Noruega, Rumania, Rusia, Siberia y África del sur (12).

Químicamente la magnetita, Fe₃O₄ (o también FeFe₂O₄), 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 de oxígenos, a = 8,40 Å) con estructura de espinela inversa, como se ilustra en la Figura 1. Su relación estequiométrica de cationes puede expresarse en la forma Fe³⁺(Fe²⁺.Fe³⁺)O₄, con un grupo espacial *Fd3m* (1, 6). En su celda unitaria de 56 átomos, 32 son de oxígeno y 24 son cationes de hierro, de los cuales 16 están en forma férrica (Fe³⁺) y 8 en forma ferrosa (Fe²⁺). Los átomos de oxígeno forman una celda unitaria cúbica centrada en las caras y los cationes de hierro están alojados en los espacios intersticiales; las posiciones tetraédricas corresponden específicamente a cationes Fe³⁺ y en las posiciones octaédricas se alojan cationes Fe³⁺ y Fe²⁺ por igual (6, 13).

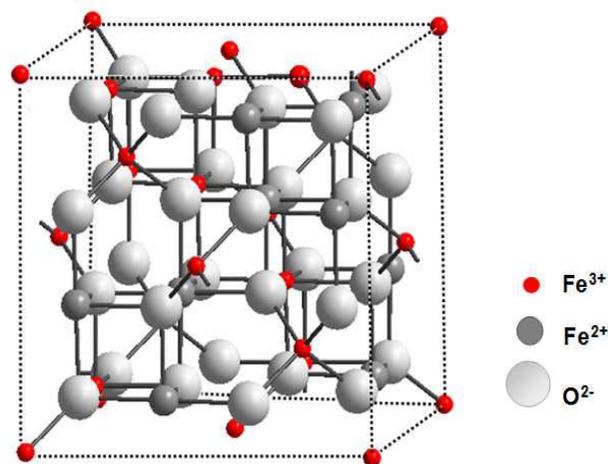


Figura 1. Estructura de espinela inversa de Fe₃O₄.

La mezcla de ambas posiciones (capas octaédricas y octaédricas/tetraédricas) a lo largo de la dirección [111] genera superposición de planos (111), los cuales se consideran más estables (con menor energía de superficie) en las estructuras FCC (14, 15). Una velocidad de crecimiento mayor en la dirección [100] con respecto a la velocidad de crecimiento del cristal en la dirección [111] ocasiona cristales de magnetita preferiblemente octaédricos (6). Los octaedros regulares presentan estructuras energéticamente favorables desde el punto de vista cristalográfico (energías de red cristalina más bajas), razón por la cual los cristales de magnetita se encuentran con mayor frecuencia en esta forma (16, 17). Sin embargo, de manera sintética es posible ejercer control sobre el crecimiento del cristal en direcciones preferenciales y con ello la obtención de partículas con diferentes morfologías (6, 14). En la Tabla 1 se describen algunas características generales para la magnetita natural.

Tabla 1. Características generales de la magnetita natural (12).

Fórmula química	FeFe_2O_4 ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$), Fe_3O_4
Clase	Óxido
Grupo	Espinela
Etimología	El nombre probablemente se deriva de la localidad de Magnesia, en Macedonia
Sistema y clase	Isométrico $4/m\bar{3}2/m$
Tipo de celda unitaria	Cúbica (espinela inversa)
Grupo espacial	$Fd\bar{3}m$, $a = 8,40 \text{ \AA}$; $Z = 8$
Posiciones en difracción de rayos X (DRX)	Valores de espaciado interplanar d (Å): 2,96 – 2,53 – 1,61 – 1,48 – 1,09
Color	Negro
Brillo	Metálico
Densidad	$5,2 \text{ g/cm}^3$
Óptica	Opaco, de color gris e isótropo
Magnetismo	Ferrimagnética
Forma de presentarse en la naturaleza	Frecuentemente en cristales octaédricos, raramente en dodecaédricos. Masivo o diseminado en agregados, gránulos compactos, también en arenas sueltas magnéticas

En la estructura de Fe_3O_4 , las dos posiciones cristalinas (tetraédricas y octaédricas) forman la base para dos subredes cúbicas intercaladas con contribuciones de momentos magnéticos desiguales y antiparalelos (18). Esto da lugar al comportamiento ferrimagnético a temperaturas menores que la temperatura Curie ($T = 585 \text{ °C}$): los momentos magnéticos de los espines de todos los cationes Fe^{3+} se anulan entre sí y no contribuyen a la magnetización del sólido, en comparación con los cationes Fe^{2+} que sí tienen sus momentos magnéticos alineados en la misma dirección y su momento total es responsable de la magnetización neta de este tipo de material. Por encima de la temperatura Curie el óxido muestra un comportamiento paramagnético (19).

A temperaturas superiores a $T_V \approx 120 \text{ K}$ (temperatura de Verwey) los electrones en los sitios octaédricos de la magnetita se encuentran térmicamente deslocalizados entre los cationes Fe^{3+} y Fe^{2+} (fenómeno conocido como *electron hopping*) (18, 20). Lo anterior ocasiona la mayor conductividad eléctrica y térmica en comparación con otros óxidos de características similares. Debido a este hecho la magnetita es la única ferrita que presenta comportamiento semimetálico (18).

Por otro lado, las propiedades magnéticas de este tipo de ferrita dependen fuertemente del tamaño de partícula. Cuando las partículas de Fe_3O_4 se reducen a escala nanométrica, sus propiedades magnéticas decaen: 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 (21). Dicho comportamiento se produce cuando la energía térmica de estas partículas puede superar ciertas fuerzas de unión, ocasionando que los momentos magnéticos atómicos fluctúen al azar. Así, las partículas superparamagnéticas adquieren cierta magnetización cuando se aplica un campo magnético externo pero, debido a su energía térmica, dicha magnetización se pierde cuando éste último es retirado (22, 23).

Finalmente, a nivel de la superficie, los sitios activos de la magnetita son tanto los cationes Fe^{3+} y Fe^{2+} como los átomos de oxígeno (aniones O^{2-}) y su nivel de exposición depende de los planos mostrados preferencialmente por el cristal. Por ejemplo, para los planos (111), frecuentemente muy estables para esta estructura (Figura 2), los cationes Fe^{3+} que se comportan como ácidos de Lewis (24) se exponen en una monocapa formando celdas 2×2 de $5,94 \text{ Å}$ (25). De igual manera, los átomos de oxígeno que no están totalmente coordinados actúan como bases de Brønsted (24). Por tanto, ambos sitios activos (átomos de hierro y de oxígeno) se encuentran en la superficie accesible a los sustratos, lo que confiere a la magnetita características potenciales como catalizador y como soporte catalítico magnético (24, 25).

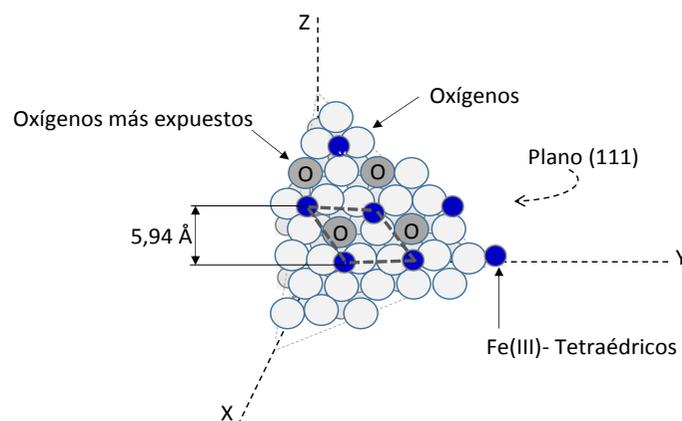


Figura 2. Sitios activos expuestos en el plano (111) de la superficie de la magnetita (Fe_3O_4), de acuerdo a la información de Rim *et al.* (25).

Importancia de la magnetita en catálisis heterogénea

A pesar de sus ventajas, muchos sistemas catalíticos homogéneos no se comercializan debido a la dificultad para separar el catalizador del producto final de reacción (26). El uso de sistemas catalíticos heterogéneos es una estrategia adecuada que supera los problemas de separación, debido al empleo de materiales en fase diferente (típicamente sólidos) a la correspondiente de los reactivos y productos de la reacción. Sin embargo, muchas veces la separación del catalizador sólido se dificulta como consecuencia del tamaño de partícula, generalmente de escala nanométrica, haciendo ineficiente los procesos de filtración e incluso de centrifugación.

En dicha situación es deseable contar con sólidos cuyas propiedades magnéticas faciliten su separación. En este sentido, la magnetita es usada con frecuencia en catálisis heterogénea por sus características: comportamiento ferrimagnético o superparamagnético (cuando las partículas son nanométricas) (27), fácil preparación, posibilidad de funcionalización de su superficie, estabilidad durante las reacciones y baja toxicidad, entre otras.

El efecto del tamaño de partícula es un factor determinante en los procesos catalíticos. Las nanopartículas (1-100 nm) exhiben propiedades substancialmente diferentes de las que presenta el material en forma másica con macropartículas (1). Generalmente, la actividad catalítica de la magnetita se incrementa con el empleo de nanopartículas, ya que éstas presentan mayor cantidad de sitios activos accesibles en comparación con las partículas más grandes, debido a la cantidad de átomos expuestos en la superficie del material. En una nanopartícula de 13 átomos se calcula que el 92% de éstos son átomos en 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% (27). Esto favorece la funcionalización de la superficie de la magnetita con metales o ligandos apropiados con actividad catalítica específica.

Algunas generalidades sobre la caracterización de las partículas de magnetita

La caracterización de estas partículas magnéticas implica el análisis de un número amplio de parámetros químicos y físicos, como la morfología, la estructura, el tamaño, las características químicas de la superficie y la presencia de impurezas (1, 27). Dentro de las técnicas 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; la dispersión dinámica de la luz (DLS) para la determinación de tamaño y distribución; microscopía de fuerza atómica (AFM) para el análisis de las características de la superficie a escala molecular; difracción de rayos X (DRX) para la identificación de estructuras cristalinas; fluorescencia de rayos X (FRX) para la determinación de la composición elemental; espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) para determinar la naturaleza y estado de oxidación de los átomos de la superficie del material.

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 y el tamaño de poros de estos materiales. Para la identificación de grupos funcionales presentes en la superficie del sólido y para la valoración de su acidez (Brønsted y Lewis) se emplea la espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR). El cambio en los ambientes estructurales de los cationes de hierro de la magnetita, debido a modificaciones en el material, se evalúa frecuentemente por espectroscopía Mössbauer. El análisis de las propiedades magnéticas de las partículas de magnetita se desarrolla mediante curvas de magnetización-desmagnetización, a partir de las cuales se logra la determinación de parámetros como coercitividad, magnetización de saturación y magnetización remanente cuando se le somete a campos magnéticos.

En este sentido, el interés de muchas investigaciones a lo largo de los últimos años se ha centrado en la síntesis (y caracterización) de nanopartículas de magnetita y su acción directa como catalizadores, o como soporte magnético en la preparación de éstos, sobre lo cual se han encontrado múltiples aplicaciones en síntesis y transformaciones orgánicas (28, 29).

Aplicaciones en catálisis

La catálisis heterogénea está ganando, cada vez, más importancia en los procesos de producción de química fina y química farmacéutica debido a sus ventajas técnicas (30) deseables en química verde, entre las que se destacan: fácil separación de los catalizadores de los medios de reacción (favorecida cuando los materiales poseen comportamiento magnético) (27, 31, 32); reutilización de los mismos en varios ensayos sin pérdida considerable de la actividad catalítica; condiciones de reacción frecuentemente suaves o moderadas; alta selectividad y buenos rendimientos de reacción en tiempos cortos.

El uso de catalizadores heterogéneos en muchas reacciones de síntesis orgánica conlleva frecuentemente a obtener mejores rendimientos en tiempos muy cortos, a aumentar la selectividad (por ejemplo, enantioselectividad, diastereoselectividad, quimioselectividad y regioselectividad) hacia subproductos deseados, permitiendo que los posibles procesos industriales tengan menor impacto ambiental.

A continuación, se aborda la descripción de algunos estudios de síntesis orgánica en los cuales se ha utilizado magnetita, Fe₃O₄, como catalizador o como soporte catalítico para la inmovilización de metales o ligandos de diferente naturaleza.

Magnetita como catalizador en síntesis orgánica

La magnetita puede aportar sitios activos directamente, sin modificaciones ni funcionalización de su superficie, siendo catalizador de ciertas reacciones orgánicas gracias a sus propiedades óxido-reductoras. Por ejemplo, la Figura 3 ilustra la n-alquilación de aminas aromáticas usando alcoholes como electrófilos mediante un proceso de autotransferencia de hidrógeno (1, 33), pudiéndose reutilizar el catalizador hasta en 10 ensayos (34).

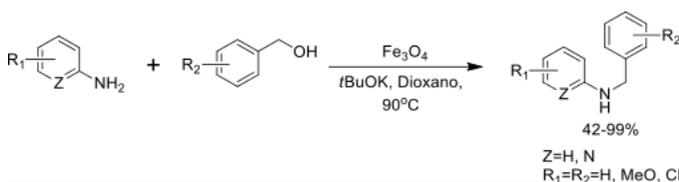


Figura 3. Alquilación de aminas a través de autotransferencia de hidrógeno, catalizada por Fe₃O₄.

La magnetita puede aportar sitios activos directamente, sin modificaciones ni funcionalización de su superficie, siendo catalizador de ciertas reacciones orgánicas gracias a sus propiedades óxido-reductoras. Por ejemplo, la Figura 3 ilustra la n-alquilación de aminas aromáticas usando alcoholes como electrófilos mediante un proceso de autotransferencia de hidrógeno (1, 33), pudiéndose reutilizar el catalizador hasta en 10 ensayos (34).

De igual forma, las nanopartículas de magnetita se usan predominantemente en reacciones multicomponentes debido a su carácter como ácido de Lewis. La síntesis de heterociclos tipo 2,3-dihidroquinazolin-4(1H)-onas (35) es un ejemplo de dichas reacciones catalizadas por Fe_3O_4 (Figura 4). Los ensayos de reacción se llevan a cabo con diferentes sustituyentes de aminas y aldehídos, variando la cantidad de Fe_3O_4 (se encontró que la mínima cantidad requerida corresponde a 15% molar). En todos los casos se obtuvieron elevados rendimientos de reacción (51 a 88%).

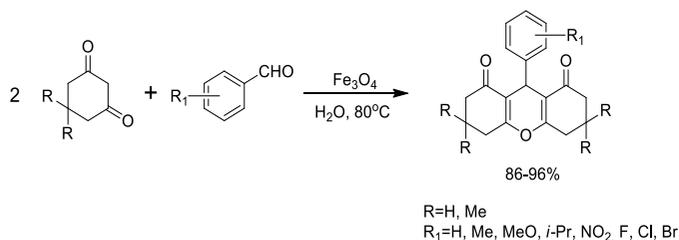


Figura 5. Síntesis de 1,8-dioxo-octahidrooxanteno catalizada por nanopartículas de Fe_3O_4 .

Otra aplicación de interés es la reacción de Sonogashira–Hagihara (Figura 6), que puede ser catalizada con Fe_3O_4 , lo que posibilita el acoplamiento entre alquinos y yoduros arílicos para producir alquinos arílicos en etilenglicol (33, 37). Esta reacción es útil en la síntesis de moléculas complejas; sus aplicaciones incluyen productos farmacéuticos y nanomateriales orgánicos de interés. El catalizador se reutilizó hasta en cinco ciclos de reacción.

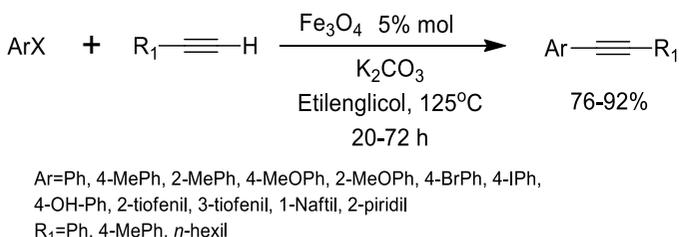


Figura 6. Reacción de Sonogashira–Hagihara catalizada por nanopartículas de Fe_3O_4 (X: Br, I).

Por otro lado, se han usado nanopartículas de magnetita para catalizar reacciones de apertura de epóxidos en forma selectiva a través de tioles (38), pirroles e indoles (39), como se muestra en las Figuras 7 y 8, respectivamente. En esta última reacción (Figura 8), se utilizaron epóxidos quirales para garantizar el proceso estereoselectivo con inversión total del estereocentro del epóxido. En ambos procesos se pudo reutilizar el catalizador seis y tres ciclos, respectivamente.

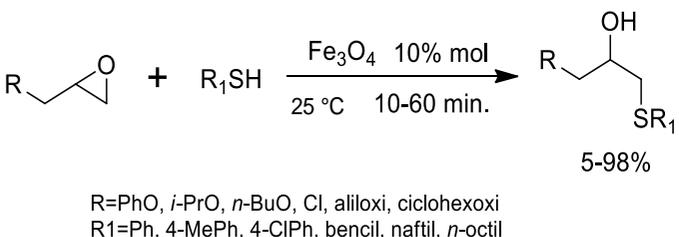


Figura 7. Reacción de apertura de epóxidos, catalizada por nanopartículas de Fe_3O_4 .

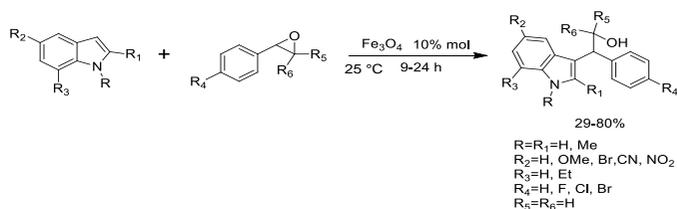


Figura 8. Reacción de indoles con epóxidos catalizada por nanomagnetita (Fe_3O_4).

De igual manera, se ha estudiado el uso de magnetita como catalizador en la síntesis estereoselectiva de β -amino cetonas (Figura 9) vía reacción de Mannich, asistida por ultrasonido (40). Las imágenes SEM mostraron partículas de Fe_3O_4 con tamaño promedio de 40 nm y morfología esférica. Se analizaron diversos parámetros de reacción, como el tipo de disolvente, temperatura y la cantidad de catalizador, con el fin de obtener los mayores rendimientos de reacción (90%).

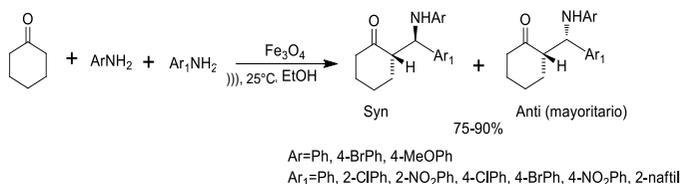


Figura 9. Reacción de Mannich de 3 componentes, catalizada por nanopartículas de Fe_3O_4 .

El estudio de esta reacción demuestra que el catalizador Fe_3O_4 permite la síntesis estereoselectiva de compuestos amino-carbonílicos en un paso, a partir de aldehídos, cetonas y aminas.

Magnetita como soporte de catalizadores de metales de transición u óxidos metálicos(M/ Fe_3O_4 o OM/ Fe_3O_4 ; M = metal, OM = óxido metálico)

La magnetita se ha utilizado como soporte catalítico haciendo uso de la capacidad de modificación de su superficie, la cual resulta apropiada para la inmovilización de metales y de óxidos metálicos.

Dentro de los estudios de inmovilización de metales y de óxidos sobre la superficie de Fe_3O_4 , Gawande *et al.* (41) diseñaron un catalizador mixto de (Ni, NiO)/ Fe_3O_4 mediante impregnación de cloruro de níquel sobre magnetita y posterior reducción con NaBH_4 en solución acuosa. El catalizador en polvo (nanopartículas entre 8 y 30 nm, según análisis por TEM) fue aplicado en reacciones regio y quimioselectivas de reducción de compuestos carbonílicos y nitroaromáticos en presencia de glicerol como agente reductor. De acuerdo a estos resultados, el sistema (Ni, NiO)/ Fe_3O_4 , abreviado como Fe_3O_4 -Ni, mostró excelente actividad y selectividad en las reacciones de transferencia de hidrógeno en las que fue utilizado (Figura 10).

De igual manera, Gawande *et al.* (42) sintetizaron nanopartículas catalíticamente activas de $\text{MoO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (óxido de molibdeno soportado sobre magnetita), mediante impregnación húmeda. Las imágenes obtenidas por TEM mostraron nanopartículas de morfología esférica con tamaño predominante entre 15 y 30 nm.

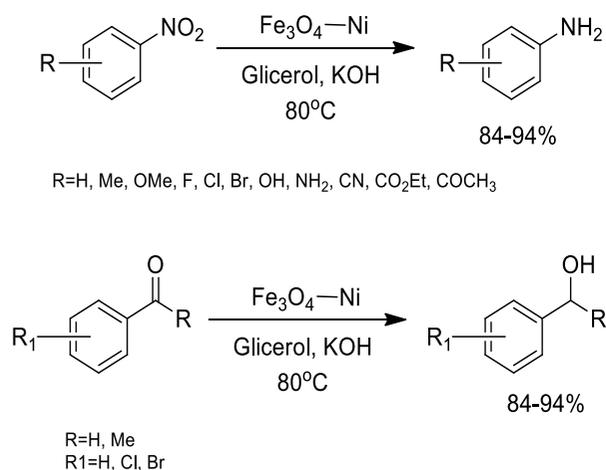


Figura 10. Reacciones de reducción de compuestos nitroaromáticos y compuestos carbonílicos catalizadas por nanopartículas mixtas formadas de Ni y NiO soportados sobre Fe₃O₄, abreviadas como Fe₃O₄-Ni.

Este catalizador evidenció elevada actividad y selectividad en varias reacciones de oxidación-reducción controladas (oxidaciones, transferencias de hidrógeno, hidrataciones y otras reacciones tricompuestas), como se muestra en la Figura 11. En todos los procesos se obtuvo excelente rendimiento de la reacción, comparados con el uso de nanopartículas de Fe₃O₄ solamente; además, el catalizador se utilizó en posteriores ensayos sin pérdida significativa de la actividad catalítica inicial.

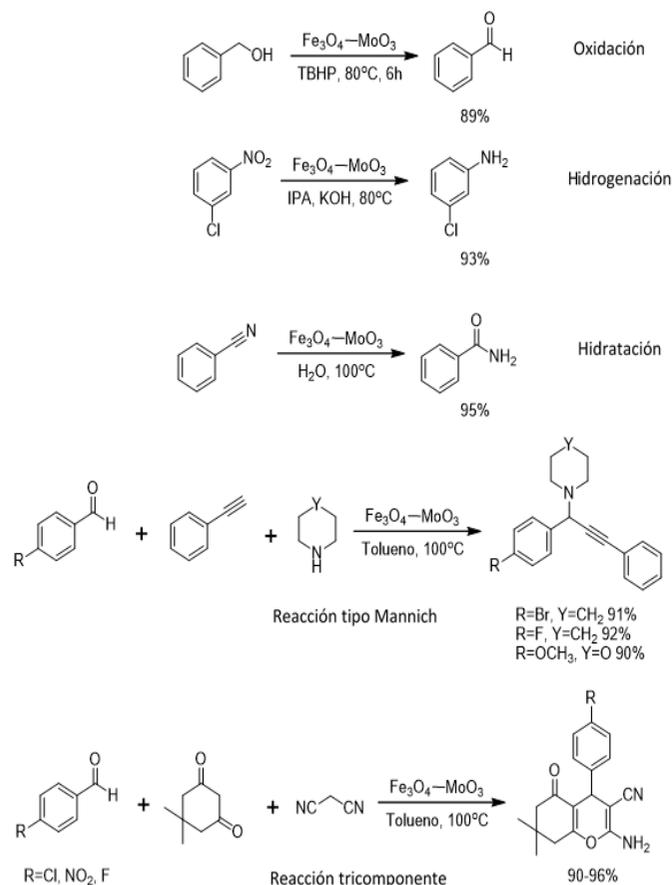


Figura 11. Reacciones catalizadas por óxido de molibdeno soportado sobre magnetita (MoO₃/Fe₃O₄), abreviado como Fe₃O₄-MoO₃.

Lin y Doong (43) prepararon catalizadores de Au soportado sobre Fe₃O₄ mediante descomposición térmica de oleatos de hierro en presencia de nanopartículas de oro (4 a 5 nm). Las imágenes SEM y TEM de la heteroestructura cristalina Au/Fe₃O₄ sintetizada mostraron morfología característica con un tamaño de 5 a 28 nm. Las partículas de Au/Fe₃O₄ se utilizaron como catalizadores bifuncionales eficientes en la reducción controlada de *p*-nitrofenol (Figura 12). Otros autores como Huang *et al.* (44) y Goergen *et al.* (45) utilizaron exitosamente catalizadores de Au/Fe₃O₄ en reacciones de deshidrogenación de 1,4-butanodiol a γ -butirolactona y de ciclohexano a ciclohexeno y benceno, respectivamente. Huang *et al.* (44) encontraron mayor actividad en los catalizadores de Au/Fe₃O₄ que en los catalizadores de oro soportado en otros óxidos de hierro.

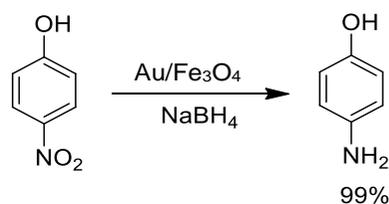


Figura 12. Reacción de reducción de *p*-nitrofenol a *p*-aminofenol, catalizada por Au/Fe₃O₄.

Estos catalizadores de Au/Fe₃O₄ fueron separados eficientemente del medio de reacción mediante la aplicación de campos magnéticos y algunos de ellos fueron reutilizados hasta seis veces en ensayos sucesivos sin pérdida importante de la actividad catalítica.

Dependiendo del interés particular de ciertas reacciones, otros investigadores han preparado eficientemente catalizadores basados en platino, paladio, iridio, rodio, rutenio, o los óxidos de estos metales, soportados en magnetita. La hidrosililación de alquinos catalizada por PtO-PtO₂/Fe₃O₄ (46); las reacciones de acoplamiento carbonilativo tipo Sonogashira, catalizadas por Pd/Fe₃O₄ para obtener α,β -alquilmilcetonas (47); la síntesis de aminas arílicas mediante la reacción de Buchwald-Hartwig catalizada por Pd-PdO/Fe₃O₄ (48) y la alquilación cruzada de alcoholes primarios catalizada por IrO₂/Fe₃O₄ (49) son ejemplos del empleo exitoso de estos metales en el diseño de catalizadores soportados basados en magnetita.

Adicionalmente, se ha publicado la catálisis eficiente de algunas reacciones de oxidación-reducción (oxidación de alcoholes, oxidación de aminas y reducción de compuestos carbonílicos a alcoholes) con catalizadores de Ru(OH)_x/Fe₃O₄ (50), como también el empleo exitoso de catalizadores de Rh/Fe₃O₄ en procesos de metanación de carbono usando H₂ gaseoso como agente reductor (51). En todos estos casos, los catalizadores mostraron actividad elevada, fueron empleados en varios ciclos de reacción y las especies metálicas (u óxidos metálicos) fueron debidamente caracterizadas por técnicas apropiadas, como XPS.

La utilización de catalizadores de osmio sobre magnetita (OsO₂/Fe₃O₄) también es frecuente en literatura. Cano *et al.* (52) sintetizaron este tipo de catalizadores, empleándolos con éxito en reacciones de dihidroxilación de alquenos para producir dioles en conformación *syn* (Figura 13). El catalizador se preparó a partir de magnetita (Fe₃O₄) comercial de tamaño micrométrico (< 5 μm) y una solución acuosa de OsCl₃, por el método de impregnación húmeda. Las imágenes obtenidas por SEM y TEM mostraron una distribución homogénea de las partículas de osmio (de aproximadamente 2 nm) que corresponden a dos especies características OsO₂ y OsO₂(OH)₂ sobre la superficie de la magnetita (Fe₃O₄).

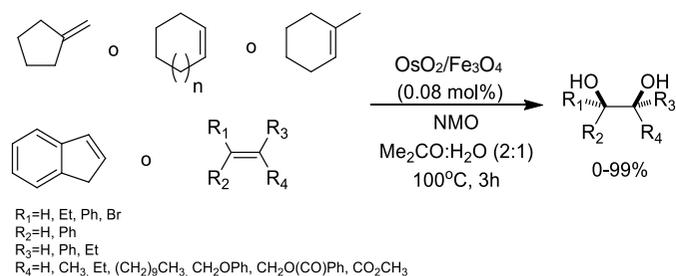


Figura 13. Reacción de dihidroxilación de alquenos, catalizada por $\text{OsO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$. Se empleó N-óxido de N-metilmorfolina (NMO) como oxidante.

Recientemente se publicó la síntesis de nanopartículas de CuO , con tamaño entre 20 y 30 nm, soportadas sobre Fe_3O_4 (53). La preparación de este catalizador se llevó a cabo mediante precipitación-depositación (aunque los autores lo describen como una impregnación) de las especies de cobre formadas a partir del precursor $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en medio acuoso básico. El análisis por EDX (energía dispersiva de rayos X) mostró señales correspondientes a los elementos Fe y Cu como componentes mayoritarios, como consecuencia de la impregnación de las nanopartículas de CuO en la superficie de Fe_3O_4 . El catalizador $\text{CuO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ mostró actividad en la condensación de Knoevenagel de aldehídos pirazólicos con malononitrilo o con dimedona para la obtención de derivados pirazólicos. También catalizó eficientemente reacciones tipo condensación de Ullmann y reacciones para la síntesis de 4-metoxianilina como se muestra en la Figura 14.

Los derivados pirazólicos son compuestos de gran importancia por su actividad farmacológica, así como los productos de las reacciones de condensación de Ullmann que exhiben excelente actividad biológica (54). El catalizador $\text{CuO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ fue magnéticamente separado del medio de reacción y reutilizado hasta en seis ensayos consecutivos sin pérdida de eficiencia (53).

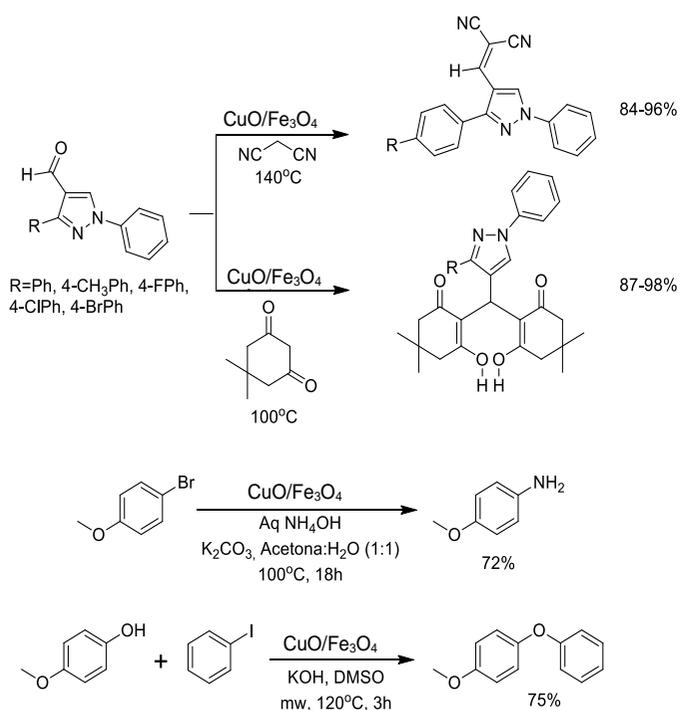


Figura 14. Reacción de Knoevenagel para la obtención de derivados pirazólicos, síntesis de 4-metoxianilina y reacción de condensación de Ullmann, catalizadas por $\text{CuO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$.

Se observaron rendimientos elevados en los 3 tipos de reacciones, llevadas a cabo desde el primer ensayo hasta el sexto, lo que lo hace un catalizador estable y promisorio a nivel industrial.

Otros autores han sintetizado $\text{CuO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ para diferentes aplicaciones catalíticas, como la preparación de propargilaminas mediante síntesis multicomponente (reacción tipo Mannich) usando alquinos terminales, aminas secundarias y aldehídos o cetonas (55). Adicionalmente, en Pérez *et al.* (56) se sintetizó el sistema mixto $\text{CuO-NiO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ y se usó exitosamente en reacciones de cicloadición multicomponente a partir de alquinos terminales, azida de sodio y derivados de bromuro de bencilo. Se encontró un posible efecto sinérgico en el óxido mixto cuya actividad catalítica se conservó hasta en diez ensayos sucesivos. Por otra parte, en Cano *et al.* (57) se demostró la síntesis eficiente y selectiva de benzofuranos e indoles catalizada por $\text{CuO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ y $\text{Pd-CuO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, respectivamente, vía reacción de acoplamiento tipo Sonogashira.

Kokate *et al.* (58) abordaron la síntesis del nanomaterial $\text{Au-SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$, otro tipo de catalizador de magnetita que incluye Au en su estructura, 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, que 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 15. Inicialmente se da la conversión de alcohol bencílico a benzaldehído en presencia de $\text{Au-SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$; 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 (58).

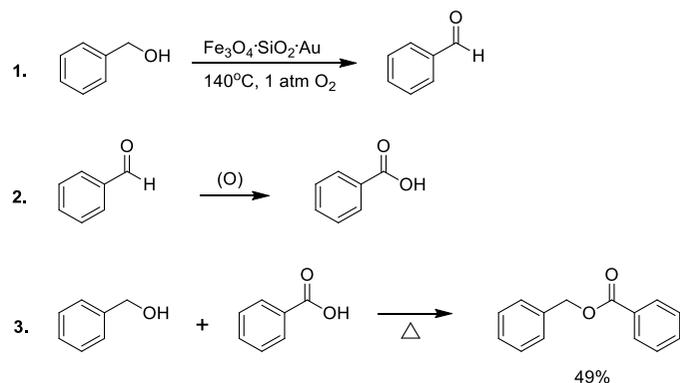


Figura 15. Pasos consecutivos llevados a cabo en la oxidación-esterificación de alcohol bencílico catalizada por $\text{Au-SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$.

Recientemente, en Shah *et al.* (59) se inmovilizó SiO_2 en la superficie de nanopartículas de Fe_3O_4 utilizando TEOS (tetraóxido de silicio) como precursor, por el método de coprecipitación. Los análisis de FTIR y TEM confirmaron la formación de nanopartículas de $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ con estructura *core-shell*. Este sólido catalizó la hidrogenación de acetona a isopropanol (Figura 16), con rendimientos de reacción apropiados y una cinética de reacción de segundo orden, mediada por un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.

La máxima eficiencia catalítica en términos de rendimiento se presentó bajo condiciones de reacción modificables, que involucran irradiación con microondas, efecto de NaBH₄, tiempo y dosificación del catalizador. El catalizador fue magnéticamente reciclado y reutilizado hasta en cuatro ensayos de reacción.

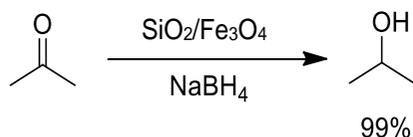


Figura 16. Reacción de reducción de cetonas catalizada por nanopartículas de SiO₂/Fe₃O₄.

Magnetita como soporte para el anclaje de ligantes orgánicos en el diseño de catalizadores heterogéneos

Es necesario mencionar algunos estudios en los que este tipo de óxido (Fe₃O₄) actúa como soporte de catalizadores heterogéneos separables magnéticamente, en los cuales los metales o iones metálicos no se anclan directamente sobre la superficie de la magnetita sino a través de ligantes y/o conectores específicos funcionales. En general, para el anclaje de las especies SiO₂/Fe₃O₄ metálicas, las partículas de magnetita previamente modificadas se hacen reaccionar con los metales o iones metálicos requeridos, a menudo usando grupos funcionales que actúen como una base (1). Los grupos funcionales de interés, actuando frecuentemente como una base de Lewis, coordinan sobre el metal o ion metálico para fijar la especie metálica generando un ambiente químico que opera como sitio activo. Este tipo de catalizadores es comúnmente utilizado en catálisis asimétrica, donde se aprovecha el entorno estereoquímico generado por los grupos funcionales.

La catálisis asimétrica constituye una forma altamente valiosa de obtener moléculas ópticamente activas, que son utilizadas como precursores de compuestos de importancia farmacéutica (60). Uno de los métodos favorables para sintetizar compuestos enantioméricamente puros (síntesis enantioselectiva) es el empleo de catálisis asimétrica por complejos de metales de transición, para lo cual se requieren complejos metálicos quirales que actúen como catalizador. Para lograr altas eficiencias es necesario seleccionar el metal y los ligantes quirales apropiados que generen el ambiente estereoquímico deseado. De nuevo, la recuperación del catalizador es esencial debido a los costos de los metales preciosos y a la necesidad de eliminar posibles contaminaciones en el producto final. BINAP (2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftaleno) es un ligante quiral organofosforado usado frecuentemente en síntesis asimétrica.

En Hu *et al.* (61) se sintetizó un catalizador soportando el complejo de rutenio BINAP(4,4'-sustituido)-Ru-DPEN (DPEN: 1,2-difeniletlenodiamina) sobre nanopartículas de magnetita. Este material con propiedades magnéticas catalizó eficientemente la hidrogenación asimétrica de cetonas aromáticas (Figura 17), mostrando elevada enantioselectividad (98%) y conversiones mayores al 99%.

Una investigación anterior (60) permitió establecer claramente las características superparamagnéticas de las nanopartículas de magnetita funcionalizadas, Fe₃O₄-BINAP-Ru-DPEN, garantizando también la alta eficiencia de los procesos de separación del catalizador mediante campos magnéticos.

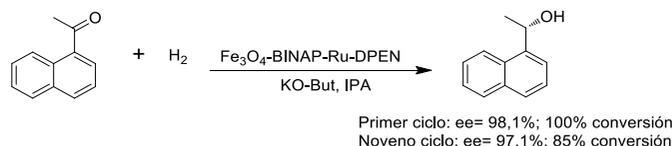
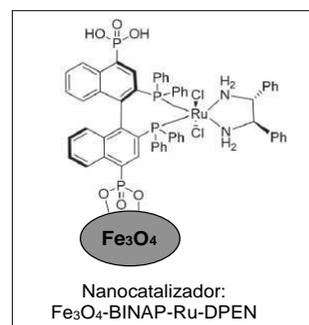


Figura 17. Estructura del catalizador Fe₃O₄-BINAP-Ru-DPEN y la reacción de hidrogenación asimétrica de cetonas catalizada por dicho sólido.

En otro estudio, Zeng *et al.* (32) diseñaron un catalizador de cobre (I) soportando un ligante tipo pibox [bis(oxazolinil)piridina] sobre nanopartículas de Fe₃O₄, recubiertas con SiO₂ (tipo core-shell), con posterior coordinación de dicho ligante al ion Cu(I). El catalizador se diseñó para la síntesis de propargilaminas, obteniendo excelentes rendimientos y enantioselectividad. Las reacciones se llevaron a cabo tras la adición directa de alquinos terminales a iminas, como se muestra en la Figura 18. La síntesis de propargilaminas es de gran interés en la actualidad debido a sus propiedades neuroprotectoras, antioxidantes y antiapoptóticas (62).

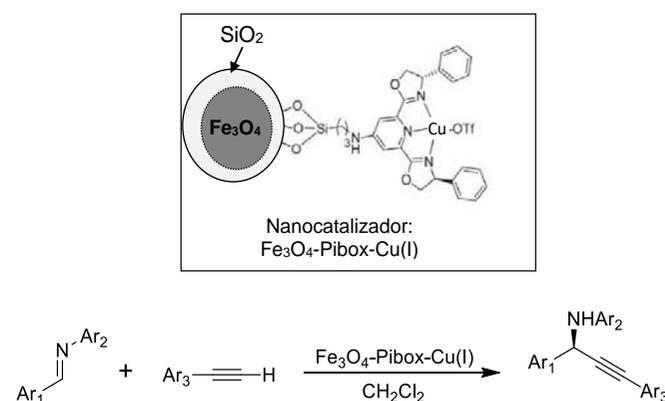


Figura 18. Estructura del catalizador y reacción de alquinos terminales con iminas catalizada por Fe₃O₄-pibox-Cu(I).

Movassagh *et al.* (63) anclaron el complejo C22-Pd(II), formado a partir del éter tipo corona 1,4,10,13-tetraoxo-7,16-diazaciclooctadecano (conocido como criptando 22), sobre nanopartículas tipo core-shell de Fe₃O₄-SiO₂. 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 19) 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 su separación magnética eficiente.

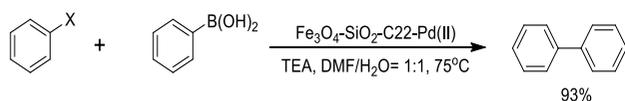


Figura 19. Reacción de haluros de arilo con ácidos aril borónicos (reacción Suzuki-Miyaura) catalizada por $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-C22-Pd(II)}$.

Organocatalizadores soportados en nanopartículas de magnetita

Los organocatalizadores son moléculas o especies químicas puramente orgánicas (compuestas principalmente de carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno, azufre y fósforo), de peso molecular relativamente bajo, capaces de catalizar reacciones químicas (64, 65). Contrario a los catalizadores típicos de complejos con ligandos orgánicos unidos a metales de transición, en los organocatalizadores la actividad catalítica no reside en un metal o ion metálico, sino en la molécula orgánica (64).

La prolina (un aminoácido) es una molécula prototípica empleada exitosamente como organocatalizador en ciertas reacciones de catálisis asimétrica, como reacciones aldólicas, reacciones de Mannich y reacciones de Michael, entre otras. Típicamente, las reacciones organocatalizadas requieren entre 10 y 30% molar de catalizador y su separación y reciclaje del medio de reacción es un trabajo dispendioso (1). Con el fin de utilizar cantidades menores de catalizador y realizar procesos económicamente favorables, actualmente los estudios se centran en inmovilizar los organocatalizadores sobre superficies sólidas apropiadas, como es el caso de la magnetita.

La inmovilización o anclaje covalente de prolina sobre la superficie de nanopartículas de Fe_3O_4 , mediada por el anclaje primario de un derivado de ácido fosfónico, permitió la síntesis del catalizador Fe_3O_4 -(derivado)-prolina y su evaluación catalítica en reacciones de acoplamiento tipo Ullmann a 110°C , para la arilación de varios heterociclos a partir de bromuros de arilo (66). Los rendimientos de reacción fueron excelentes, en su mayoría mayores al 80%. Después de cada proceso, el catalizador fue separado magnéticamente, conservando su actividad hasta en cuatro ciclos de reacción.

Generalmente se han fijado diversos grupos amino a las nanopartículas de magnetita para obtener organocatalizadores soportados de carácter básico con propiedades magnéticas (67). En particular, el ácido 4-piperidincarboxílico (4-ppc) fue anclado sobre partículas nanométricas de Fe_3O_4 mediante el grupo carboxílico, exponiendo los grupos amino de las moléculas inmovilizadas como sitios activos para la síntesis catalizada de nitroalquenos mediante la reacción de Knoevenagel (68). Los rendimientos de la reacción elevados (Figura 20) y la separación magnética exitosa del catalizador, además de las caracterizaciones realizadas y su reutilización en cuatro ciclos de reacción sin pérdida considerable de actividad, indican la potencialidad y las ventajas de este sistema soportado.

Una de las estrategias más comunes para anclar covalentemente los organocatalizadores a núcleos de magnetita es el empleo de recubrimientos de SiO_2 o materiales similares sobre las partículas de Fe_3O_4 . La sílice, además de proteger la partícula de magnetita del medio de reacción, provee grupos $-\text{Si-O-Si-}$ y $-\text{Si-OH}$ que facilitan la reactividad y formación de enlaces covalentes con ciertas especies orgánicas.

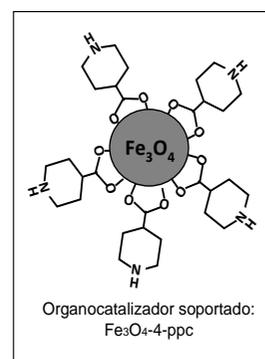


Figura 20. Representación del organocatalizador soportado $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-4-ppc}$ (magnetita funcionalizada con el ácido 4-piperidincarboxílico) y de la síntesis (catalizada) de nitroalquenos mediante una reacción de condensación de Knoevenagel.

Recientemente, en Akceylan *et al.* (69) se inmovilizó el complejo calixareno-prolina sobre un sistema *core-shell* de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ con tamaño aproximado de 15 nm, obteniendo un organocatalizador quiral reciclable. La actividad catalítica del organocatalizador nanoestructurado $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-calixareno-prolina}$ (M-S-Calix-Pro) se midió en reacciones aldólicas asimétricas entre ciclohexanona y aldehídos aromáticos (Figura 21). Los productos obtenidos mostraron buena diastereoselectividad (anti/syn, 97:3) y enantioselectividad (93%) usando agua como solvente y reutilizando el catalizador en cinco oportunidades.

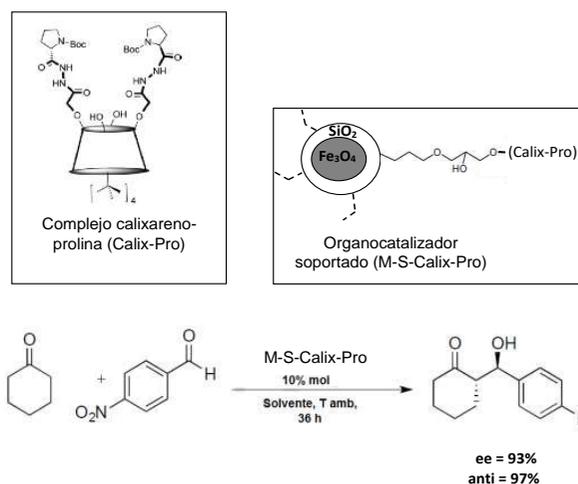


Figura 21. Representación de la estructura del organocatalizador soportado $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-calixareno-prolina}$ (M-S-Calix-Pro) y de la reacción aldólica de ciclohexanona con un aldehído aromático catalizada bajo condiciones óptimas.

Actualmente existe un creciente interés por la síntesis de organocatalizadores elaborados mediante el anclaje de diversas estructuras (desde aminoácidos hasta polímeros, vitaminas y líquidos iónicos) con actividad catalítica en diferentes reacciones orgánicas.

Son ejemplos ilustrativos de la variedad de estructuras orgánicas catalíticamente activas con las que puede funcionalizarse la magnetita para este tipo de aplicaciones los trabajos de Kalhafi-Nezhad *et al.* (70) y Gawande *et al.* (71), relacionados al anclaje de cisteína sobre magnetita; el estudio de Arundhathi *et al.* (72) sobre polianilina soportada en Fe₃O₄; el trabajo publicado por Saberi *et al.* (73), quienes inmovilizaron vitamina C en la superficie de magnetita y el diseño de un organocatalizador soportado mediante anclaje de un líquido iónico sobre nanopartículas tipo *core-shell* de Fe₃O₄-SiO₂, desarrollado por Isaad (74).

Empleo de magnetita en catálisis ambiental

El uso de magnetita ha potencializado los estudios actuales sobre tratamientos de remediación ambiental que buscan eliminar materia orgánica y otros tipos de contaminantes del agua y del aire, como alternativa de control ante las emisiones provenientes de muchos procesos industriales. En este contexto, los procesos avanzados de oxidación (PAOs), en los cuales se producen radicales hidroxilo y perhidroxilo (OH y HO₂) altamente oxidantes en medio acuoso, se han desarrollado vía catálisis heterogénea con peróxido de hidrógeno o mediante fotocatalisis empleando magnetita o magnetita modificada como catalizador eficiente.

Algunos estudios comprenden la mineralización (oxidación total hasta CO₂, agua y otros subproductos) de pentaclorofenol (75); la degradación total de p-nitrofenol logrando conversiones mayores al 90% en 10 horas de reacción y lixiviaciones de hierro menores a 0,25 ppm (76) y la oxidación total de nitrobenzono (77). Todos los estudios anteriores emplearon procesos tipo Fenton bajo condiciones ambientales de temperatura y presión, usando peróxido de hidrógeno en medio acuoso diluido y Fe₃O₄ como catalizador. El proceso Fenton (la reacción entre H₂O₂ y Fe(II)/Fe(III) en medio acuoso) es uno de los PAOs más usados para la producción de radicales hidroxilo y perhidroxilo.

De acuerdo con Muñoz *et al.* (78), las investigaciones sobre el desempeño catalítico de la magnetita en procesos tipo Fenton son relativamente recientes. Es probable que el trabajo de Zhang *et al.* (79) sobre la degradación de fenol como contaminante, haya sido el primero en ser publicado. Desde entonces, el empleo de magnetita y magnetita modificada tanto natural (80) como sintética (81) en procesos tipo Fenton, destinados a la eliminación de contaminantes orgánicos ha aumentado (78, 82).

También vale la pena resaltar el empleo de radiación ultravioleta (UV) para evaluar el desempeño de la magnetita en procesos de fotocatalisis. Por ejemplo, se realizó la degradación de azul de metileno en solución acuosa mediante un proceso tipo Fenton foto asistido con radiación UV, en el que se empleó Fe₃O₄ como fotocatalizador. Se alcanzaron niveles de conversión cercanos al 80% a 25 °C (83). También se realizó la oxidación total de fenol en medio acuoso mediante procesos tipo foto-Fenton heterogéneos, utilizando cuatro tipos de magnetita sintética (81).

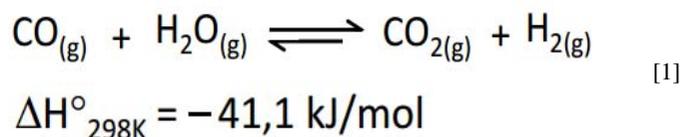
Adicionalmente, el acoplamiento de ultrasonido al sistema tipo Fenton heterogéneo, basado en Fe₃O₄ y H₂O₂ diluido, incrementó la eficiencia en la degradación de tetraciclina (considerada un contaminante emergente en aguas residuales de ciertas industrias farmacéuticas) en medio acuoso, a temperatura ambiente y presión atmosférica, permitiendo elevada remoción de esta molécula durante 60 min de reacción (84).

Por otra parte, Costa *et al.* (11) diseñó un fotocatalizador magnético con estructura *core-shell* (Fe₃O₄-SiO₂-TiO₂) compuesto por una capa exterior de TiO₂ sobre núcleos de Fe₃O₄, separados por una capa de SiO₂; se utilizó un proceso de heterocoagulación coloidal y secado por secado por atomización. Los resultados mostraron la preparación eficiente del sistema *core-shell* con actividad catalítica elevada en la degradación del colorante rojo de metilo en solución acuosa, bajo irradiación con luz UV: se alcanzó 90% de conversión en 60 min de reacción. Este tipo de sistemas jerárquicamente nanoestructurados (magnetita-SiO₂-TiO₂) también han sido sintetizados por otro método (sol-gel), consiguiendo el anclaje de nanopartículas de TiO₂ sobre la superficie del *core-shell* de Fe₃O₄-SiO₂ y buena actividad en la degradación fotocatalítica del colorante rodamina B en medio acuoso (85).

Finalmente, la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) en fase gaseosa mediante combustión catalítica también es un tema ambiental que se ha abordado empleando magnetita o magnetita modificada como catalizador. Aunque en este tema ambiental se encuentran muy pocos trabajos con aplicación de magnetita, vale la pena mencionar como ejemplos de la utilización de magnetita en el diseño de catalizadores para la eliminación de COVs: por un lado, la remoción (oxidación total) de isopropanol, empleando Fe₃O₄ como catalizador en procesos asistidos por microondas (86) y, por otro lado, la combustión catalítica de 1,2-diclorobenceno sobre partículas de Fe₃O₄ recubiertas con TiO₂ (87).

Magnetita en las reacciones de desplazamiento de vapor de agua y en la síntesis de amoníaco

El uso de hidrógeno de alta pureza para procesos como el funcionamiento de celdas combustibles y la síntesis de amoníaco ha mantenido en la actualidad el interés por reacciones catalíticas que conduzcan a la formación predominante de hidrógeno, con la menor cantidad posible de productos gaseosos diferentes y de gases de reacción remanentes. La reacción de desplazamiento de vapor de agua (en inglés water gas shift reaction) (88) es de gran interés industrial. En ella el agua (gaseosa) desplaza el equilibrio hacia la formación de hidrógeno (ecuación [1]).



Dicha reacción, una de las más antiguas en catálisis heterogénea industrial (89), favorece la producción de hidrógeno a partir de la mezcla de gases conocida como gas de síntesis (CO + H₂), la cual se obtiene preliminarmente mediante reacciones como el reformado de hidrocarburos o el reformado de alcoholes (por ejemplo el reformado de metano o el reformado de etanol). Los catalizadores clásicos para esta reacción contienen magnetita (Fe₃O₄) como fase activa, promovida por óxidos de cromo o de cobre. El sólido mixto conformado por Fe₃O₄-Cr₂O₃ fue patentado en 1911 por la empresa BASF, como catalizador de la reacción de desplazamiento de vapor de agua (90). Posteriormente, variadas modificaciones de este catalizador con diferentes promotores han permitido mejorar su actividad catalítica en dicha reacción y su estabilidad frente a la desactivación (90, 91).

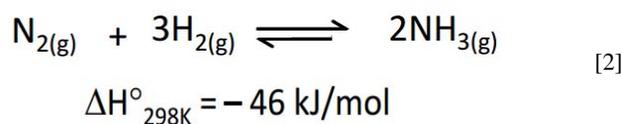
La reacción de desplazamiento de vapor de agua es un proceso reversible y moderadamente exotérmico, por lo que se ve favorecida a temperaturas relativamente bajas (91, 92). Debido a que la reacción se favorece termodinámicamente a temperaturas relativamente bajas, pero la elevación de la temperatura aumenta la velocidad de reacción, es necesario desarrollarla en dos etapas (89, 91, 93): en la primera etapa (300 a 500 °C) se emplea Fe₃O₄-Cr₂O₃-CuO como catalizador para reducir rápidamente los contenidos de CO a concentraciones cercanas al 3% molar (91). En la segunda etapa (200 a 250 °C) se emplean catalizadores de CuO-ZnO-Al₂O₃ alcanzando la reducción de CO a valores de 0,3% molar (91).

Así, en la primera etapa de reacción la fase activa es la magnetita (Fe₃O₄), el óxido de cromo (Cr₂O₃) se utiliza para aumentar la estabilidad térmica de la ferrita ya que ésta puede sinterizar rápidamente. Trabajos anteriores (94, 95) indican que la estabilidad puede ser explicada mediante la sustitución de cantidades iguales de los cationes Fe²⁺ y Fe³⁺ (de los sitios octaédricos de la magnetita) por cationes Cr³⁺. De igual manera, el catalizador, contiene pequeñas cantidades de Cu²⁺ como promotor para una mejor selectividad y actividad catalítica (91).

Estudios recientes muestran diferentes estrategias relacionadas con la optimización de catalizadores basados en magnetita para ser utilizados en la reacción de desplazamiento de vapor de agua. Subramanian *et al.* (93) publicaron la síntesis de catalizadores de Fe₃O₄ con cationes Al³⁺ y Cu²⁺ incorporados, mediante el método sol-gel y el uso de ácido cítrico como agente quelante, para la producción de H₂ a partir de gas de síntesis derivado de residuos. La reacción mostró 80% de conversión de CO, sin reducción previa del catalizador. La elevada actividad que presentó el catalizador es asociada a la formación de complejos citrato-metal que finalmente condujo a elevar la dispersión y el área superficial.

En otras investigaciones, se sintetizaron catalizadores con Cr³⁺ y Cu²⁺ incorporados en nanocristales de Fe₃O₄ mediante el método de pirólisis y se emplearon para la obtención (89) y purificación (92) de H₂ mediante la reacción de desplazamiento de vapor de agua, mostrando mayor actividad catalítica en comparación con los catalizadores comerciales utilizados para el mismo proceso. Sin embargo, el uso de catalizadores de cromo incorporado causa elevado impacto ambiental, por lo que la sustitución de cromo por molibdeno ha resultado apropiada. Martos *et al.* (91) sintetizaron catalizadores de Fe₃O₄-Mo-Cu y encontraron que la actividad catalítica de estos sólidos, en la reacción de desplazamiento de vapor de agua, es similar a la de catalizadores con cromo incorporado, por lo que resultan potencialmente aplicables en este proceso.

Por otra parte, la síntesis de amoníaco es una reacción de elevado interés industrial a nivel mundial en la cual se emplea típicamente la magnetita como precursor catalítico (96, 97). El empleo de amoníaco como fuente de nitrógeno en la síntesis de muchos compuestos químicos y la demanda de enormes cantidades de fertilizantes, en cuya preparación es fundamental el amoníaco como materia prima, motivó el desarrollo del proceso Haber-Bosch hace ya cien años (98). Dicho proceso permite la conversión de nitrógeno e hidrógeno gaseosos en amoníaco, a temperaturas y presiones elevadas (alrededor de 450 °C y presiones superiores a 100 atmósferas, ecuación [2]) (99, 100).



Aunque esta reacción es moderadamente exotérmica y favorecida a bajas temperaturas, la elevación de la temperatura aumenta la velocidad de reacción y las limitaciones termodinámicas se reducen mediante el aumento de presión. Esto permite el desplazamiento del equilibrio de reacción hacia la formación del amoníaco con la consecuente formación del producto en cantidades importantes. El catalizador clásico para el proceso Haber-Bosch se prepara fundiendo Fe₃O₄ junto con diversos promotores catalíticos, como óxidos o carbonatos de Ca²⁺, K⁺, Al³⁺, entre otros (96, 97, 101) y reduciendo parcialmente el óxido de hierro.

La magnetita se ha empleado como precursor del catalizador fundido para el proceso Haber-Bosch durante más de cien años (98) y diversos estudios han confirmado su valiosa utilidad en la preparación de este catalizador (97, 98, 102). Sin embargo, en la actualidad se han desarrollado optimizaciones de este catalizador, entre las cuales vale la pena mencionar el empleo de óxidos de tierras raras (óxidos de cerio, lantano, praseodimio y de neodimio) como promotores catalíticos (97). También se conocen estudios sobre el diseño de catalizadores de Ru y Os soportados en alúmina y nitruros de cobalto y molibdeno como catalizadores potenciales para el proceso Haber-Bosch (97, 98). Recientemente se ha encontrado que la wüstita (FeO) como precursor permite la preparación de catalizadores fundidos con mejor desempeño en la síntesis de amoníaco (101, 102).

Aplicaciones de la magnetita (Fe₃O₄) en otros campos

Aunque la presente revisión se centra en las aplicaciones de la magnetita en catálisis heterogénea, debido a la versatilidad de este material, es pertinente mencionar brevemente algunos enfoques promisorios en otros campos de la ciencia, como la biología, la paleontología, la medicina, la astronomía y la física. En este sentido, algunas aplicaciones biomédicas y biotecnológicas se centran en el análisis de células y especies animales que pueden sintetizar sus propios cristales de magnetita, los cuales hacen parte de mecanismos especiales de magneto-recepción. Los estudios sobre la biomineralización de magnetita bacteriana (103) se han centrado en analizar la formación de magnetosomas en el interior de bacterias (*Candidatus Desulfamplus magnetomotoris* strain BW-1), lo que permite contar con nuevas posibilidades para el diseño y producción sostenible de partículas magnéticas con propiedades relevantes a nivel celular. El uso de la magnetita en el campo de la medicina ha cobrado interés en los últimos años, no sólo por sus propiedades magnéticas sino por su alto grado de biocompatibilidad. De esta manera, muchos tratamientos terapéuticos se centran en el uso de este óxido de hierro capaz de introducirse en el metabolismo regular de los sistemas biológicos.

Por otro lado, en Long *et al.* (104) se presentó un método simple para desarrollar nanopartículas de quitosano/carragenina/Fe₃O₄ por síntesis *in situ* en condiciones suaves. Estos autores evaluaron el potencial de este nanomaterial en la liberación controlada de macromoléculas (albúmina de suero de bovinos), mostrando ventajas potenciales en la administración de fármacos dirigidos y otras aplicaciones biomédicas.

Dentro de este tipo de aplicaciones se incluyen otros materiales nanocompuestos magnéticos biocompatibles (CMC/Fe₃O₄; CMC: carboximetilcelulosa), capaces de fijar y luego liberar el medicamento 5-fluorouracil (5-FU), utilizado en quimioterapias contra el cáncer (105). Las nanopartículas transportan el compuesto 5-FU y son dirigidas hacia los tejidos afectados mediante un campo magnético externo. Igualmente, en Ivashchenko *et al.* (106) se prepararon nanocompuestos a partir de la adsorción de diferentes moléculas (clorhidrato de doxorubicina, rifampicina, clorhidrato de doxiciclina, cefazolina sódica, ceftriaxona disódica, cefotaxima sódica, clorhidrato de ciprofloxacina) sobre la estructura de Ag/Fe₃O₄ y se evaluó su capacidad como antibióticos para la terapia microbiana dirigida.

Otras aplicaciones importantes comprenden: la síntesis de liposomas magnéticos, usados como medios de contraste para la obtención de imágenes por resonancia magnética (107); la preparación de polímeros mediante la incorporación de magnetita para obtener copolímeros con capacidad de magnetización (108-110); el mejoramiento en la producción de biogás (111) y la preparación de sistemas *core-shell* Fe₃O₄-SiO₂, funcionalizados con propiedades adsorbentes para la eliminación de iones cromato y dicromato de aguas residuales industriales (112).

Panorama general de la magnetita en Colombia

Como parte final de esta revisión es pertinente mencionar algunas características mineralógicas referentes a la presencia de la magnetita en el territorio colombiano, resaltando la importancia de encontrar este mineral naturalmente y, a su vez, describir algunos estudios colombianos relacionados con este mineral y los alcances científicos que se han logrado en la materia.

A lo largo del territorio colombiano existe una diversidad de minerales cuya formación se atribuye a procesos mineralógicos llevados a cabo durante el precámbrico, ya que más de la mitad de la producción mundial de minerales de origen no orgánico provienen de mineralizaciones depositadas en este período de tiempo (113). Se considera que la magnetita es proveniente de este tipo de mineralizaciones en el territorio colombiano (114). En la Figura 22 se muestra la localización de los yacimientos de este mineral, que son atribuidos a procesos de formación mediante el contacto entre rocas ígneas y sedimentarias. Debe tenerse en cuenta que en la actualidad algunos depósitos ya han sido objeto de explotación y en otros la magnetita no es el componente mayoritario.

Los yacimientos de magnetita están comúnmente asociados con otros minerales como hematita, piritas, silicatos y cuarzo (114, 115). Los minerales inorgánicos hematita, ilmenita, limonita y magnetita (Fe₃O₄) aparecen localizados principalmente en regiones específicas y sólo hasta la década de los 60 fueron estudiados durante el Inventario Minero Nacional. A partir de este inventario se puede establecer que las mineralizaciones llevadas a cabo en lugares específicos (como la Sierra Nevada de Santa Marta, por ejemplo) pueden generar interés no sólo en lo que se refiere a los óxidos de hierro, sino también a la existencia de vanadio, que se presenta en más de 1% en magnetitas de este origen (113).

Ahora bien, dentro de esta revisión cabe mencionar brevemente los alcances de algunos estudios desarrollados en Colombia. Durante la última década, la magnetita de origen natural ha sido objeto de análisis de algunas investigaciones orientadas a la caracterización y usos específicos de este mineral. Forero y Díaz (117) utilizaron magnetita como fuente de hierro metálico, procedente de la región de Payandé (Tolima) para la producción de pellets destinados a procesos de reducción directa antes de la hematización para obtener un prereducido de hierro con un grado de metalización óptimo. Vargas *et al.* (118) emplearon arenas de playas del departamento del Atlántico (desembocadura del río Magdalena) ricas en magnetita para la obtención de hierro metálico mediante procesos de reducción. Trabajos importantes sobre el diseño de fluidos magneto-reológicos destinados a procesos de separación industrial de minerales (119, 120) muestran el empleo de magnetita de origen natural; por ejemplo, muestras de magnetita provenientes del Hobo (Huila) y de arenas negras del Río Magdalena (Puerto Colombia, Atlántico).

Otros estudios a nivel de física computacional han sido abordados por Mazo-Zuluaga y Restrepo (20), quienes utilizando un modelo de Ising-Monte Carlo 3D estudiaron la evolución térmica de la magnetización y el comportamiento histerético de la magnetita con el fin de elucidar algunas propiedades magnéticas de este sólido. Estudios teóricos adicionales de estos autores colombianos se encuentran referenciados en una revisión publicada sobre aplicaciones tecnológicas y biomédicas de la magnetita (18).

Finalmente, aunque a nivel científico se prefiere la síntesis de magnetita debido a las posibilidades de control en el tamaño de las partículas (algo muy importante para obtener las propiedades deseadas del material), a nivel tecnológico e industrial es preferible el uso de magnetita natural ya que implica reducción de costos. Por ello, en la actualidad también es pertinente profundizar la investigación referente a la caracterización completa de yacimientos minerales y las diferentes rutas de modificación del material natural para los usos deseados. Algunos estudios, como el abordado por Kumar *et al.* (21), demostraron la obtención de nanopartículas de magnetita con tamaño promedio de 14 nm (determinado por la ecuación de Scherrer) a partir de residuos de minerales de hierro recogidos de plantas de procesamiento. El tratamiento llevado a cabo consistió inicialmente en una fase de molienda mecánica seguida de una ruta química relativamente sencilla (lixiviación ácida y posterior hidrólisis con urea).

En este sentido, la industria colombiana Green Magnetita S.A.S. está dedicada a la producción de grandes volúmenes de magnetita sintética a partir de residuos minerales de siderúrgicas, con el fin de proveer de este óxido a otras industrias para diferentes usos. De otro lado, en el grupo de investigación Estado Sólido y Catálisis Ambiental (ESCA), de la Universidad Nacional de Colombia, se adelantan estudios sobre la caracterización completa de esta magnetita sintetizada industrialmente y su empleo en el diseño de estructuras sólidas inorgánicas tipo *core-shell* con posible actividad catalítica. Esto abre las puertas hacia aplicaciones potenciales de este mineral sintético industrial en el campo de la catálisis heterogénea y también en otros campos científicos y tecnológicos.

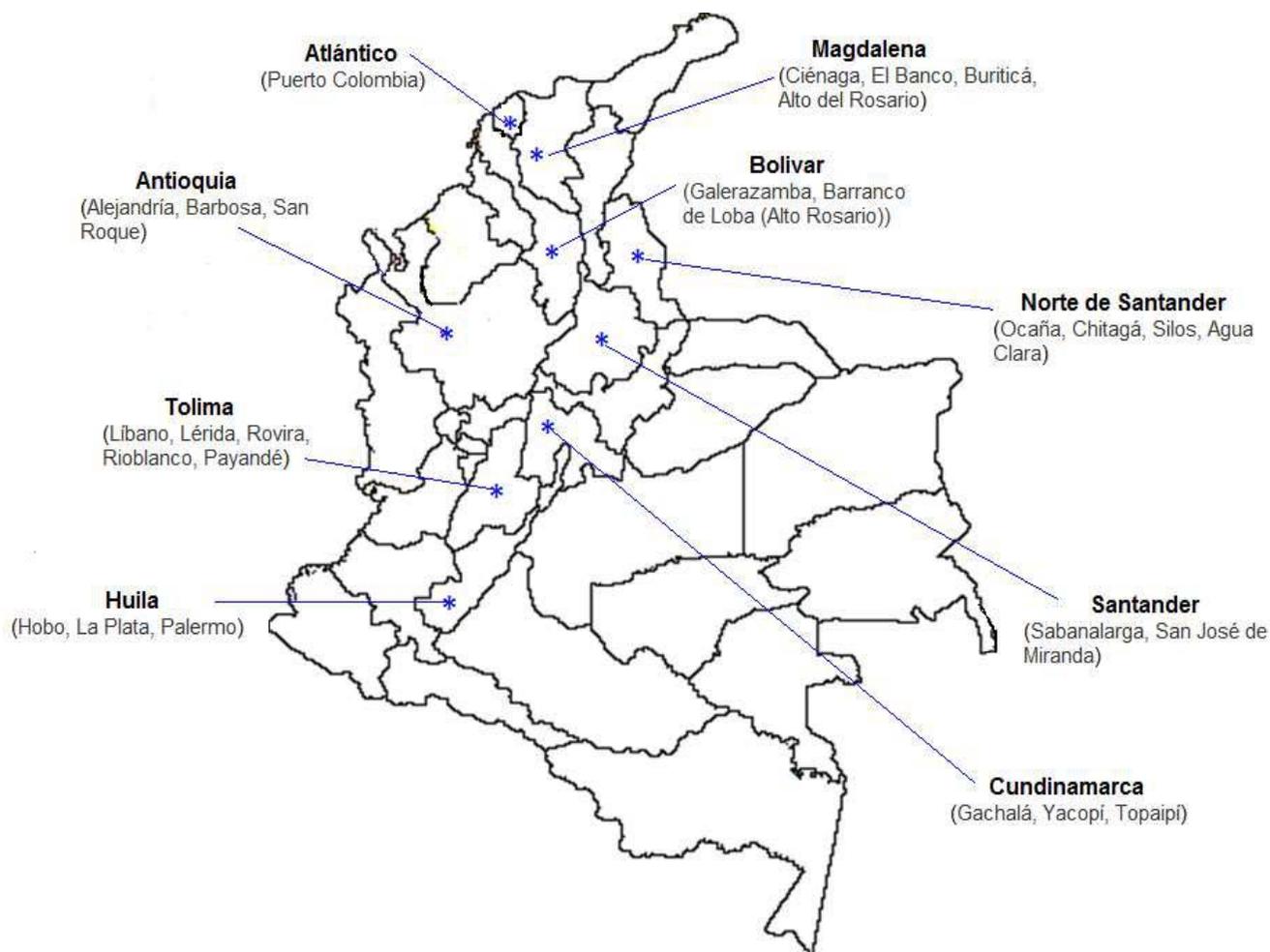


Figura 22. Localización de algunos yacimientos minerales de magnetita en Colombia, según la información de literatura (114, 116).

Conclusiones

Evidentemente, las propiedades superficiales y estructurales de la magnetita (FeFe_2O_4 o Fe_3O_4) proveen ciertas habilidades ácido-base y de óxido-reducción que potencializan el desempeño catalítico de esta estructura sólida en diversas reacciones de interés científico y tecnológico, debido a la presencia de especies Fe^{3+} , Fe^{2+} y O^{2-} accesibles en la superficie y al contenido coexistente de los cationes de hierro ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$). Adicionalmente, su estabilidad química y sus propiedades magnéticas han permitido dirigir la atención hacia este material como pieza clave en el diseño de nuevos catalizadores con tamaños nanométricos, fácilmente separables mediante la aplicación de campos magnéticos moderados, reutilizables en múltiples ciclos de reacción y con ventajas sobresalientes en la aplicación de catálisis heterogénea con énfasis en procesos ambientalmente favorables.

En la última década, este mineral de hierro (Fe_3O_4) se ha utilizado ampliamente en catálisis heterogénea: como catalizador másico particulado (en polvo); como soporte de nanopartículas metálicas y de óxidos de metales (por ejemplo, Pt, Pd, Au, Ir, Ru, Rh, Cu, Ni, Mo) activas para ciertas reacciones; en el diseño de sistemas core-shell con actividad catalítica y en el anclaje de complejos de iones metálicos, de organocatalizadores y de variados grupos funcionales capaces de catalizar reacciones orgánicas.

La magnetita como catalizador másico y los diversos catalizadores sólidos preparados mediante modificaciones de este óxido se han empleado con éxito en el desarrollo de reacciones orgánicas de oxidación-reducción, de síntesis multicomponente, de acoplamiento C-C, de alquilación y síntesis asimétricas, entre otras. Muchas de dichas reacciones se enmarcan en el contexto de la química fina, de la química verde, de la catálisis ambiental (fotocatálisis, procesos avanzados de oxidación y eliminación de compuestos orgánicos volátiles, COVs) y en general en el marco de la síntesis orgánica para la obtención de moléculas con actividad biológica y de productos e intermediarios de interés farmacéutico.

Finalmente, es necesario destacar los elevados niveles de conversión y de selectividad alcanzados en la gran mayoría de los sistemas catalíticos diseñados a partir de la magnetita y evaluados en las reacciones mencionadas, lo que genera gran expectativa sobre la versatilidad y la potencialidad de este mineral en el desarrollo de nuevos materiales sólidos con actividad catalítica en reacciones deseadas.

Agradecimientos

Los autores ofrecen sus agradecimientos al Departamento de Química de la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, por el apoyo logístico para el desarrollo completo de este trabajo.

Referencias

- Gawande, M. B.; Branco, P. S.; Varma, R. S. Nano-magnetite (Fe₃O₄) as a support for recyclable catalysts in the development of sustainable methodologies. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3371-3393. DOI: <https://doi.org/10.1039/c3cs35480f>.
- Xu, L.; Ma, Y.; Zhang, Y.; Jiang, Z.; Huang, W. Direct evidence for the interfacial oxidation of CO with hydroxyls catalyzed by Pt/oxide nanocatalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16366-16367. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja908081s>.
- Anand, N.; Reddy, K.; Satyanarayana, T.; Rao, K.; Burri, D. A magnetically recoverable γ -Fe₂O₃ nanocatalyst for the synthesis of 2-phenylquinazolines under solvent-free conditions. *Catal. Sci. & Technol.* **2012**, *2*, 570-574. DOI: <https://doi.org/10.1039/c1cy00341k>.
- Rostamizadeh, S.; Shadjou, N.; Azad, M.; Jalali, N. (α -Fe₂O₃)-MCM-41 as a magnetically recoverable nanocatalyst for the synthesis of pyrazolo[4,3-c]pyridines at room temperature. *Catal. Commun.* **2012**, *26*, 218-224. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.05.022>.
- Reddy, L. H.; Arias, J. L.; Nicolas, J.; Couvreur, P. Magnetic nanoparticles: Design and characterization, toxicity and biocompatibility, pharmaceutical and biomedical applications. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5818-5878. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr300068p>.
- Yang, C.; Wub, J.; Hou, Y. Fe₃O₄ nanostructures: synthesis, growth mechanism, properties and applications. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5130-5141. DOI: <https://doi.org/10.1039/c0cc05862a>.
- Hu, F.; Mac Renaris, K. W.; Waters, E. A.; Liang, T.; Schultz-Sikma, E. A.; Eckermann, A. L. *et al.* Ultrasmall water-soluble magnetite nanoparticles with high relaxivity for magnetic resonance imaging. *J. Phys. Chem. C.* **2009**, *113*, 20855-20860. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp907216g>.
- Xiao, L.; Li, J.; Brougham, D. F.; Fox, E. K.; Feliu, N.; Bushmelev, A. *et al.* Water-soluble superparamagnetic magnetite nanoparticles with biocompatible coating for enhanced magnetic resonance imaging. *ACS Nano.* **2011**, *5*, 6315-6324. DOI: <https://doi.org/10.1021/nn201348s>.
- Pletneva, V. A.; Molchanov, V. S.; Philippova, O. E. Viscoelasticity of smart fluids based on wormlike surfactant micelles and oppositely charged magnetic particles. *Langmuir.* **2015**, *31*, 110-119. DOI: <https://doi.org/10.1021/la504399e>.
- Marková, Z.; Šišková, K.; Filip, J.; Šafářová, K.; Pucek, R.; Panáček, A. *et al.* Chitosanbased synthesis of magnetically-driven nanocomposites with biogenic magnetite core, controlled silver size, and high antimicrobial activity. *Green Chem.* **2012**, *14*, 2550-2558. DOI: <https://doi.org/10.1039/c2gc35545k>.
- Costa, A.; Ballarin, B.; Spagni, A.; Casoli, F.; Gardini, D. Synthesis of nanostructured magnetic photocatalyst by colloidal approach and spray-drying technique. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *388*, 31-39. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.07.077>.
- Klein, C.; Hurlbut, C. S. Manual de mineralogía, vol. 2, ed. 21. Reverté: Barcelona, España, 1997; pp. 429-430.
- Rivas, J.; Iñiguez, J.; Moreno, E. A simple model for magnetic after-effects in magnetite at room temperature. *Appl. Phys. A.* **1987**, *42*, 133-137. DOI: <https://doi.org/10.1007/bf00616723>.
- Li, C.; Wei, R.; Xu, Y.; Sun, A.; Wei, L. Synthesis of hexagonal- and triangular Fe₃O₄ nanosheets via seed-mediated solvothermal growth. *Nano Res.* **2014**, *7*, 536-543. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0421-3>.
- Wang, Z. L. Transmission Electron Microscopy of shape-controlled nanocrystals and their assemblies. *J. Phys. Chem. B.* **2000**, *104*, 1153-1175. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp993593c>.
- 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; pp. 32, 87-92.
- Schwertmann, U.; Cornell, R. M. The Iron Oxides in the Laboratory: preparation and characterization, 2th ed. Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, Germany, 2000; pp. 135-140.
- Mazo-Zuluaga, J. Una mirada al estudio y las aplicaciones tecnológicas y biomédicas de la magnetita. *Revista EIA.* **2011**, *16*, 207-223.
- Callister, W. Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales, Vol. 2, ed. 3, Reverte: Barcelona, España, 2007; pp. 695-697.
- Mazo-Zuluaga, J.; Restrepo, J. Estudio Monte Carlo del comportamiento magnético e histerético de la magnetita. *Rev. Colomb. Fís.* **2006**, *38*, 1539-1542.
- Kumar, R.; Sakthivel, R.; Behura, R.; Mishra, B. K.; Das, D. Synthesis of magnetite nanoparticles from mineral waste. *J. Alloys Compd.* **2015**, *645*, 398-404. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.089>.
- Hou, Y.; Yua, J.; Gao, S. Solvothermal reduction synthesis and characterization of superparamagnetic magnetite nanoparticles. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1983-1987. DOI: <https://doi.org/10.1039/B305526D>.
- Bean, C.; Livingston, J. Superparamagnetism. *J. Appl. Phys.* **1959**, *30*, 120S-129S. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2185850>.
- Yang, T.; Wen, X.; Cao, D.; Li, Y.; Wang, J.; Huo, C. Structures and energetics of H₂O adsorption on the Fe₃O₄ (111) surface. *J. Fuel Chem. Technol.* **2009**, *37*, 506-512. DOI: [https://doi.org/10.1016/s1872-5813\(10\)60006-0](https://doi.org/10.1016/s1872-5813(10)60006-0).
- Rim, K. T.; Eom, D.; Chan, S. W.; Flytzani-Stephanopoulos, M.; Flynn, G. W.; Wen, X. D. *et al.* Scanning Tunneling Microscopy and theoretical study of water adsorption on Fe₃O₄: Implications for catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18979-18985. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja305294x>.
- Polshettiwar, V.; Varma, R. S. Green chemistry by nano-catalysis. *Green Chem.* **2010**, *12*, 743-754. DOI: <https://doi.org/10.1039/b921171c>.
- Ranganath, K.; Glorius, F. Superparamagnetic nanoparticles for asymmetric catalysis—a perfect match. *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 13-22. DOI: <https://doi.org/10.1039/c0cy00069h>.
- Rajabi, F.; Karimi, N.; Saidi, M. R.; Primo, A.; Varma, R. S.; Luque, R. Unprecedented selective oxidation of styrene derivatives using a supported iron oxide nanocatalyst in aqueous medium. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 1707-1711. DOI: <https://doi.org/10.1002/adsc.201100630>.
- Vaddula, B. R.; Saha, A.; Leazer, J.; Varma, R. S. A simple and facile Heck-type arylation of alkenes with diaryliodonium salts using magnetically recoverable Pd-catalyst. *Green Chem.* **2012**, *14*, 2133-2136. DOI: <https://doi.org/10.1039/c2gc35673b>.
- Barbaro, P.; Liguori, F.; Linares, N.; Marrodan, C. M. Heterogeneous bifunctional metal/acid catalysts for selective chemical processes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *24*, 3807-3823. DOI: <https://doi.org/10.1002/ejic.201200529>.
- Polshettiwar, V.; Luque, R.; Fihri, A.; Zhu, H. B.; Bouhrara, M.; Bassett, J. M. Magnetically Recoverable Nanocatalysts. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3036-3075. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr100230z>.

32. Zeng, T.; Yang, L.; Hudson, R.; Song, G.; Moores, A. R.; Li, C. J. Fe₃O₄ nanoparticlesupported Cu(I) pybox catalyst: Magnetically recoverable catalyst for enantioselective direct-addition of terminal alkynes to imines. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 442-445. DOI: <https://doi.org/10.1021/ol102759w>.
33. Baeza, A.; Guillena, G.; Ramón, D. J. Magnetite and metal-impregnated magnetite catalysts in organic synthesis: A very old concept with new promising perspectives. *ChemCatChem*. **2016**, *8*, 49-67. DOI: <https://doi.org/10.1002/cctc.201500854>.
34. Martínez, R.; Ramón, D.; Yus, M. Selective N-monoalkylation of aromatic amines with benzylic alcohols by a hydrogen autotransfer process catalyzed by unmodified magnetite. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 2176-2181. DOI: <https://doi.org/10.1039/b901929d>.
35. Zhang, Z.; Lu, H.; Yang, S.; Gao, J. Synthesis of 2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-ones by three-component coupling of isatoic anhydride, amines, and aldehydes catalyzed by magnetic Fe₃O₄ nanoparticles in water. *J. Comb. Chem.* **2010**, *12*, 643-646. DOI: <https://doi.org/10.1021/cc100047j>.
36. Karami, B.; Hoseini, S. J.; Eskandari, K.; Ghasemi, A.; Nasrabadi, H. Synthesis of xanthene derivatives by employing Fe₃O₄ nanoparticles as an effective and magnetically recoverable catalyst in water. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 331-338. DOI: <https://doi.org/10.1039/c1cy00289a>.
37. Firouzabadi, H.; Iranpoor, N.; Gholinejad, M.; Hoseini, J. Magnetite (Fe₃O₄) nanoparticlescatalyzed Sonogashira-Hagihara reactions in ethylene glycol under ligand-free conditions. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 125 - 132. DOI: <https://doi.org/10.1002/adsc.201000390>.
38. Mojtahedi, M.M.; Saeed-Abae, M.; Rajabi, A.; Mahmoodi, P.; Bagherpoor, S. Recyclable superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles for efficient catalysis of thiolysis of epoxides. *J. Mol. Catal. A.* **2012**, *361-362*, 68-71. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2012.05.004>.
39. Parella, R.; Naveen; Babu, S. A. Magnetic nano Fe₃O₄ and CuFe₂O₄ as heterogeneous catalysts: A green method for the stereo- and regioselective reactions of epoxides with indoles/pyrroles. *Catal. Commun.* **2012**, *29*, 118-121. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.09.030>.
40. Saadatjoo, N.; Golshekan, M.; Shariati, S.; Azizi, P.; Nemati, F. Ultrasound-assisted synthesis of β-amino ketones via a Mannich reaction catalyzed by Fe₃O₄ magnetite nanoparticles as an efficient, recyclable and heterogeneous catalyst. *Arabian J. Chem.* **2017**, *10* (1), S735-S741. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.11.018>.
41. Gawande, M.; Rathi, A.; Branco, P.; Nogueira, I.; Velhinho, A.; Shrikhande, J. et al. Regioand chemoselective reduction of nitroarenes and carbonyl compounds over recyclable magnetic ferrite-nickel nanoparticles (Fe₃O₄-Ni) by using glycerol as a hydrogen source. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 12628-12632. DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.201202380>.
42. Gawande, M.; Branco, P.; Nogueira, I.; Ghumman, C.; Bundaleski, N.; Santos, A. et al. Catalytic applications of a versatile magnetically separable Fe-Mo (Nanocat-Fe-Mo) nanocatalyst. *Green Chem.* **2013**, *15*, 682-689. DOI: <https://doi.org/10.1039/c3gc36844k>.
43. Lin, F.; Doong, R. Bifunctional Au-Fe₃O₄ heterostructures for magnetically recyclable catalysis of nitrophenol reduction. *J. Phys. Chem.* **2011**, *115*, 6591-6598. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp110956k>.
44. Huang, J.; Dai, W. L.; Fan, K. Remarkable support crystal phase effect in Au/FeO_x catalyzed oxidation of 1,4-butanediol to γ-butyrolactone. *J. Catal.* **2009**, *266*, 228-235. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.06.011>.
45. Goergen, S.; Yin, C.; Yang, M.; Lee, B.; Lee, S.; Wang, C. et al. Structure sensitivity of oxidative dehydrogenation of cyclohexane over FeO_x and Au/Fe₃O₄ nanocrystals. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 529-539. DOI: <https://doi.org/10.1021/cs3007582>.
46. Cano, R.; Yus, M.; Ramón, D. J. Impregnated platinum on magnetite as an efficient, fast, and recyclable catalyst for the hydrosilylation of alkynes. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1070-1078. DOI: <https://doi.org/10.1021/cs300056e>.
47. Liu, J.; Pen, X.; Sun, W.; Zhao, Y.; Xia, C. Magnetically separable Pd catalyst for carbonylative Sonogashira coupling reactions for the synthesis of α,β-alkynyl ketones. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3933-3936. DOI: <https://doi.org/10.1021/ol801478y>.
48. Sá, S.; Gawande, M. B.; Velhinho, A.; Veiga, J. P.; Bundaleski, N.; Trigueiro, J. et al. Magnetically recyclable magnetite-palladium (Nanocat-Fe-Pd) nanocatalyst for the Buchwald-Hartwig reaction. *Green Chem.* **2014**, *16*, 3494-3500. DOI: <https://doi.org/10.1039/c4gc00558a>.
49. Cano, R.; Yus, M.; Ramón, D. J. First practical cross-alkylation of primary alcohols with a new and recyclable impregnated iridium on magnetite catalyst. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7628-7630. DOI: <https://doi.org/10.1039/c2cc33101b>.
50. Kotani, M.; Koike, T.; Yamaguchi, K.; Mizuno, N. Ruthenium hydroxide on magnetite as a magnetically separable heterogeneous catalyst for liquid-phase oxidation and reduction. *Green Chem.* **2006**, *8*, 735-741. DOI: <https://doi.org/10.1039/b603204d>.
51. Nishizawa, K.; Kato, H.; Mimori, K.; Yoshida, T.; Hasegawa, N.; Tsuji, M. et al. Methanation of carbon deposited directly from CO₂ on rhodium-bearing activated magnetite. *J. Mater. Sci.* **1994**, *29*, 768-772. DOI: <https://doi.org/10.1007/bf00445992>.
52. Cano, R.; Pérez, J.; Ramón, D. Osmium impregnated on magnetite as a heterogeneous catalyst for the syn-dihydroxylation of alkenes. *Appl. Catal. A.* **2014**, *470*, 177-182. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.10.050>.
53. Shelke, S.; Bankar, S.; Mhaske, G.; Kadam, S.; Murade, D.; Bhorkade, S. et al. Iron oxidesupported copper oxide nanoparticles (Nanocat-Fe-CuO): Magnetically recyclable catalysts for the synthesis of pyrazole derivatives, 4-methoxyaniline, and Ullmann-type condensation reactions. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2014**, *2*, 1699-1706. DOI: <https://doi.org/10.1021/sc500160f>.
54. Rojas, F.; Merchan, D.; Pellón, R.; Kouznetsov, V. Síntesis de ácidos n-fenil y nbencilantránlicos mediante reacción de Ullmann y evaluación de su actividad antioxidante e inhibidora de acetilcolinesterasa. *Revista CENIC Ciencias Químicas.* **2010**, *41*, 123-129.
55. Aliaga, M. J.; Ramón, D. J.; Yus, M. Impregnated copper on magnetite: an efficient and green catalyst for the multicomponent preparation of propargylamines under solvent free conditions. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 43-46. DOI: <https://doi.org/10.1039/b917923b>.
56. Pérez, J. M.; Cano, R.; Ramón, D. Multicomponent azide-alkyne cycloaddition catalyzed by impregnated bimetallic nickel and copper on magnetite. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 23943-23951. DOI: <https://doi.org/10.1039/c4ra03149k>.
57. Cano, R.; Yus, M.; Ramón, D. J. Impregnated copper or palladium-copper on magnetite as catalysts for the domino and stepwise Sonogashira-cyclization processes: a straightforward synthesis of benzo[b]furans and indoles. *Tetrahedron.* **2012**, *68* 1393-1400. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tet.2011.12.042>.

58. Kokate, M.; Dapurkar, S.; Garadkar, K.; Gole, A. Magnetite-silica-gold nanocomposite: One-pot single-step synthesis and its application for solvent-free oxidation of benzyl alcohol. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 14214–14223. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b03077>.
59. Shah, M. T.; Balouch, A.; Rajar, K.; Sirajuddin; Brohi I. A.; Umar A. A. Selective heterogeneous catalytic hydrogenation of ketone (C=O) to alcohol (OH) by magnetite nanoparticles following Langmuir-Hinshelwood kinetic approach. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 6480–6489. DOI: <https://doi.org/10.1021/am507778a>.
60. Hu, A.; Yee, G. T.; Lin, W. Magnetically recoverable chiral catalysts immobilized on magnetite nanoparticles for asymmetric hydrogenation of aromatic ketones. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12486–12487. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja053881o>.
61. Hu, A.; Liu, S.; Lin, W. Immobilization of chiral catalysts on magnetite nanoparticles for highly enantioselective asymmetric hydrogenation of aromatic ketones. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 2576–2580. DOI: <https://doi.org/10.1039/c2ra01073a>.
62. Kupersmidt, L.; Weinreb, O.; Amit, T.; Mandel, S.; Bar-Am, O.; Youdim, M. Novel molecular targets of the neuroprotective/neurorescue multimodal iron chelating drug M30 in the mouse brain. *Neuroscience* **2011**, *189*, 345–358. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.neuroscience.2011.03.040>.
63. Movassagh, B.; Takallou, A.; Mobaraki, A. 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. *J. Mol. Catalysis A* **2015**, *401*, 55–65. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.03.002>.
64. Berkessel, A.; Groger, H. Asymmetric organocatalysis—From biomimetic concepts to applications in asymmetric synthesis. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.: Weinheim, Germany, 2005; pp. 1-2.
65. Gruttadauria, M.; Giacalone, F.; Noto, R. Supported proline and proline-derivatives as recyclable organocatalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1666–1688. DOI: <https://doi.org/10.1039/b800704g>.
66. Chouhan, G.; Wang, D.; Alper, H. Magnetic nanoparticle-supported proline as a recyclable and recoverable ligand for the CuI catalyzed arylation of nitrogen nucleophiles. *Chem. Commun.* **2007**, *45*, 4809–4811. DOI: <https://doi.org/10.1039/b711298j>.
67. Mrówczyński, R.; Nan, A.; Liebscher, J. Magnetic nanoparticle-supported organocatalysts: an efficient way of recycling and reuse. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 5927–5952. DOI: <https://doi.org/10.1039/c3ra46984k>.
68. Karaoglu, E.; Baykal, A.; Senel, M.; Sözüer, H.; Toprak, M. S. Synthesis and characterization of piperidine-4-carboxylic acid functionalized Fe₃O₄ nanoparticles as a magnetic catalyst for Knoevenagel reaction. *Mater. Res. Bull.* **2012**, *47*, 2480–2486. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.05.015>.
69. Akceylan, E.; Uyanik, A.; Eymur, S.; Sahin, O.; Yilmaz, M. Calixarene-proline functionalized iron oxide magnetite nanoparticles (Calix-Pro-MN): An efficient recyclable organocatalysts for asymmetric aldol reaction in water. *Appl. Catal. A* **2015**, *499*, 205–212. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.04.018>.
70. Kalhafi-Nezhad, A.; Nourisefat, M.; Panahi, F. L-Cysteine functionalized magnetic nanoparticles (LCMNPs): a novel magnetically separable organocatalyst for one-pot synthesis of 2-amino-4H-chromene-3-carbonitriles in water. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 7772–7779. DOI: <https://doi.org/10.1039/c5ob01030f>.
71. Gawande, M.; Belhindo, A.; Nogueira, I.; Ghumman, C.; Teodoro, O.; Branco, P. A facile synthesis of cysteine-ferrite magnetic nanoparticles for application in multicomponent reactions—a sustainable protocol. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 6144–6149. DOI: <https://doi.org/10.1039/c2ra20955a>.
72. Arundhathi, R.; Damodara, D.; Likhar, P.; Kantam, M.; Saravanan, P.; Magdaleno, T. et al. Fe₃O₄@mesoporous polyaniline: A highly efficient and magnetically separable catalyst for cross-coupling of aryl chlorides and phenols. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 1591–1600. DOI: <https://doi.org/10.1002/adsc.201000977>.
73. Saberi, D.; Cheraghi, S.; Mahdudi, S.; Akbari, F.; Heydari, A. Dehydroascorbic acid (DHAA) capped magnetite nanoparticles as an efficient magnetic organocatalyst for the one-pot synthesis of α -aminonitriles and α -aminophosphonates. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 6403–6406. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2013.09.032>.
74. Isaad, J. Acidic ionic liquid supported on silica-coated magnetite nanoparticles as a green catalyst for one-pot diazotization-halogenation of the aromatic amines. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 49333–49341. DOI: <https://doi.org/10.1039/c4ra05705h>.
75. Xue, X.; Hanna, K.; Abdelmoula, M.; Deng, N. Adsorption and oxidation of PCP on the surface of magnetite: Kinetic experiments and spectroscopic investigations. *Appl. Catal. B* **2009**, *89*, 432–440. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.12.024>.
76. Sun, S. P.; Lemley, A. T. p-nitrophenol degradation by a heterogeneous Fenton-like reaction on nano-magnetite: Process optimization, kinetics, and degradation pathways. *J. Mol. Catal. A* **2011**, *349*, 71–79. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.08.022>.
77. Lee, H. K.; Do, S. H.; Kong, S. H. 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, 2010; p.p. 717-720.
78. Muñoz, M.; de Pedro, Z. M.; Casas, J. A.; Rodríguez, J. J. Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation – A review. *Appl. Catal. B* **2015**, *176-177*, 249–265. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.04.003>.
79. Zhang, J.; Zhuang, J.; Gao, L.; Zhang, Y.; Gu, N.; Feng, J. et al. Decomposing phenol by the hidden talent of ferromagnetic nanoparticles. *Chemosphere* **2008**, *73*, 1524–1528. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.05.050>.
80. He, H.; Zhong, Y.; Liang, X.; Tan, W.; Zhu, J.; Wang, C. Y. Natural Magnetite: an efficient catalyst for the degradation of organic contaminant. *Sci. Rep.* **2015**, *5* (10139), 1–10. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep10139>.
81. Minella, M.; Marchetti, G.; de Laurentiis, E.; Malandrino, M.; Maurino, V.; Minero, C. et al. Photo-Fenton oxidation of phenol with magnetite as iron source. *Appl. Catal. B* **2014**, *154-155*, 102–109. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.02.006>.
82. Pouran, S. R.; Raman, A. A.; Daud, W. M. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. *J. Cleaner Prod.* **2014**, *64*, 24–35. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.09.013>.
83. Reza, K. M.; Kurny, A.; Gulshan, F. Photocatalytic degradation of methylene blue by magnetite + H₂O₂ + UV Process. *Int. J. Environ. Sci. Dev.* **2016**, *7*, 325–329. DOI: <https://doi.org/10.7763/ijesd.2016.v7.793>.

84. Hou, L.; Wang, L.; Royer, S.; Zhang, H. Ultrasound-assisted heterogeneous Fenton-like degradation of tetracycline over a magnetite catalyst. *J. Hazard. Mater.* **2016**, *302*, 458–467. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.09.033>.
85. Cheng, J. P.; Ma, R.; Li, M.; Wu, J. S.; Liu, F.; Zhang, X. B. Anatase nanocrystals coating on silica-coated magnetite: Role of polyacrylic acid treatment and its photocatalytic properties. *Chem. Eng. J.* **2012**, *210*, 80–86. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.059>.
86. Chang, Y. J.; Lin, C. H.; Hwa, M. Y.; Hsieh, Y. H.; Cheng, T. C.; Chang, C. Y. Study on the decomposition of isopropyl alcohol by using microwave/Fe₃O₄ catalytic system. *J. Environ. Eng. Manage.* **2010**, *20*, 63–68.
87. Choi, J. S.; Youn, H. K.; Kwak, B. H.; Wang, Q.; Yang, K. S.; Chung, J. S. Preparation and characterization of TiO₂-masked Fe₃O₄ nanoparticles for enhancing catalytic combustion of 1,2-dichlorobenzene and incineration of polymer wastes. *Appl. Catal. B.* **2009**, *91*, 210–216. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.05.026>.
88. Meshkani, F.; Rezaei, M. Preparation of mesoporous nanocrystalline iron based catalysts for high temperature water gas shift reaction: Effect of preparation factors. *Chem. Eng. J.* **2015**, *260*, 107–116. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.080>.
89. Meshkani, F.; Rezaei, M. A facile method for preparation of iron based catalysts for high temperature water gas shift reaction. *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, *20*, 3297–3302. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.011>.
90. Lei, Y.; Cant, N. W.; Trimm, D. L. Kinetics of the water–gas shift reaction over a rhodiumpromoted iron–chromium oxide catalyst. *Chem. Eng. J.* **2005**, *114*, 81–85. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2005.09.012>.
91. Martos, C.; Dufour, J.; Ruiz, A. Synthesis of Fe₃O₄-based catalysts for the high-temperature water gas shift reaction. *Int. J. Hydrogen Energy.* **2009**, *34*, 4475–4481. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.08.042>.
92. Meshkani, F.; Rezaei, M. Simplified direct pyrolysis method for preparation of nanocrystalline iron based catalysts for H₂ purification via high temperature water gas shift reaction. *Chem. Eng. Res. Des.* **2015**, *95*, 288–297. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.11.006>.
93. Subramanian, V.; Jeong, D. W.; Han, W. B.; Jang, W. J.; Shim, J. O.; Roh, H. S. H₂ production from high temperature shift of the simulated waste derived synthesis gas over magnetite catalysts prepared by citric acid assisted direct synthesis method. *Int. J. Hydrogen Energy.* **2013**, *38*, 8699–8703. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.022>.
94. Topsøe, H.; Boudart, M. Mössbauer spectroscopy of CO shift catalysts promoted with lead. *J. Catal.* **1973**, *31*, 346–359. DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(73\)90304-7](https://doi.org/10.1016/0021-9517(73)90304-7).
95. Rangel, M. C.; Sasaki, R. M.; Galembeck, F. Effect of chromium on magnetite formation. *Catal. Lett.* **1995**, *33*, 237–254. DOI: <https://doi.org/10.1007/bf00814228>.
96. Lendzion-Bielun, Z.; Jedrzejewski, R.; Ekiert, E.; Arabczyk, W. Heterogeneity of ingot of the fused iron catalyst for ammonia synthesis. *Appl. Catal. A.* **2011**, *400*, 48–53. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.04.010>.
97. Yu, X.; Lin, B.; Lin, J.; Wang, R.; Wei, K. A novel fused iron catalyst for ammonia synthesis promoted with rare earth gangue. *J. Rare Earths.* **2008**, *26*, 711–716. DOI: [https://doi.org/10.1016/s1002-0721\(08\)60168-4](https://doi.org/10.1016/s1002-0721(08)60168-4).
98. Liu, H. Ammonia synthesis catalyst 100 years: Practice, enlightenment and challenge. *Chin. J. Catal.* **2014**, *35*, 1619–1640. DOI: [https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(14\)60118-2](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(14)60118-2).
99. Cinti, G.; Frattini, D.; Jannelli, E.; Desideri, U.; Bidini, G. Coupling solid oxide electrolyser (SOE) and ammonia production plant. *Appl. Energy.* **2017**, *192*, 466–476. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.09.026>.
100. Giddey, S.; Badwal, S.P.S.; Kulkarni, A. Review of electrochemical ammonia production technologies and materials. *Int. J. Hydrogen Energy.* **2013**, *38*, 14576–14594. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.09.054>.
101. Liu, H.; Li, X. Precursor of iron catalyst for ammonia synthesis: Fe₃O₄, Fe_{1-x}O, Fe₂O₃ or their mixture? *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000**, *130*, 2207–2212. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(00\)80796-x](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(00)80796-x).
102. Zheng, Y. F.; Liu, H. Z.; Liu, Z. J.; Li, X. N. In situ X-ray diffraction study of reduction processes of Fe₃O₄- and Fe_{1-x}O based ammonia-synthesis catalysts. *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 2385–2391. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.06.030>.
103. Prozorov, T. Magnetic microbes: Bacterial magnetite biomineralization. *Semin. Cell Dev. Biol.* **2015**, *46*, 36–43. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.semcdb.2015.09.003>.
104. Long, J.; Yu, X.; Xu, E.; Wu, Z.; Xu, X.; Jin, Z. et al. In situ synthesis of new magnetite chitosan/carrageenan nanocomposites by electrostatic interactions for protein delivery applications. *Carbohydr. Polym.* **2015**, *131*, 98–107. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.05.058>.
105. Sivakumar, B.; Aswathy, R.; Nagaoka, Y.; Suzuki, M.; Fukuda, T.; Yoshida, Y. et al. Multifunctional carboxymethyl cellulose-based magnetic nanovector as a theragnostic system for folate receptor targeted chemotherapy, imaging, and hyperthermia against cancer. *Langmuir.* **2013**, *29*, 3453–3466. DOI: <https://doi.org/10.1021/la305048m>.
106. Ivashchenko, O.; Lewandowski, M.; Peplińska, B.; Jarek, M.; Nowaczyk, G.; Wiesner, M. et al. Synthesis and characterization of magnetite/silver/antibiotic nanocomposites for targeted antimicrobial therapy. *Mater. Sci. Eng. C.* **2015**, *55*, 343–359. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.05.023>.
107. German, S.; Navolokin, N.; Kuznetsova, N.; Zuev, V.; Inozemtseva, O.; Anis, A. et al. Liposomes loaded with hydrophilic magnetite nanoparticles: Preparation and application as contrast agents for magnetic resonance imaging. *Colloids and Surf. B.* **2015**, *135*, 109–115. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2015.07.042>.
108. Petcharoen, K.; Sirivat, A. Magneto-electro-responsive material based on magnetite nanoparticles/polyurethane composites. *Mater. Sci. Eng. C.* **2016**, *61*: 312–323. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.12.014>.
109. Jiang, F.; Zhang, Y.; Wang, Z. Combination of magnetic and enhanced mechanical properties for copolymer-grafted magnetite Composite thermoplastic elastomers. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2015**, *7*, 10563–10575. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b02208>.
110. Jiang, F.; Wang, Z.; Qiao, Y.; Wang, Z.; Tang, C. A novel architecture toward thirdgeneration thermoplastic elastomers by a grafting strategy. *Macromolecules.* **2013**, *46*, 4772–4780. DOI: <https://doi.org/10.1021/ma4007472>.
111. Suanon, F.; Sun, Q.; Mama, D.; Li, J.; Dimon, B.; Yu, C. Effect of nanoscale zero-valent iron and magnetite (Fe₃O₄) on the fate of metals during anaerobic digestion of sludge. *Water Res.* **2016**, *88*, 897–903. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.014>.

112. Hozhabr, S.; Entezari, M.; Chamsaz, M. Modification of mesoporous silica magnetite nanoparticles by 3-aminopropyltriethoxysilane for the removal of Cr (VI) from aqueous solution. *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *218*, 101-111. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.07.008>.
113. Galvis, J. Análisis de la génesis mineral en Colombia. *Rev. Acad. Colomb. Cienc. Exactas, Fís. Nat.* **1990**, *17*, 753-777.
114. Ulloa-Melo, C. Minerales de Hierro. Recursos Minerales de Colombia, Tomo I, 2ª ed. Villegas-Betancourt A., Ed.; Ingeominas: Bogotá, Colombia, 1987; pp. 220-249.
115. Manosalva, S. R.; Naranjo, W. E. Caracterización metalográfica de las manifestaciones de mineral de hierro, Paipa (Boyacá, Colombia). *Boletín de Ciencias de la Tierra.* **2007**, *20*, 89-99.
116. Mutis, V. Catálogo de los yacimientos, prospectos y manifestaciones minerales de Colombia. Ingeominas: Bogotá, Colombia, 1983; pp. 186-196.
117. Forero, A.; Díaz, S. Beneficio de una magnetita para producción de pelets utilizados en procesos de reducción directa. *Scientia et Technica.* **2007**, *36*, 793-796.
118. Vargas, J.; Castañeda, E.; Forero, A.; Díaz, S. Obtención de hierro a partir de arenas negras del Atlántico colombiano desembocadura Río Magdalena. *Revista de la Facultad de Ingeniería.* **2011**, *26*, 19-26.
119. Ardila, M.; Triviño, P.; Torres, E.; Molina, C. Desarrollo de materiales, procesos y equipos magnetorreológicos para beneficio de minerales. Segundo Congreso Internacional sobre Tecnologías Avanzadas de Mecatrónica, Diseño y Manufactura - AMDM. Ediciones Universidad Central: Bogotá, Colombia, 2014; p.p. 1-6.
120. Triviño, M.; Ardila, M.; Torres, E. A. Implementación de fluidos magnetorreológicos para beneficio de minerales. *Prospectiva.* **2010**, *8*, 77-86.

Article citation:

Noval, V. E.; Ochoa-Puentes, C.; Carriazo, J. G. Magnetita (Fe₃O₄): Una estructura inorgánica con múltiples aplicaciones en catálisis heterogénea *Rev. Colomb. Quim.* **2017**, *46* (1), 42-59. DOI: <http://dx.doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v1n1.62831>.