

UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

**Valorización de efluentes de decapado del galvanizado en caliente para el desarrollo de fotocatalizadores de óxidos de zinc y hierro con aplicaciones potenciales en la degradación de colorantes.**

Autor

**Alejandro Ramírez Marín**

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Área curricular de materiales y nanotecnología

Medellín, Colombia

2023

# **Valorización de efluentes de decapado del galvanizado en caliente para el desarrollo de fotocatalizadores de óxidos de zinc y hierro con aplicaciones potenciales en la degradación de colorantes.**

Autor

**Alejandro Ramírez Marín**

Ingeniero en Nanotecnología

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de

**Magister en ingeniería - Materiales y procesos**

Directora:

D. Sc. Luz Marina Ocampo Carmona

Ingeniera Química, M.Sc. y D.Sc. en Ingeniería Metalúrgica y de Materiales

Co-Directora:

Dra. Alba Nelly Ardila Arias

M.Sc. en Ciencias Químicas, Doctora en Ciencias Ingeniería Química

Línea de Investigación: Valorización de residuos y Tratamiento de efluentes

Grupo de Investigación: Ciencia y Tecnología de Materiales

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Área curricular de materiales y nanotecnología

Medellín, Colombia

2023

*“Tenemos que ir más allá de nuestra propia existencia. No podemos pensar como individuos, sino como especie.”*

*MICHAEL CAINE - Profesor Brand – INTERSTELLAR*

## **Dedicatoria**

A mi familia, Madre **Gladis Piedad Marín**, Padre **Hernando de Jesús Ramirez** y Hermanos **David Andrés Ramirez Marín** e **Isaac Ramirez Marín**, por su amor, acompañamiento y ejemplo de vida para todos mis procesos académicos y personales. Esto es por Ustedes.

## Declaración de obra original

Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.

Alejandro Ramirez M.

Fecha 11/01/2023

## **Agradecimientos:**

Agradecimientos a la Universidad Nacional de Colombia por su apoyo financiero en el proyecto "Valorización ambiental, social y económica de las corrientes residuales del proceso de galvanizado en caliente" con código Hermes 47275 de la Convocatoria Nacional Para El Fomento De Alianzas Interdisciplinarias Que Articulen Investigación, Creación, Extensión Y Formación En La Universidad Nacional De Colombia 2019-2021.

Profundo agradecimiento a la profesora **D. Sc. Luz Marina Ocampo** de la Universidad Nacional de Colombia y a la profesora **Dra. Alba Nelly Ardila** del Politécnico Colombiano Jaime Isaza Cadavid, las cuales realizaron un gran acompañamiento académico y personal durante toda la elaboración de este trabajo. También se agradece al estudiante de Tecnología en Química industrial y de laboratorio **David Alexander Ortiz** del Politécnico Jaime Isaza Cadavid por su compromiso y apoyo en el trabajo de laboratorio para la caracterización fotocatalítica de los materiales obtenidos.

A mis amigos de la vida por sus consejos y acompañamiento durante todo el trabajo realizado.

## **RESUMEN:**

Valorización de efluentes de decapado del galvanizado en caliente para el desarrollo de fotocatalizadores de óxidos de zinc y hierro con aplicaciones potenciales en la degradación de colorantes.

Los efluentes de decapado de la industria de galvanizado por inmersión en caliente son altamente peligrosos y de difícil tratamiento debido a la concentración de ácido clorhídrico alrededor de 10% y contenido de metales pesados disueltos de Fe (~140g/L) y de Zn (~160g/L). Mediante a la técnica de coprecipitación química estos efluentes pueden ser aprovechados para la síntesis de partículas. En este trabajo investigativo se logra la obtención de partículas de óxido de hierro-zinc a partir de efluentes decapado oxidado de la industria de galvanizado en caliente; la oxidación del efluente se realiza con  $\text{KMnO}_4$  0,5 M o  $\text{H}_2\text{O}_2$  13%, posteriormente se utiliza  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  como agente precipitante a 1 M, 1,5 M y 2 M. Los precipitados se calcinaron bajo atmósfera de aire, y se obtuvieron principalmente micro y nanopartículas de los óxidos de ferrita de zinc y óxido de zinc en proporciones similares que varían en un rango entre 30 y 40% p/p para cada uno de los compuestos metálicos presentes. Se encontró, que el Band-Gap obtenido en todas las síntesis fue alrededor de 1.2-1.4 eV, dichos valores están por debajo del rango reportado (1.9 eV) en la literatura para este tipo materiales, siendo de gran interés para aplicaciones fotocatalíticas; por último, se evalúa su capacidad como fotocatalizador para la degradación de colorantes, obtenido un porcentaje de remoción del color en la solución mayor al 92% en el 91,6% de las muestras sintetizadas en presencia de un sistema de radiación UV-vis.

### **Palabras claves:**

Valorización de efluentes, decapado, galvanizado en caliente, nanopartículas, ferrita de zinc, óxido de zinc, óxido de hierro, fotocatalisis y degradación de colorantes.

## **Abstract**

Valorization of pickling effluents from hot-dip galvanizing for the development of zinc and iron oxide photocatalysts with potential applications in the degradation of dyes

Pickling effluents from the hot-dip galvanizing industry are highly dangerous and difficult to treat due to the concentration of hydrochloric acid around 10% and the content of dissolved heavy metals of Fe (~140g/L) and Zn. (~160g/L). Through a chemical coprecipitation technique, these effluents can be used for the synthesis of particles. In this investigative work, we are able to obtain iron-zinc oxide particles from oxidized pickling effluents from the hot-dip galvanizing industry; different materials were synthesized by coprecipitation using 0.5 M  $\text{KMnO}_4$  or 13%  $\text{H}_2\text{O}_2$  as oxidizing agents of the pickling solution and different concentrations of  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  as precipitating agent (1 M, 1.5 M and 2 M). The precipitates were calcined under an air atmosphere, and mainly micro and nanoparticles of zinc ferrite oxides and zinc oxide were acquired in similar proportions that vary in a range between 30 and 40% w/w for each of the metal compounds. It was found that the band Gap obtained in all the syntheses was around 1.2-1.4 eV, these values are below the reported range (1.9 eV) in the literature for this type of materials, being of great interest for photocatalytic applications; they are evaluated as a photocatalyst for the degradation of dyes, obtaining a color removal percentage in the solution greater than 92% in 91.6% of the synthesized samples in the presence of a UV-vis radiation system.

### **Keywords:**

Effluent valorization, pickling, hot-dip galvanizing, nanoparticles, zinc ferrite, zinc oxide, iron oxide, photocatalysis and dye degradation.



## CONTENIDO

<b>RESUMEN .....</b>	<b>7</b>
<b>INTRODUCCION .....</b>	<b>11</b>
<b>Capítulo 1 .....</b>	<b>13</b>
<b>1.1 Planteamiento del problema y oportunidad.....</b>	<b>13</b>
<b>1.2 Justificación de la investigación.....</b>	<b>15</b>
<b>1.3 Hipótesis.....</b>	<b>17</b>
<b>1.4 Objetivos.....</b>	<b>17</b>
<b>1.4.1 General.....</b>	<b>17</b>
<b>1.4.2 Específicos.....</b>	<b>17</b>
<b>Capítulo 2 : MARCO TEORICO .....</b>	<b>19</b>
<b>2.1 Industria de galvanizado en caliente.....</b>	<b>19</b>
<b>2.2 Tratamientos generales de efluentes y residuos sólidos.....</b>	<b>20</b>
<b>Capítulo 3 : ANTECEDENTES.....</b>	<b>24</b>
<b>3.1 Coprecipitación química.....</b>	<b>24</b>
<b>3.2 Fotocatálisis con materiales bimetálicos.....</b>	<b>25</b>
<b>3.3 Estudios sobre síntesis de óxidos de hierro zinc a partir de efluentes de decapado.....</b>	<b>28</b>
<b>Capítulo 4 : METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>29</b>
<b>4.1 Análisis efluente de decapado de la industria de galvanizado en caliente.....</b>	<b>29</b>
<b>4.2 Síntesis de óxidos de hierro-zinc.....</b>	<b>29</b>
<b>4.3 Evaluación de actividad fotocatalítica.....</b>	<b>32</b>
<b>CAPITULO 5. ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....</b>	<b>34</b>
<b>5.1 Análisis de efluente de decapado.....</b>	<b>34</b>
<b>5.2 Análisis termogravimétrico y análisis termodiferencial.....</b>	<b>34</b>
<b>5.3 Caracterizaciones fisicoquímicas de los materiales.....</b>	<b>35</b>
<b>5.4 Estructura cristalina determinada por difracción de rayos X.....</b>	<b>37</b>
<b>5.5 Análisis con microscopia electrónica de barrido.....</b>	<b>39</b>
<b>5.6 Evaluación fotocatalítica.....</b>	<b>42</b>
<b>Capítulo 5 CAPITULO 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....</b>	<b>45</b>
<b>6.1 Conclusiones.....</b>	<b>45</b>
<b>6.2 Recomendaciones para trabajos posteriores.....</b>	<b>45</b>
<b>6.3 Logros obtenidos con este proyecto.....</b>	<b>46</b>
<b>6.4 Bibliografía.....</b>	<b>47</b>

## Lista de figuras.

<i>Figura 1-1: Publicaciones sobre aplicaciones óxidos de hierro zinc en los últimos 10 años. [Scopus] .</i>	<i>16</i>
<i>Figura 1-2: Análisis bibliométrico de palabras claves de documentos extraídos de Scopus sobre aplicaciones óxidos de hierro y zinc. ....</i>	<i>16</i>
<i>Figura 2-1: Esquema proceso de galvanizado [23] .....</i>	<i>19</i>
<i>Figura 2-2: Tratamientos de baños de decapado agotados. Elaboración propia. ....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 3-1: Diagrama del proceso de síntesis del de material particulado por coprecipitación. Elaboración propia.....</i>	<i>24</i>
<i>Figura 3-2: Métodos de síntesis de ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> como Fotocatalizadores con diferentes características. Adaptado [7]. ....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 3-3: El diagrama esquemático del proceso de degradación de la fotocatalisis que representa la generación de huecos, electrones y la recombinación de carga. Elaboración propia.....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 3-4: Colorantes comúnmente implementados en la industria textil. ....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 4-1: Diagrama de flujo del proceso.....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 4-2: (a) DTA oxalato de hierro zinc, (b) TGA y DTG de oxalato de hierro zinc.....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 4-3: Patrones DRX para los materiales sintetizados. ....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 4-4: Oxalato de Hierro– Zinc (a) y ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / ZnO luego de calcinación (b).....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 4-5: Micrografías SEM a de ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / ZnO calcinadas a 450 y 600 °C, sintetizados a partir de solución de decapado oxidada con KMnO<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> .....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 4-6: EDS para oxidos de ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZnO .....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 4-7: Remoción de colorante.....</i>	<i>43</i>

## Lista de Tablas.

<i>Tabla 2-1: Concentraciones de efluentes de decapado. Adatado [3] .....</i>	<i>21</i>
<i>Tabla 4-1: Condiciones iniciales de la solución de decapado para las síntesis. ....</i>	<i>30</i>
<i>Tabla 4-2: Condiciones para la síntesis por coprecipitación. ....</i>	<i>31</i>
<i>Tabla 4-3: Características del efluente de decapado industrial. ....</i>	<i>34</i>
<i>Tabla 4-4: Caracterización fisicoquímica de las partículas de Fe-Zn.....</i>	<i>36</i>
<i>Tabla 4-5: Diámetro promedio del cristal obtenido con la ecuación de Scherrer. ....</i>	<i>38</i>
<i>Tabla 4-6: Tabla comparativa de trabajos previos sobre ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / ZnO como fotocatalizador para la degradación de colorantes. ....</i>	<i>44</i>

## Lista de Ecuaciones.

<i>Ecuación 2-1: Posibles reacciones químicas entre la capa superficial de acero y la solución decapante. ....</i>	<i>21</i>
<i>Ecuación 4-1: Ecuación de Debye-Scherrer .....</i>	<i>32</i>
<i>Ecuación 4-2: Porcentaje de remoción del color .....</i>	<i>33</i>

## **INTRODUCCION**

La industria de galvanizado por inmersión en caliente se desempeña en Colombia aproximadamente desde 1970 y de acuerdo con los datos de la Asociación Latinoamericana de zinc en Latinoamérica existen aproximadamente 160 plantas de galvanizado de las cuales 33 se encuentran en Colombia [1][2]. El proceso de galvanizado por inmersión en caliente busca generar un recubrimiento de zinc en estructuras metálicas de acero, el material estructural por excelencia en el mundo, debido a que el acero tiende a corroerse debe tener una capa protectora con el fin de garantizar una vida útil prolongada [1]. Este proceso contiene diferentes etapas que se pueden clasificar en dos grupos, preparación de la superficie de la pieza y galvanizado. La preparación de la superficie consiste en tres etapas: desengrase, decapado y fluxado; posteriormente inicia el proceso para generar recubrimiento zinc a partir de la inmersión de la pieza en un baño de zinc fundido, y por último, se inspecciona la pieza galvanizada [1].

Este proceso contribuye gran medida a la generación de residuos complejos de tratar y reintegrar a la cadena productiva. En cada una de las etapas se generan diferentes residuos entre sólidos y efluentes, siendo los efluentes de las etapas de la preparación de la superficie los más complejos a tratar, especialmente los del decapado, en el cual se producen soluciones ácidas concentradas con sales metálicas, metales en solución y algunos residuos sólidos precipitados, que frente a diversos tratamientos pueden convertirse en residuos aprovechables [3]. Entre los cuales sobresalen: la precipitación de estas sales y metales e incorporación en cementos o ladrillos como material de relleno [4], o la síntesis controlada de materiales a base de hierro y zinc, como óxidos, hidróxidos y oxalatos para lograr materiales con mayor valor agregado para diferentes aplicaciones en el campo de catalizadores, protectores solares, cosméticos, tratamiento de aguas residuales, agricultura, sensores, generación de biodiesel, entre otros [6][7][8][9].

Principalmente los óxidos de hierro y zinc han sido obtenidos por vías químicas logrando micropartículas o nanopartículas según el caso con diferentes características[10]. Estos óxidos bimetálicos de baja distribución de tamaño de partícula han sido de gran interés en el campo de la fotocatalisis para el tratamiento de aguas, debido a su gran área superficial disponible, baja brecha de energía y sus características fotoquímicas en presencia de luz UV y visible, permitiendo degradar contaminantes orgánicos como colorantes, compuestos aromáticos, fenoles, tetraciclina, rodamina entre otros, siendo compuestos altamente tóxicos para ecosistemas fluviales y marítimos [11][12].

La principal problemática en términos de tratamientos de aguas para la industria textil, industria posicionada en Colombia, son las aguas coloreadas, ya que estas pueden afectar drásticamente el medio ambiente y la salud humana. Los colorantes

se dividen en varias categorías según su origen, estructura y aplicación como colorantes sintéticos, colorantes directos, reactivos, mordientes, ácidos, básicos, dispersos y sulfurados, la mayoría de los colorantes requieren de un agente externo para ser degradado. [13]

Debido a lo anterior, en el presente trabajo se propone una alternativa de valorización de efluentes de la etapa de decapado del proceso de galvanizado en caliente, con el fin de obtener materiales particulados de valor agregado, para ser evaluados en aplicaciones fotocatalíticas para la degradación de colorantes, ya que presentan una respuesta fotoactiva para la degradación de compuestos orgánicos [5][12][14].

## **Capítulo 1**

### **1.1 Planteamiento del problema y oportunidad.**

El uso desmedido de recursos naturales para el desarrollo de productos enmarcados en un sistema económico lineal y extractivo, genera una gran cantidad de residuos, afectando considerablemente el ecosistema. Como alternativa a esta problemática se ha creado un esquema económico más sostenible denominado Economía Circular, el cual consiste en reintegrar a la cadena productiva residuos de posconsumo o residuos industriales previamente tratados, con el fin de cerrar el ciclo. Actualmente, este esquema económico ideal y sostenible, se ha implementado en algunos sectores industriales y procesos específicos, pero aún existen grandes retos en términos de aprovechamientos residuos considerados como tóxicos [15].

Según datos del Departamento Administrativo Nacional de Estadística (DANE), en Colombia se produjeron 24.85 millones de toneladas de residuos en el año 2018, de los cuales 86% corresponden a residuos sólidos, de estos, el 48% fueron aprovechables (10.26 millones de toneladas) y solo se reciclaron o reutilizaron el 11% de estos [16]. Este dato da a conocer la gran brecha frente al manejo de residuos aprovechables en Colombia.

Una de las industrias que contribuye al valor de residuos aprovechables no reciclados es la industria de galvanizado en caliente, la cual produce una cantidad notable de residuos de alta complejidad. En la unión europea se producen aproximadamente 300.000 m<sup>3</sup>/año de soluciones residuales y 150.000 t/año de lodos provenientes de la industria de galvanizado [17][18][19]; equivalente a pérdidas anuales de ácidos y metales, y costos en tratamientos de baños gastados por 121.6 millones de euros para la industria de la unión europea [20]. A nivel mundial, entre países desarrollados y subdesarrollados se producen alrededor de 1'000.000 t/año de este tipo de residuos [21], lo que constituye una gran reto en términos de tratamiento de residuos peligrosos para cumplir con los requisitos ambientales.

La industria del galvanizado en caliente es considerada una de las industrias más contaminantes, ya que sus residuos son clasificados como residuos peligrosos en Colombia por el decreto 4741 del 2005, listado como A1050, debido a que genera gran cantidad de residuos sólidos o efluentes altamente tóxicos [22][23][24], los cuales provienen principalmente de las etapas de la preparación de la superficie metálica, que contempla tres subetapas: desengrase alcalino o ácido con tensoactivos; decapado ácido para eliminar la cascarilla de óxido de hierro superficial en el acero o en su defecto para piezas con zinc superficial que se encuentren mal galvanizadas y que se desea renovar su galvanizado, en ocasiones se utiliza otro baño con concentración similar denominado desgalvanizado, aunque algunas empresas utilizan el mismo baño de decapado; por último, solución de fluxado en el cual se prepara la superficie para facilitar la aleación del hierro y zinc (Fe-Zn). Entre cada uno

de estos baños se realiza un enjuague de la pieza con agua para evitar el arrastre y contaminación de las soluciones presentes, con el fin de prolongar la vida útil de los baños [23].

El fin de la vida útil de un baño decapante es cuando se sobrepasa el punto de saturación de Fe ( $\sim 150$  g/L), o de Zn (160-200 g/L) para baños de desgalvanizado, y se le denomina “baño decapante gastado”[3]. Los residuos de la etapa decapante están compuestos comúnmente por ácido clorhídrico (HCl) alrededor del 8-10%, presencia de sales como cloruro de hierro ( $\text{FeCl}_2$ ) y cloruro de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ) [23], iones metálicos de  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  [25] y en pocas cantidades  $\text{Fe}^{+3}$  [5]. Además, también se presenta un precipitado de diferentes concentraciones de trazas de metales como Fe, Zn y en pocas cantidades de Cr, Co, Ni, Al, etc., denominado “lodos de decapado”. [26]. Este es un residuo típico producido en gran volumen y es clasificado como residuo peligroso por sus altas concentraciones de ácidos y metales pesados. Casi el 94% de los impactos ambientales de esta industria proviene del tratamiento de efluentes ácidos de la etapa de decapado. [27]

Como se evidencia, el residuo de la etapa de decapado se encuentra cargado de varios componentes altamente tóxicos y complejos de tratar. La disposición de este residuo en vertederos no es una alternativa amigable con el medio ambiente, ya que la liberación de iones de metales pesados y ácidos, puede causar el deterioro de los ecosistemas, afectando la calidad del suelo y contaminando los cultivos, que posteriormente pueden ser una amenaza para la salud pública [3]. El tratamiento de este residuo en específico representa un gran reto debido a su composición, a su vez es potencialmente aprovechable a partir de varios métodos químicos, siendo de gran interés debido a sus concentraciones de metales en solución, útiles para sintetizar materiales como óxidos de hierro - zinc particulados. [12]

Los compuestos de hierro - zinc, actualmente son demandados por el área de catálisis y fotocatalisis, comúnmente estos compuestos son sintetizados a partir de reactivos analíticos de alto costo y baja disponibilidad inmediata. Para disminuir el costo de producción de compuestos como la ferrita de zinc, las aguas residuales industriales ricas en metales como los efluentes residuales de decapado, se han convertido en una de las principales fuentes para la síntesis de materiales de este tipo [28], controlando la relación de concentración de iones metálicos y características del proceso de síntesis como tiempos de proceso, agentes precipitantes, temperatura de calcinación, entre otros; permitiendo obtener, en varios estudios, ferrita de zinc con las mismas características que las sintetizadas a partir de compuestos analíticos [12]. Sin embargo, pocos estudios han aplicado estos materiales sintetizados a partir de efluentes en fotocatalisis, a pesar de que se han venido estudiando y aplicando con éxito ferritas de zinc en fotocatalisis.

Por otro lado, la ferrita de zinc en diversos estudios ha demostrado la capacidad de tratar aguas contaminadas mediante fotocatalisis, principalmente en la degradación de aguas coloreadas [7][12][29]. Los efluentes coloreados principalmente provienen de la industria textil, anualmente se producen unas  $7 \times 10^7$  toneladas de colorantes

sintéticos en todo el mundo, alrededor de 10.000 toneladas colorantes son utilizados por las industrias textiles [13], y especialmente en Colombia el 14,8% de la actividad económica de industrias manufactureras equivalen a la fabricación de productos textiles [30], siendo de gran influencia en ámbito local. La industria manufacturera colombiana produce alrededor de 750.000 m<sup>2</sup> de productos textiles cada año [31].

## 1.2 Justificación de la investigación.

Actualmente existen diferentes técnicas para tratar los residuos de la etapa de decapado. Comúnmente se neutralizan las soluciones ácidas, gastando una cantidad significativa de reactivos químicos y generando un precipitado denominado “lodos” como subproducto, compuesto por metales pesados en forma de hidróxidos y sales contaminantes. Posteriormente se realizan diferentes técnicas para inmovilizar los lodos, incorporarlos como agente de relleno en matrices cerámicas, como ladrillos, aluminosilicatos, cementos, entre otros. A pesar de la gran demanda de reactivos, estas técnicas son altamente aceptadas debido a que logran tratar en su totalidad los residuos producidos de manera segura [4][19]. Sin embargo, en la mayoría de estos casos no se obtiene ningún valor agregado brindado por el residuo, solo se logra la estabilización de éste.

Una alternativa frente al manejo de residuos de la etapa de decapado, por la cual se obtienen materiales de valor agregado, es partir de la solución filtrada sin neutralizar de un baño de decapado gastado industrial, y realizar técnicas de síntesis química como coprecipitación o precipitación selectiva, con las cuales es viable obtener microestructuras y nanoestructuras de óxidos metálicos de Zn y Fe [5][32][33].

Estos óxidos metálicos tienen diversas aplicaciones en la actualidad, como en textiles con propiedades antimicrobianas [34], catalizadores para producción de combustibles a base de hidrógeno [35], fotocatalizadores para la degradación de colorantes [36][37], aplicaciones médicas y biológicas [38][39], fertilizantes en la agroindustria [40], entre otros. Al realizar un análisis bibliométrico con documentos publicados en la base datos Scopus sobre aplicaciones de óxidos de hierro zinc, se evidencia que en los últimos 10 años (2011-2021) se han publicado 1.556 documentos sobre este tema. Desde el año 2016 han aumentado drásticamente las publicaciones de este tipo (Figura 1-1). Posteriormente, exportando los resultados de Scopus como CSV-Excel y con ayuda de programa VOSviewer, se procede realiza un análisis bibliométrico sobre de las palabras claves mencionadas en los documentos, seleccionando las más mencionadas y estableciendo un nivel de ocurrencia o aparición de mínimo en 50 documentos de los 1.556 documentos arrojados por Scopus; en este análisis se observa la relación y ocurrencia entre los términos más mencionados en los artículos (Figura 1-2).

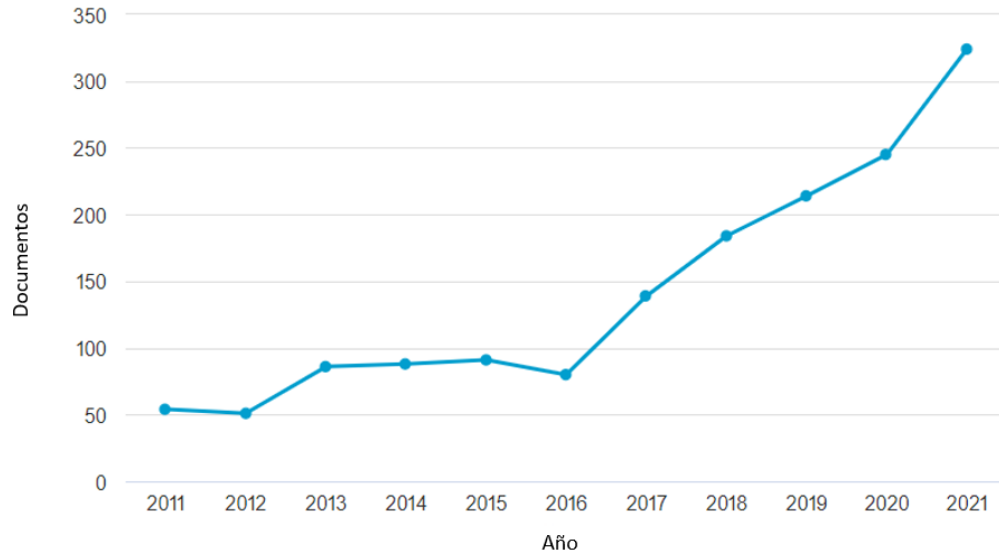


Figura 1-1: Publicaciones sobre aplicaciones óxidos de hierro zinc en los últimos 10 años. [Scopus]

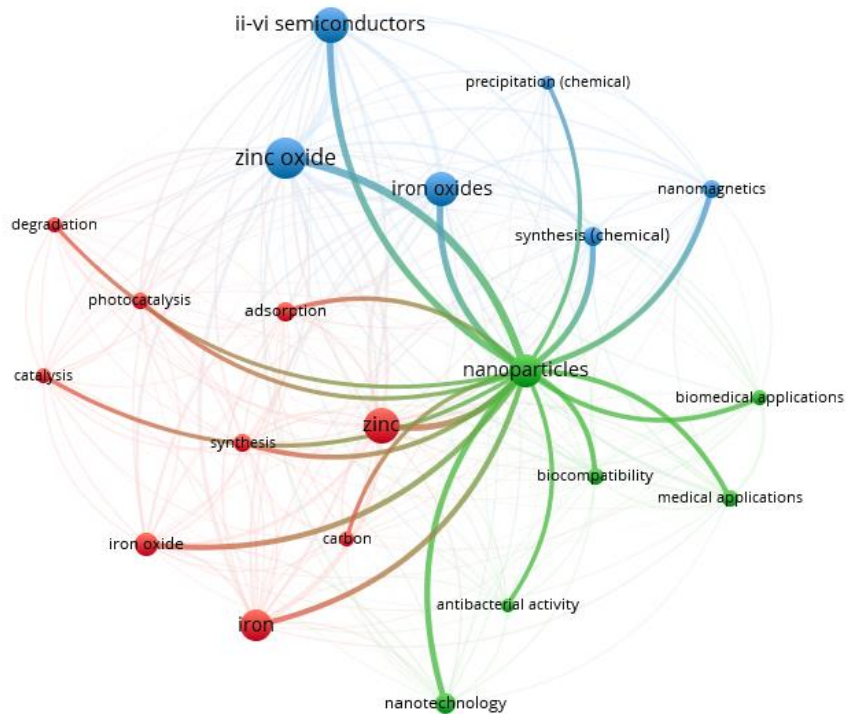


Figura 1-2: Análisis bibliométrico de palabras claves de documentos extraídos de Scopus sobre aplicaciones óxidos de hierro y zinc.

Según el análisis bibliométrico la mayoría de los artículos mencionados hablan de nanopartículas de óxidos de hierro y zinc, las cuales son sintetizadas mediante métodos de precipitación química y utilizadas principalmente por característica de



semiconductor, en estudios para aplicaciones médicas y catalíticas. Entre las aplicaciones catalíticas se destaca la fotocatálisis y los absorbentes para la degradación de compuestos.

Como se mencionó anteriormente la mayoría de óxidos de hierro-zinc son sintetizados a partir de reactivos analíticos de alto costo y debido a la oportunidad de valorización que presentan los efluentes de decapado para la síntesis de óxidos de hierro-zinc y las características fotocatalíticas de éstos, en el presente trabajo se tiene como objetivo desarrollar materiales fotoactivos de óxidos metálicos, potencialmente aplicables a la degradación de colorantes para el tratamiento de aguas coloreadas; utilizando como materia prima efluentes de decapado gastados con el fin producir un material de valor agregado con propiedades fotocatalíticas, como una propuesta para cerrar el ciclo de este tipo de desechos. Los colorantes principalmente están compuestos por moléculas muy estables a base de anillos bencénicos, en muchas ocasiones requieren de un agente externo para ser degradado, además aguas coloreadas pueden llegar a ser cancerígenos para el ser humano. [29]

### **1.3 Hipótesis.**

Es posible valorizar metales presentes en efluentes de la etapa de decapado de la industria del galvanizado por inmersión en caliente a partir de métodos químicos de coprecipitación, obteniendo óxidos de hierro y zinc con potenciales aplicaciones fotocatalíticas para la degradación de colorantes.

### **1.4 Objetivos.**

#### **1.4.1 General.**

Valorizar efluentes de la etapa de decapado de la industria del galvanizado por inmersión en caliente a partir de métodos de coprecipitación con el fin de obtener óxidos de zinc y hierro como precursores para el desarrollo de materiales fotocatalíticamente activos usados para degradar colorantes.

#### **1.4.2 Específicos.**

- Identificar las características fisicoquímicas de los efluentes de la etapa de decapado de la industria de galvanizado por inmersión en caliente.
- Precisar las condiciones óptimas de operación para la obtención de precursores a base de óxidos Zn y Fe a partir de los efluentes de la etapa de

decapado de la industria de galvanizado por inmersión en caliente para su aplicación en la degradación de colorantes.

- Conocer las características fisicoquímicas de los materiales sintetizados base de Zn y Fe obtenidos a partir de los efluentes de la etapa de decapado de la industria de galvanizado por inmersión en caliente.
- Evaluar el potencial fotocatalítico de óxidos de zinc y hierro para la degradación de colorantes.

## Capítulo 2 : MARCO TEORICO

### 2.1 Industria de galvanizado en caliente.

El proceso de la industria de galvanizado por inmersión en caliente contiene varias etapas, las cuales son: desengrase, enjuague, decapado y en algunos casos desgalvanizado, enjuague, fluxado, secado, galvanizado, enfriado e inspección de calidad. A continuación, en la Figura 2-1 se puede evidenciar un esquema y posteriormente una explicación de cada una de las diferentes etapas del proceso de galvanizado en caliente. [23]

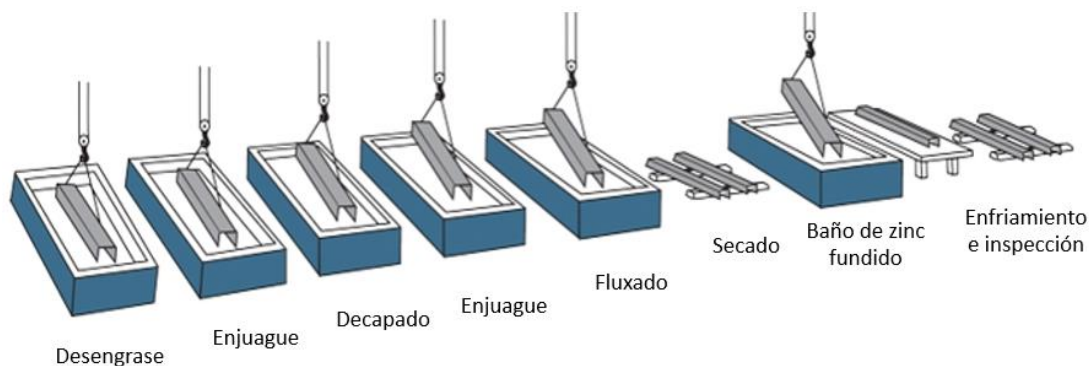


Figura 2-1: Esquema proceso de galvanizado [23]

- **Desengrase:** Es la etapa inicial donde se sumergen las piezas a galvanizar en un baño comúnmente alcalino de hidróxido de sodio (NaOH al 8-10%) o de hidróxido de potasio (KOH al 2%) con presencia de tensoactivos, con el fin de remover contaminantes orgánicos como aceites, grasas y tierra presentes en la superficie metálica, en algunas plantas industriales esta etapa se realiza a temperaturas aproximadamente 50 °C para mejorar dicha remoción [3][41][42].
- **Enjuague:** Es muy importante realizar un lavado o enjuague de las piezas intermedio a las etapas de desengrase, decapado y fluxado, con el fin de evitar una contaminación cruzada a causa del baño anterior, y así prolongar la vida útil de los baños manteniendo su concentración [3].
- **Decapado:** Consiste en sumergir las piezas de acero en un baño ácido con el fin de eliminar la cascarilla de óxidos superficiales sin llegar a atacar la matriz de acero, evitando el sobredecapado a partir de inhibidores de corrosión. Generalmente se utiliza ácido clorhídrico (HCl al 16-18%) o en algunas industrias se maneja ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 10-14%), con una temperatura de trabajo entre 60-80°C. Las piezas mal galvanizadas o con cuyo recubrimiento de zinc requiere ser renovado, en muchas industrias se utiliza

otro baño decapante de condiciones similares denominado desgalvanizado [3], no es recomendable utilizar el mismo baño debido a que implica la combinación de metales de Fe y Zn en un baño decapante, lo cual hace que el tratamiento de estos sea más complejo, con residuos significativos de los dos metales en la misma solución, dificultando la separación de los metales para su aprovechamiento, sin embargo en algunas industrias se implementa el mismo baño para este proceso al ser más económico. El baño decapante se considera gastado o agotado luego de que se alcance el límite de solubilidad de Fe (~150 g/L) o de Zn (160-200 g/L) para baños de desgalvanizado. [1][3].

- **Fluxado:** Conocido también como mordentado, consiste en eliminar las últimas impurezas y mantener limpia la superficie hasta que la pieza se sumerja en el baño de zinc, además funcionalizar la superficie de acero para obtener una mejor interacción y aleación entre el Zn y el Fe. El baño de fluxado contiene 40% en peso de cianuro de amonio ( $\text{CH}_4\text{N}_2$ ) y 60% de cloruro de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ), con un total de sales cerca de 400 g/L y un pH alrededor de 4. [3].
- **Secado:** Las piezas se someten a un tiempo de secado para evitar de que ingresen húmedas a la etapa de galvanizado evitando las salpicaduras del zinc fundido e imperfectos superficiales. [1]
- **Galvanizado:** Consiste en sumergir las piezas en un baño de zinc fundido de 98-99% de pureza a una temperatura entre 445-455°C. El zinc reacciona con la superficie metálica del acero formando una aleación superficial de zinc/hierro [41]; para las piezas pequeñas con bordes definidos se trabaja a una temperatura más alta, entre 530-550 °C, debido a que se requiere que el baño de galvanizado tenga menor viscosidad [3].
- **Enfriamiento e inspección:** La pieza es enfriada en agua a temperatura ambiente, y su inspección se realiza con base a diferentes normas y estándares de calidad ya establecidas como ASTM A123/A123M, AS/NZS 4680, ISO 1461 entre otras. [1] [41].

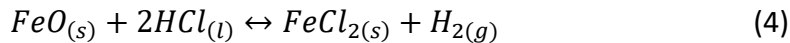
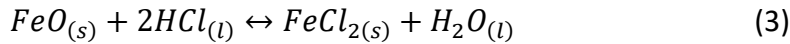
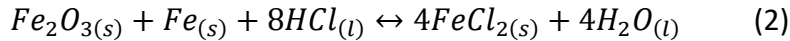
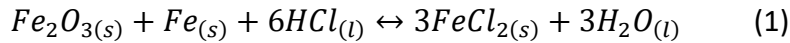
En cada una de estas etapas se generan residuos específicos, este proyecto se trabajó con los residuos producidos de la etapa del decapado debido a la criticidad de este y complejidad para sus tratamiento [43]

## 2.2 Tratamientos generales de efluentes y residuos sólidos.

La solución decapante elimina el óxido superficial de las piezas de acero, principalmente la capa de óxido sobre la superficie está constituida mayoritariamente por wustita ( $\text{FeO}$ ), y otros como hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [44]. Las posibles reacciones químicas entre la capa superficial y la solución decapante están dadas Ecuación 2-1 en los enumerales 1, 2, 3 y 4; de las cuales

predomina la reacción 3 debido a la presencia mayoritaria de FeO en la superficie del material. [45]

*Ecuación 2-1: Posibles reacciones químicas entre la capa superficial de acero y la solución decapante.*



A medida que transcurre el proceso de limpieza superficial de las piezas en la etapa de decapado, va aumentando la concentración de hierro, zinc y otros metales, mientras que disminuye la concentración de ácido, manteniéndose constante la concentración de cloruros. El baño decapante cumple su vida útil cuando este sobrepasa el punto de saturación de hierro de 150 g/L y de zinc de 180 g/L, y se denomina baño gastado o agotado. Este puede contener diferentes concentraciones dependiendo del enfoque del baño de decapado, sea un baño para solo piezas de acero a galvanizar, un baño para solo piezas a desgalvanizar, o un baño donde se combinaron piezas de acero y piezas a desgalvanizar, este último no es recomendable, pero en algunas empresas se utiliza. En la siguiente tabla se muestra a nivel teórico las diferentes concentraciones presentes en los baños de decapado gastados luego de que el baño sobrepase el punto de saturación respectivo para el Zn o para Fe, según sea el caso. (Tabla 2-1Tabla 2-1) [3].

*Tabla 2-1: Concentraciones de efluentes de decapado. Adatado [3]*

Componente	Decapado agotado en mezcla	Decapado agotado de hierro	Decapado agotado de zinc
Hierro (Fe)	<140 g/L	>140 g/L	<15 g/L
Zinc (Zn)	20-40 g/L	5-10 g/L	160-200 g/L
HCl (ácido libre residual)	30-50 g/L	30-50 g/L	<10 g/L
Inhibidor	0,05 g/L	0,05 g/L	0,05 g/L
Cloruros	220-260 g/L	220-260 g/L	220-260 g/L

Es posible tratar los residuos de decapado gastados de diferentes maneras, estos se clasifican en dos grandes grupos, métodos de recuperación y métodos de inmovilización. En los métodos de recuperación normalmente se parte de la solución de decapado gastado y se pueden recuperar los metales presentes por técnicas químicas como extracción con solventes, coprecipitación, lixiviación, entre otros [33], o también para recuperar el ácido presente en la solución a partir de técnicas

físico-químicas como membranas de intercambio catiónico o aniónico, destilación por membrana, electrodiálisis con membranas dipolares [46]. En los métodos de inmovilización primero se debe neutralizar la solución con bases concentradas como hidróxido de sodio (NaOH) o hidróxido de potasio (KOH), obteniendo un precipitado o lodos en grandes cantidades, que posteriormente se inmoviliza en una matriz cerámica [4][33][47], estos métodos de inmovilización se pueden realizar de dos maneras; incorporando los lodos en materiales cementosos, solidificándolos y estabilizándolos (S/S) o realizando tratamientos térmicos para estabilizar los metales pesados [43]. En la Figura 2-2 se evidencia algunas de las técnicas utilizadas actualmente.

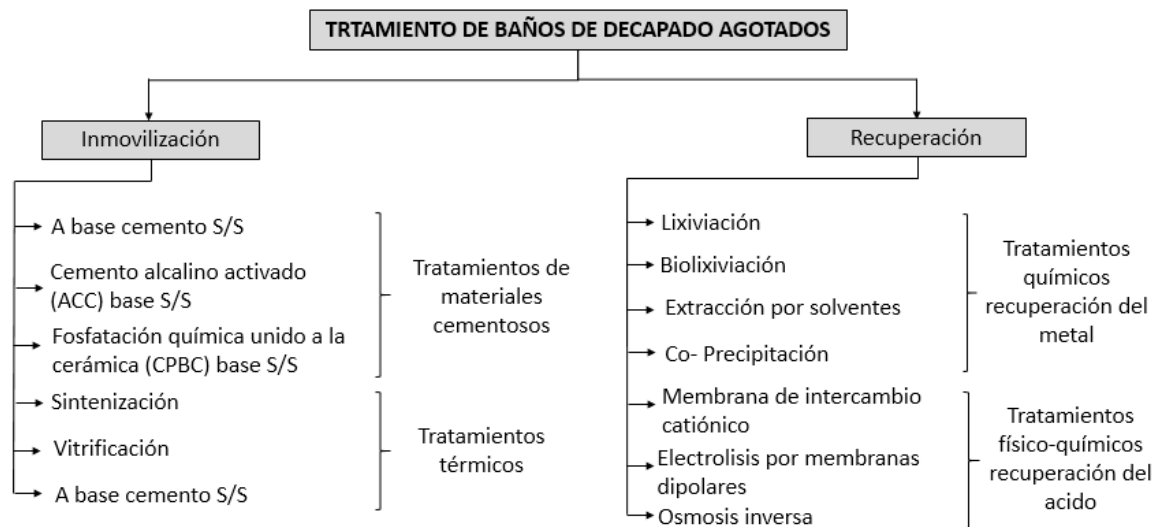


Figura 2-2: Tratamientos de baños de decapado agotados. Elaboración propia.

Comúnmente los métodos de inmovilización son los más usados para el tratamiento de este tipo de residuos, debido a que tratan la totalidad de estos en forma sólida, sin embargo, para este se requiere neutralizar la solución obteniendo los lodos, utilizando gran cantidad de reactivos químicos, además se ignoran los materiales valiosos y recuperables presentes en estos residuos, debido a que normalmente no se obtiene ningún material de valor agregado con este proceso, sólo se utiliza como un material de relleno en matrices cerámicas como ladrillos, cementos, entre otros [43] [48], por esta razón se ha venido estudiando nuevas alternativas para recuperar materiales a partir de este tipo de residuos y generar productos con valor agregado.

En la última década diversos autores han enfatizado la importancia de producir productos más valiosos a partir de baños de decapado gastados con respecto tanto a las consideraciones ambientales como al costo. Por lo tanto, existe la necesidad de métodos de tratamiento simple que genere productos de alto valor a partir de los baños de decapado gastados [49]. Por ende, se han utilizado diferentes técnicas con el fin de recuperar metales y obtener materiales con mayor valor agregado. Las técnicas más utilizadas para recuperar metales de ese tipo de residuos, tanto de sólidos precipitados como de efluentes, son los tratamientos químicos [46][50].

Algunos residuos sólidos provenientes de los efluentes neutralizados suelen ser tratados con técnicas de lixiviación para la recuperación de metales de interés, sin embargo, estos residuos son ricos en cloruros, por lo cual no son adecuados para el tratamiento por lixiviación directa con ácido sulfúrico, ya que los cloruros entrarán en las soluciones de sulfato resultantes, perjudiciales para procesos posteriores como la electrodeposición de los metales. Es posible utilizar otras técnicas para eliminar el cloruro de esta solución mediante un proceso de extracción con solventes, usando amina orgánica como agente de extracción disuelto en un solvente orgánico adecuado o lixiviar los desechos sólidos precipitados que contienen cloruro con ácidos orgánicos, como el ácido carboxílico, ácido oxálico, ácido cítrico o ácido tartárico [50]. Las técnicas que parten desde los residuos sólidos fueron la primera alternativa para la recuperación de metales presentes, sin embargo, requieren de muchos reactivos en los procesos, lo cual encarece el producto evitando que se obtenga un valor económico significativo a partir de éste.

Partir de los efluentes de decapado gastados suele ser una mejor alternativa para recuperar los metales, estos presentan grandes concentraciones de metales en solución como el Zn o el Fe; en la literatura se ha evidenciado que se pueden obtener micro y nanopartículas con características muy interesantes para diversas aplicaciones [5][6], ya que la presencia de metales en solución permite utilizar técnicas de precipitación selectiva como la coprecipitación, extracción por solventes, métodos hidrotermal, biolixiviación, sonoquímica o microemulsión, de los cuales se pueden obtener diferentes tipos de partículas, diferentes morfologías, cristalinidad y tamaños, incluso se ha registrado en diversos artículos la obtención de nanopartículas de hierro a partir de soluciones de decapado gastado [51][52]. Los materiales de este tipo especialmente son utilizados en el campo de catalizadores, protectores solares, cosméticos, fármacos, tratamiento de aguas residuales, agricultura, sensores, generación de biodiesel entre otros [7][8][9][53].

La técnica de coprecipitación suele ser la más utilizada en este tipo de residuos, en la cual se precipitan metales particulados en forma de hidróxido a partir de un precursor de sal disuelto con la ayuda de un agente precipitante (ácido o base) a bajas temperaturas. Las características de las partículas obtenidas varían a partir del control de los siguientes parámetros en el proceso: pH, concentración de reactivos e iones, temperatura y velocidad de adición de agente precipitante. La liberación controlada de aniones y cationes ayuda a regular la cinética de nucleación y crecimiento de partículas, sintetizando precipitados de nanopartículas monodispersas. Sin embargo, el control de la homogeneidad química y el tamaño de las partículas es difícil en la precipitación de óxidos mixtos. Por lo tanto, las modificaciones recientes, como la aplicación de tensoactivos, los métodos sonoquímicos y la precipitación reactiva de alta gravedad, han ayudado a regular las características morfológicas de manera adecuada [51][54].

## Capítulo 3 : ANTECEDENTES

### 3.1 Coprecipitación química.

El método de coprecipitación, es un método *bottom up* que a menudo es denominado una rama lateral del proceso sol-gel, es una ruta química eficiente para materiales de óxidos mixtos de tamaño micro o nanométrico dependiendo de las condiciones y materiales de partida [55]. El método parte una solución sobresaturada de cationes, como sales disueltas en un disolvente, que con ayuda de un agente precipitante se inicia la formación de puntos de nucleación para el crecimiento de partículas, el agente precipitante es agregado controladamente, puede ser un ácido o una base que cambie el pH de la solución inicial y precipitar componentes presentes, o también un ácido orgánico afín al catión presente en la solución; iniciando la condensación del catión en una fase insoluble en forma de hidróxido u oxalato. Los núcleos formados tienden a crecer uniformemente en la solución, posteriormente se filtra y se hacen los tratamientos necesarios según el material que se desea obtener, normalmente se producen materiales en forma de polvos amorfos o nanocristalitos homogéneos. Las fases insolubles preparadas de cationes mixtos se pueden calcinar para su descomposición y transformación en los óxidos mixtos deseados para diversas aplicaciones. En la Figura 3-1 se puede visualizar un diagrama del proceso [51][56].

Para las síntesis químicas por coprecipitación de materiales, el control de variables es crítico en el proceso, parámetros como concentración del agente precipitante, velocidad de adición del agente precipitante y temperatura de trabajo; la variación de estos puede definir las características del material obtenido, logrando materiales con diferentes distribuciones de tamaños de partícula, porosidades y formas como tubulares, esféricas, barras, entre otras. [51]

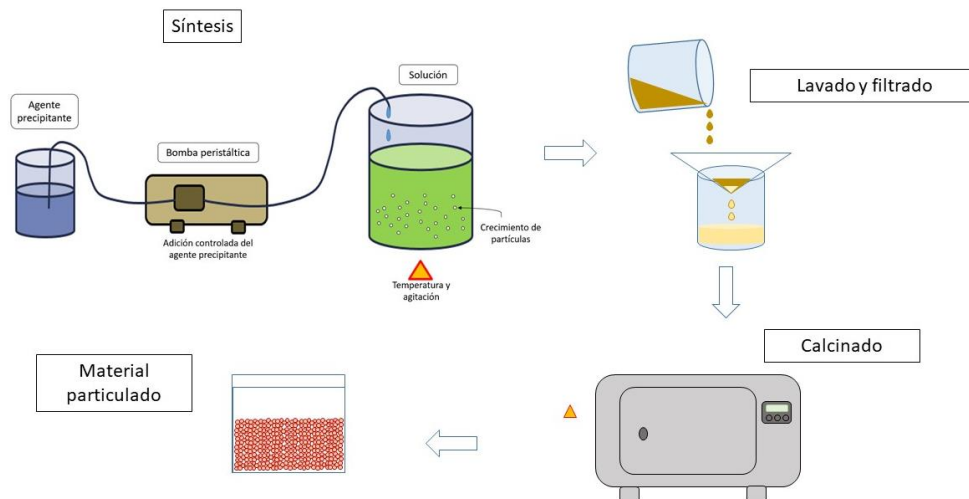


Figura 3-1: Diagrama del proceso de síntesis del de material particulado por coprecipitación. Elaboración propia.



### 3.2 Fotocatálisis con materiales bimetálicos.

Las nanopartículas, por lo general son muy estudiadas en campos de catálisis, por ejemplo R. Huang y Z. Fang en el año 2014 evaluaron nanopartículas de óxido de hierro producidas a partir de residuos de decapado sintetizadas por el método de coprecipitación asistida con ultrasonido como catalizador tipo Fenton para la degradación de bisfenol [47], también Lian y Ouyang en el año 2019 evaluaron nanopartículas de óxido de hierro con Palygorskite ( $\text{Pal} @ \text{Fe}_3\text{O}_4$ ) como catalizadores para la degradación tipo Fenton de tetraciclina sintetizados a partir de licor de decapado residual de la industria del acero. [54] Uno de los campos principales de catálisis es la fotocatálisis, en la cual se han realizado trabajos previos con materiales a base de hierro y zinc como el de M. C. Paganini y A. Giorgini en el año 2019, quienes sintetizaron fotocatalizadores de óxidos de zinc dopados con hierro a partir de la técnica sol gel asistida con hidrotermal, buscando un dopaje óptimo de hierro en la estructura reticular óxido de zinc; los materiales obtenidos fueron evaluados con el fin de identificar cual tenía mejor rendimiento fotocatalítico para la reducción de la molécula orgánica fenol, ketoprofeno [57]; Sonu et al. en el año 2021 realizaron una revisión de los fotocatalizadores ferrita de zinc ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) heterounidos, actualmente se estudian en diferentes campos de la fotocatálisis; ellos mencionan diferentes rutas de síntesis posibles para obtener  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , también las características obtenidas acorde al método de síntesis. En la siguiente Figura 3-2 tomada del artículo Sonu et al. se evidencian cada una los métodos de síntesis, características fotocatalíticas, químicas y estructurales acorde a la ruta de síntesis [7].

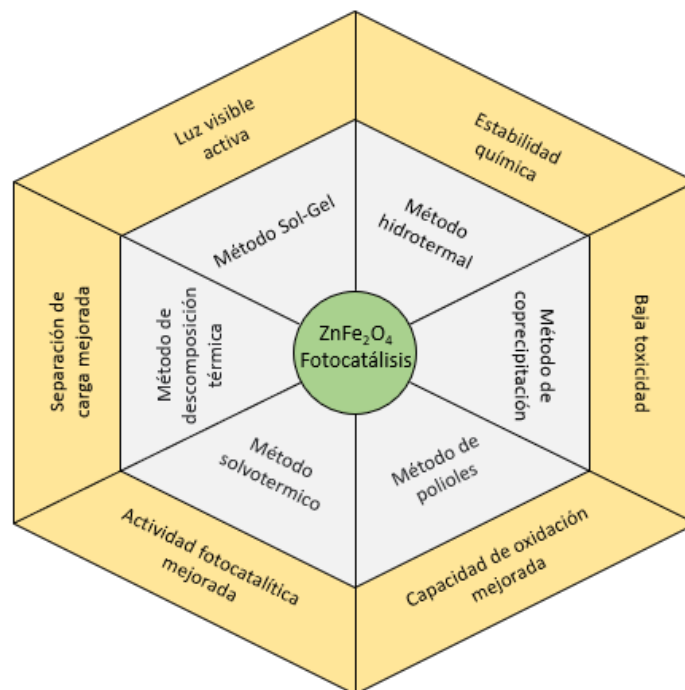


Figura 3-2: Métodos de síntesis de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  como Fotocatalizadores con diferentes características. Adaptado [7].

Obtener materiales óxidos bimetálicos, heterounidos o dopados con metales de transición es una de las estrategias más conocidas para mejorar la actividad fotocatalítica de un semiconductor, ya que estos elementos son capaces de modificar la estructura de bandas o band gap de óxido disminuyendo el band gap de toda la estructura, la morfología y el tamaño de partícula [7][57][58][59].

El mecanismo de la fotocatalisis es dado gracias al efecto fotoeléctrico, cuando la luz irradia sobre la superficie del fotocatalizador, excita los electrones en la Banda de Valencia (VB), los cuales debido a su carga se transfieren a la Banda de Conducción (CB), generando agujeros o huecos (h) libres de la banda de valencia y aumentando electrones (e<sup>-</sup>) en la banda de conducción. La eficiencia y posibilidad de esta interacción está limitada por el Band Gap o brecha energética entre la VB y CB [7]. En medio acuoso, la molécula de agua reacciona con los electrones y huecos creados en el semiconductor, formando radicales hidroxilos (OH<sup>-</sup>) y las especies de oxígeno reaccionan con los electrones en la banda de conducción para dar radicales superóxidos (•O<sub>2</sub><sup>-</sup>) [60][61]. Los radicales formados degradan los componentes contaminantes mediante reacciones de oxidación por parte de los •O<sub>2</sub><sup>-</sup> presentes y de reducción por parte de los OH<sup>-</sup>, descomponiendo los contaminantes presentes en compuestos no nocivos como CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Figura 3-3 [7][62] [11].

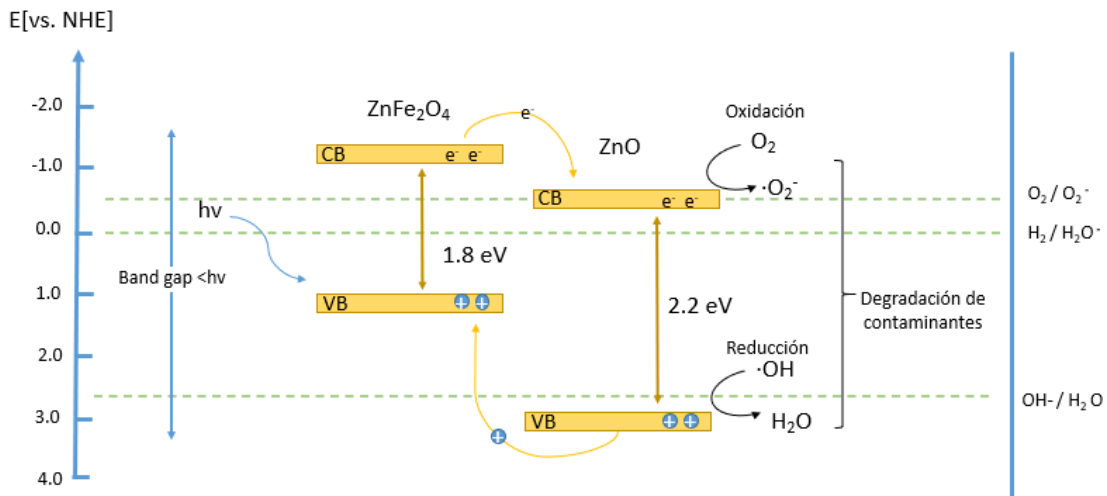


Figura 3-3: El diagrama esquemático del proceso de degradación de la fotocatalisis que representa la generación de huecos, electrones y la recombinación de carga. Elaboración propia.

Los semiconductores de óxidos metálicos heterounidos o dopados con metales de transición son de gran interés en aplicaciones fotocatalíticas, siendo un método más

efectivo ya que este tipo de materiales contienen niveles de energía adicionales dentro de la banda prohibida del óxido. En particular, las vacantes de oxígeno, si están presentes en concentraciones óptimas, pueden actuar como trampas para los electrones y garantizar una mejor eficiencia en la separación de cargas entre electrones y huecos [57], los electrones fotogenerados pueden migrar fácilmente desde la CB más negativa de un semiconductor a la CB más positiva de otro, mientras que los huecos migran simultáneamente en dirección opuesta, teniendo un movimiento escalonado. Estas transiciones impiden en gran medida la recombinación  $e^-/h^+$  y mejoran el rendimiento de la foto degradación. Figura 3-3 [57][62].

Por otro lado, esta característica escalonada permite obtener materiales con brecha de energía más estrecha ( $E_g \leq 3$  eV), siendo fotocatalizadores que podrían ser excitados por la luz visible sin energía adicional para la excitación de electrones, convirtiéndolo en fotocatalizadores más económicos para su implementación y con mayor estabilidad fotoquímica [7][11][63].

Una de las principales aplicaciones de los compuestos bimetálicos y fotoactivos es el tratamiento de aguas, entre las cuales sobresale su capacidad de degradación de compuestos orgánicos presentes, como es el caso de la degradación de colorantes en aguas residuales de la industria textil [12] [61]. Los colorantes textiles, principalmente elaborados a base de compuestos orgánicos con anillos bencénicos, muy estables químicamente [13] [29], se dividen en varias categorías según su origen, estructura y aplicación como colorantes sintéticos, colorantes directos, reactivos, mordientes, ácidos, básicos, dispersos y sulfurados. Estos compuestos degradan la calidad estética de los cuerpos de agua y además pueden aumentar la demanda bioquímica y química de oxígeno, lo que afecta la fotosíntesis, inhibe el crecimiento de las plantas, ingresa a la cadena alimentaria proporcionando resistencia y bioacumulación, promoviendo potencialmente toxicidad, mutagenicidad y carcinogenicidad [13]. En Figura 3-4, se encuentran algunos de los colorantes más comunes utilizados en la industria textil. [29]

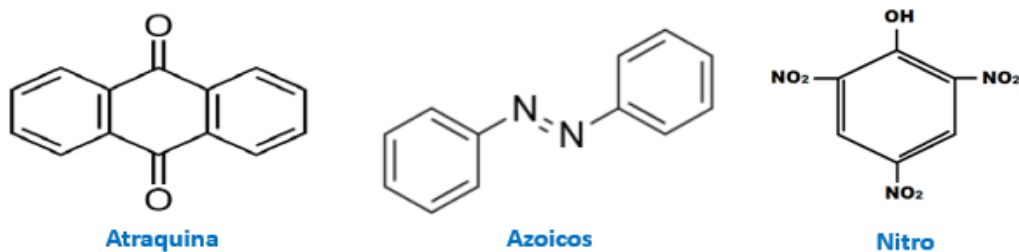


Figura 3-4: Colorantes comúnmente implementados en la industria textil.

En los últimos años se ha estudiado la  $ZnFe_2O_4$  heterounida con  $ZnO$  para la degradación de colorantes, debido a su bajo Band Gap permite obtener muy buenos

resultados de degradación de compuestos en presencia de radiación UV y visible. S. Choudhary en el año 2022 evaluó nanoestructuras híbridas de  $ZnFe_2O_4 / ZnO$  para degradar 4 colorantes diferentes, logro degradar en un 90,3% el azul de metileno, en un 93,1% el Verde malaquita, en un 28,1% el naranja de metilo y en un 57,2% la rodamina B en presencia de radiación solar [61]; en el año 2022 dos autores demostraron que  $ZnFe_2O_4 / ZnO$  tiene la capacidad de degradar el azul de metileno, To Thanh Loan lo demostró una degradación de un 61% en presencia de luz visible [64] y Meng Kuang demostró una degradación de un 82% en presencia de UV – vis [65].

### **3.3 Estudios sobre síntesis de óxidos de hierro zinc a partir de efluentes de decapado.**

Diversos autores han logrado obtener materiales particulados el método de coprecipitación a partir de efluentes de decapado, utilizando diferentes agentes precipitantes como ácido oxálico[5], ácido tartárico[52], o bases como hidróxido de sodio[54] y amoníaco [32][47], entre otros. Con el fin de mejorar los materiales obtenidos, se ha realizado el procedimiento de coprecipitación asistido por ultrasonido y técnicas de extracción por solventes con Cyanex 923 o Tributillfosfato (TBP), logrando la síntesis de nanopartículas de hierro o zinc más dispersas y homogéneas a partir de la solución de decapado gastado [5][6][49].

En las últimas décadas, la aplicación de las nanopartículas de óxidos metálicos en el campo de catálisis y fotocatalisis se ha convertido en un área de investigación importante. La utilización de nanopartículas de óxidos metálicos de transición como catalizadores para aplicaciones industriales en la síntesis de productos químicos, petroquímicos, combustibles, alcoholes, ácidos orgánicos, degradación de agentes nocivos, entre otros, ha sido investigado por comunidades industriales y académicas. En comparación con otros catalizadores, una de las propiedades sobresalientes de las nanopartículas de óxidos metálicos en catálisis está representada por su alta reactividad brindada por su gran área superficial y la alta selectividad que permite la discriminación dentro de grupos químicos y posiciones geométricas, favoreciendo altos rendimientos del producto deseado [59].

Además, las características de óxidos heterounidos a base de zinc y hierro de brechas de energía escalonadas han mostrado resultados sobresalientes en investigaciones previas para aplicaciones en fotocatalisis [65][66], sin embargo las síntesis reportadas de  $ZnFe_2O_4$  hasta el momento han sido realizadas con reactivos analíticos de alto valor, al realizar la búsqueda bibliográfica a la fecha solo se pudo encontrar síntesis por separado de  $Fe_2O_3$  o  $ZnO$  a partir de efluentes de decapado de la industria de galvanizado en caliente mediante técnicas de coprecipitación y extracción por solventes [6][33][67].

## **Capítulo 4 : METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

### **4.1 Análisis efluente de decapado de la industria de galvanizado en caliente.**

La muestra de la etapa de decapado gastado del proceso de galvanizado por inmersión en caliente se obtuvo de la empresa Galco S.A.S. ubicada en el municipio de la Estrella, Colombia. Se realizó una visita y se tomó una muestra simple, la cual fue conservada y vigilada de manera adecuada para garantizar la integridad de la cadena de custodia de la misma. Posteriormente, se filtró para la remoción de sólidos y luego se analizaron parámetros ex situ como contenidos de Fe y Zn por espectrofotometría de absorción atómica de llama (AAS) de la marca Thermo Fisher Scientific iCE 3000 series, mediciones pH con un pH-metro marca Hanna HI110 y el potencial usando un multímetro marca Hach HQ40D. Además, se analizó la demanda química de oxígeno (DQO) y contenido de cloruro del efluente en el laboratorio certificado de la Universidad Pontificia Bolivariana, a partir del método de Mohr para la medición de cloruros por la precipitación donde el ion cloruro, método argentométrico (4500-Cl-B), que precipita como AgCl (cloruro de plata), utilizando como patrón una solución de AgNO<sub>3</sub> (nitrato de plata) de concentración conocida y como indicador el K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (cromato de potasio).

### **4.2 Síntesis de óxidos de hierro-zinc.**

Los materiales usados para las síntesis de óxidos bimetálicos de hierro-zinc fueron: solución de decapado agotado industrial, permanganato de potasio (KMnO<sub>4</sub>), peróxido de hidrogeno al 13% p/p (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), ácido oxálico (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) de grado analítico, dos planchas de calentamiento con agitación magnética y una bomba peristáltica.

Al analizar el efluente y evidenciar diferentes técnicas de coprecipitación en la literatura, se procede a utilizar como agente precipitante el ácido oxálico, similar al método utilizado por el autor M. K. Sinha en el año 2016 y K. R. Lee y J. Kim en el año 2017, pero sin utilizar reactivos selectivos hacia el zinc como Tributilfosfato (TBP) o Cyanex 923 utilizado en métodos de extracción por solventes [5][68]. En nuestro caso solo se utiliza ácido oxálico, ya que este agente precipitante nos permite obtener oxalatos de hierro zinc con mayor presencia de zinc en su composición, debido a que el ácido oxálico presenta mayor afinidad por el Zn<sup>+2</sup> que el Fe<sup>+3</sup> en solución, posteriormente al calcinar los oxalatos se podría obtener óxidos bimetálicos de hierro-zinc con mayor presencia de zinc o en relación 1:1 [33][69].

Para la síntesis de materiales, se parte del efluente de decapado, esta solución tiene una apariencia verde claro, indicando que la mayoría del hierro presente se encuentra en un estado de oxidación de Fe<sup>+2</sup> [68], en la literatura se menciona que al agregar ácido oxálico a una solución con Fe<sup>+2</sup>, este precipita en su totalidad en

forma de oxalato de hierro, y cuando se encuentra en el estado de oxidación de  $Fe^{+3}$ , éste se mantiene en solución, por otro lado ácido oxálico coprecipita al  $Zn^{+2}$  junto al  $Fe^{+2}$  restante [69][70], para este caso se desea un material con presencia de hierro y zinc, por lo cual se procede a oxidar una porción del  $Fe^{+2}$  presente; esta oxidación se realiza por dos vías con fin de definir con cual agente oxidante se obtiene partículas de menor tamaño y mayor área superficial; se evalúa con  $KMnO_4$  a 0.5 M y por otro lado con  $H_2O_2$  al 13% p/p ambos en relación 10:1. En los dos métodos de oxidación, la solución cambia de color verde claro a café oscuro. Luego de agregar los reactivos oxidantes, se espera a que se estabilice la solución y se mide el pH y potencial con un multiparámetro (Tabla 4-1), obteniendo una oxidación similar con los dos compuestos y un pH más bajo con  $H_2O_2$  que con  $KMnO_4$ . Durante el proceso se evidenció que la oxidación con  $KMnO_4$  se presentaba como una reacción inmediata sin efervescencia ni calor significativo, sin embargo, para  $H_2O_2$  se presentaba una reacción exotérmica, además se tarda entre 1-2 horas en estabilizarse debido a la presencia de gran cantidad de efervescencia en la reacción, la cual demora el proceso de oxidación de toda la solución.

*Tabla 4-1: Condiciones iniciales de la solución de decapado para las síntesis.*

<b>Solución</b>	<b>Potencial [mV]</b>	<b>pH</b>
Decapado	407,3	Aprox. -0,8 (fuera del rango confiable del equipo)
Decapado $KMnO_4$	474,5	1,0
Decapado $H_2O_2$	480,8	0,5-0,6

Con las soluciones de partida de decapado oxidado, se procede a sintetizar por coprecipitación oxalato de hierro – zinc con ácido oxálico a diferentes concentraciones: 1 M, 1,5 M y 2 M. Para todos los casos se adiciona 100 ml de la solución de ácido oxálico gota a gota a 100 ml de solución de decapado oxidado (relación 1:1) el flujo se mantuvo constante a 8 mL/min con ayuda de una bomba peristáltica, tanto la solución de ácido oxálico como la solución de decapado se trabajaron durante el proceso bajo a agitación constante a  $40 \pm 2$  °C, con el fin del ácido oxálico se mantuviera disuelto durante el proceso de adición, ya que a partir de 1,5 M el ácido oxálico solo se disuelve a una temperatura superior a 35 °C. Posterior a la adición de ácido oxálico, la solución torna a un color café claro y se deja en agitación por una hora. Por último, la solución se filtra con un papel filtro analítico para extraer el sobrenadante, y se realizan lavados del precipitado con agua desionizada hasta llegar a una conductividad menor a 200  $\mu S/cm$ , asegurando que el precipitado no contenga posibles subproductos como sales y excesos del sobrenadante, posteriormente se seca el precipitado a 70 °C durante 24 h y se procede a la calcinación a dos temperaturas, a 450 °C y a 600 °C, con una rampa de calentamiento de 7,5 °C/min, manteniendo la temperatura por 2 horas. Estas temperaturas de calcinación fueron seleccionadas debido a que según la literatura la temperatura de cambio de fase de oxalato zinc a óxido zinc se encuentra alrededor

de 370 – 413 °C, y para el oxalato de hierro a óxido de hierro se encuentra alrededor de 160 – 265 °C [5], por ende se toma la decisión de calcinar por encima de estos valores, una de 450 °C y otra de 600°C, debido a que la cristalinidad puede influir en la actividad fotocatalítica. En la Tabla 4-2 y Figura 4-1 se muestran las variables de proceso utilizadas, desde la oxidación del efluente hasta la calcinación del material particulado.

Tabla 4-2: Condiciones para la síntesis por coprecipitación.

Solución de decapado oxidada	Concentración agente precipitante ácido oxálico	Temperatura de calcinación	Código de trabajo
Con $\text{KMnO}_4$ al 0.5M relación 10:1	2 M	450 °C	K-2-450
		600 °C	K 2-600
	1,5 M	450 °C	K 1.5 - 450
		600 °C	K 1.5 - 600
	1 M	450 °C	K 1 - 450
		600 °C	K 1 - 600
Con $\text{H}_2\text{O}_2$ al 13% en relación 10:1	2 M	450 °C	H 2 - 450
		600 °C	H 2 - 600
	1,5 M	450 °C	H 1.5 - 450
		600 °C	H 1.5 - 600
	1 M	450 °C	H 1 - 450
		600 °C	H 1 - 600

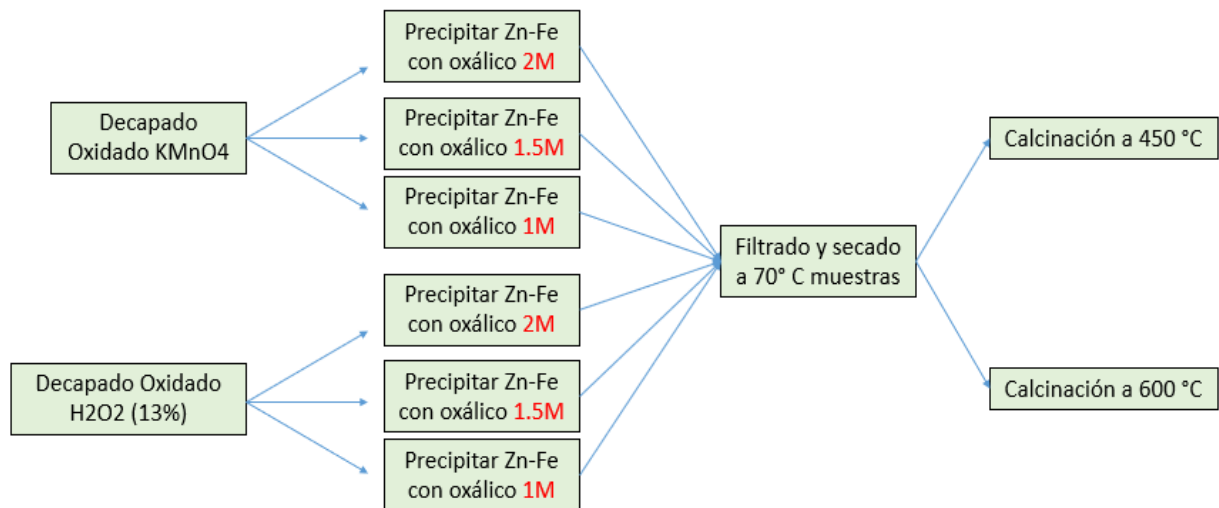


Figura 4-1: Diagrama de flujo del proceso.

Las partículas obtenidas fueron caracterizadas por análisis termogravimétrico con su derivada (TGA y DTG) y el análisis térmico diferencial (DTA), realizado con el equipo

de marca TA Instruments con el fin de asegurar los cambios estructurales durante la calcinación del oxalato, las muestras fueron analizadas en atmósfera de aire con una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta 900 °C. Además, se realizó un análisis de área superficial específica (área BET) con el equipo Micromeritics - Germini VII, las muestras fueron desgasificadas durante 120 minutos a 200 °C en vacío. Este análisis permite dar idea del tipo de estructura superficial presente en nuestro material, debido a que el valor está relacionado con el tamaño, forma y porosidad de la partícula. El error asociado a la medición del equipo es  $\pm 0,0691 \text{ m}^2/\text{g}$ . Por otro lado, se identifica su estructura cristalina por difracción de rayos X (DRX) con DRX Panalytical – en un barrido de  $2\theta$ : desde 4° hasta 70° Velocidad: 0,04°/s (Hasta 10 minutos de duración), los datos obtenidos fueron procesados con el programa Xpert Highscore.

Aplicando la ecuación de Debye-Scherrer (Ecuación 4-1) con los datos de DRX [71] [72], se permite calcular el diámetro promedio de cristal para todas las muestras con ayuda del programa Xpert Highscore.

*Ecuación 4-1: Ecuación de Debye-Scherrer*

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Donde D es el diámetro promedio de cristal,  $\lambda$  es la longitud de onda del rayo X incidente,  $\theta$  es el ángulo del pico de Bragg,  $\beta$  es el ancho medio de la intensidad máxima (FWHM por sus siglas en ingles), k es una constante adimensional de 0.9 [71].

Por último, se observó la morfología superficial con ayuda de microscopía electrónica de barrido (SEM) JEOL JSM-6490LV con adaptación de espectroscopia de rayos X (EDS) INCA PentaFETx3 Oxford Instruments, las imágenes obtenidas fueron analizadas con el del programa image J, con el fin de promediar el tamaño de las partículas presentes, se toma alrededor de 15 mediciones por imagen obtenida.

### **4.3 Evaluación de actividad fotocatalítica.**

Para la caracterización de propiedades fotocatalíticas, se realiza un agua coloreada simulada con tinte para fibras sintéticas de poliamida (Nylon) para la industria textil, su nombre comercial es Azul Novacido de Colorquímica. Se realiza la simulación al 2% de Azul Novacido en agua, siendo este el agente a degradar, el agua simulada fue filtrada con papel cualitativo y acrodiscos de 0,45  $\mu\text{m}$ , para eliminar posibles residuos de sólidos en solución.



Comúnmente todo tipo de fotocatalizadores primero es evaluado en el rango UV, debido a que teóricamente es el rango de normal de trabajo, por ende, se procede a evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales obtenidos en presencia de radiación UV en un rango de 315 - 400nm; a pesar de que en investigaciones previas se evidencio que este tipo de partículas presentan buenos resultados en presencia de radiación en rango visible. Primero se evalúa la fotólisis, exponiendo la muestra a radiación UV durante 120 minutos sin presencia de fotocatalizador en un reactor fotocatalítico a 250 rpm. Posteriormente, para analizar el fotocatalizador, se toma 50 mg del oxido bimetalico y se agrega a en un recipiente con 25ml del agua residual simulada, por último, se ponen las muestras en un reactor fotocatalítico a 250 rpm, inicialmente se fija un periodo de 240 minutos de interacción entre el fotocatalizador y el agua residual en oscuridad, para asegurar el equilibrio de adsorción-desorción entre los óxidos bimetalicos y el agua residual, posteriormente se expone la muestra al sistema a radiación UV, durante 120 minutos; finalmente se recolectó y se filtró cada muestra, para evaluar la capacidad de remoción del color de las partículas en un agua coloreada simulada, las muestras se analizaron en un espectrofotómetro, marca THERMO (Genesys 10S UV-Vis) utilizando la longitud de onda de máxima absorbancia ( $\lambda_{max}$ ) a 664nm.

Se monitorea la reacción fotocatalítica y se toman mediciones a 0, 240 y 360 minutos. Con el valor de concentración inicial y final, se determinó la eficiencia de degradación del color, como se muestra en la Ecuación 4-2.

*Ecuación 4-2: Porcentaje de remoción del color*

$$Remoción (\%) = \left(1 - \frac{C_f}{C_0}\right) * 100.$$

Donde  $C_0$ , representa la concentración inicial del colorante (luego del equilibrio de adsorción/desorción) y  $C_f$ , representa la concentración final del colorante en el agua, después de la fotocatalisis.

## **CAPITULO 5. ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

### **5.1 Análisis de efluente de decapado.**

En la Tabla 4-3 se evidencia los resultados de las evaluaciones realizadas al efluente de decapado tomado de la industria de galvanizado por inmersión en caliente.

*Tabla 4-3: Características del efluente de decapado industrial.*

<b>Solución</b>	<b>Fe [g/L]</b>	<b>Zn [g/L]</b>	<b>Cl- [g/L]</b>	<b>Potencial [mV]</b>	<b>pH</b>	<b>DQO [g O<sub>2</sub>/L]</b>
Decapado	161,08	182,27	245,56	407,3	Aprox. -0,8 (fuera del rango confiable del equipo)	25,25

El contenido de hierro determinado es de 161,08 g/L y de zinc es de 182,27 g/L, la composición de Fe y Zn reportada de nuestro efluente de decapado gastado es mayor a la reportada por diversos autores, J. Tang y Y. Pei en el año 2016 de 114,2 g/L de hierro [32], R. Huang y Z. Fang en el año 2014 de 121,8 g/L de hierro [47] y S. B. Zueva *et al.* en el año 2021 reporto de 33,27 g/L de zinc y 14,96 g/L de hierro [33]. Vale la pena aclarar que nuestro valor obtenido se encuentra cerca o en límite de saturación teórico mencionado en la literatura, el límite de solubilidad en HCl teórico del Fe es ~150 g/L y de Zn es 160-200 g/L respectivamente [3][73]. También se muestra un contenido de g Cl-/L muy alto debido a que el efluente principalmente se compone de HCl, por lo cual se evidencia con pH muy bajo, generando valores negativos, por fuera del rango confiable del pH-metro, sin embargo, este valor da a conocer el riesgo que representa este residuo.

El efluente de decapado evaluado no cumple con ninguna norma establecida por el gobierno colombiano, ya que los límites máximos permisibles establecidos para aguas residuales no domésticas (ARnD) son: Fe 3,0 mg/L, Zn 3,0 mg/L, Cl – 500 mg/L y DQO 200,0 mg/L de acuerdo con la resolución 631 del 2015 [74]. Por ende, el efluente de esta industria siempre debe ser tratado con el fin de garantizar una seguridad medio ambiental.

### **5.2 Análisis termogravimétrico y análisis termodiferencial.**

El análisis termogravimétrico con su derivada (TGA y DTG) y el análisis térmico diferencial (DTA) evidenciaron que los cambios estructurales del material se realizan por debajo de la temperatura de calcinación de 450°C.

En el análisis DTA se tienen dos picos, la primera región es la deshidroxilación del material, siendo un cambio endotérmico, eliminando las moléculas de agua presentes, pasando de un oxalato dihidratado a un oxalato anhídrido, este cambio se encuentra entre 155 – 213 °C, la segunda región es un cambio exotérmico de reestructuración del material, descomponiendo el oxalato anhídrido a óxido metálico, en esta región se liberan moléculas de CO<sub>2</sub> y CO, este cambio se encuentra entre 220 °C – 364 °C (Figura 4-2 a). Se comprueba que las regiones de cambios estructurales son similares a las reportadas por M. K. Sinha en el año 2016, quienes sintetizan oxalatos de zinc y oxalatos de hierro por separado, los autores mencionan una primera región en la cual se remueven las moléculas de agua formando oxalato anhídrido zinc entre 115–170 °C y oxalato anhídrido hierro entre 160-222 °C, y una segunda región donde se realizan un cambio estructural pasando de oxalato anhídrido zinc a óxido de zinc entre 370–413 °C y de oxalato anhídrido hierro a óxido de hierro entre 222-260 °C [5]. En nuestro caso se tienen valores intermedios debido a que se tiene un oxalato bimetálico de hierro-zinc.

En el análisis DTG se evidencia nuevamente las regiones donde ocurren la deshidroxilación y el cambio de fase de oxalato anhídrido a óxido metálico. En el TGA se evidencia la pérdida de masa en torno a la temperatura, donde se tiene una pérdida total de masa de un 58,88% hasta 900 °C, y para las calcinaciones realizadas fue de pérdida de más de 57,8% para 450°C y de 58,9% para 600°C (Figura 4-2 b).

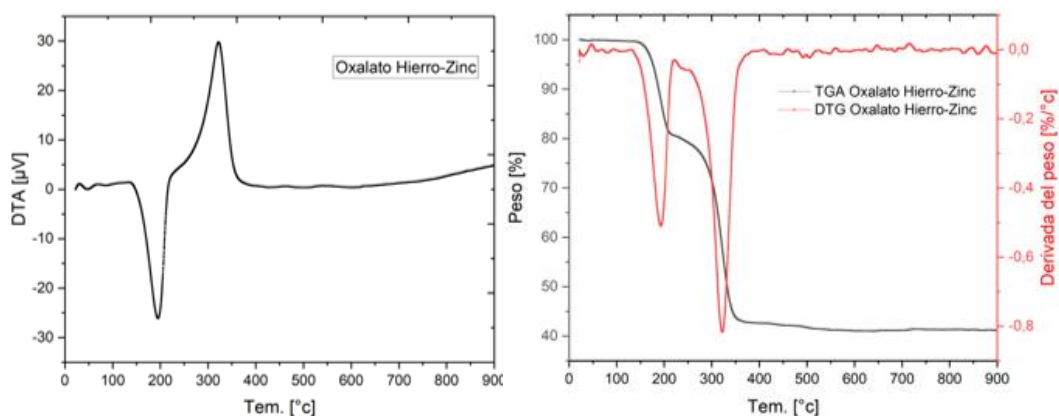


Figura 4-2: (a) DTA oxalato de hierro zinc, (b) TGA y DTG de oxalato de hierro zinc.

### 5.3 Caracterizaciones fisicoquímicas de los materiales.

A cada una de las muestras sintetizadas se les realizaron caracterizaciones fisicoquímicas, entre las cuales se encuentran el análisis por espectrofotometría de absorción atómica de llama (AAS), que permite identificar la concentración de hierro y zinc presente en los materiales, para la mayoría de las muestras se observa una relación másica aproximada entre 1:1 y 1,3:1 de Fe – Zn, para las muestras

sintetizadas con una concentración de agente precipitante de ácido oxálico de 1 M se evidencia una relación Fe- Zn 1:1, tanto para las muestras sintetizadas a partir de la solución oxidada con  $\text{KMnO}_4$  como para las muestras con  $\text{H}_2\text{O}_2$ , por el contrario para las muestras sintetizadas con una mayor concentración de ácido oxálico se evidenció una mayor proporción de Fe en las muestras con 1,5 M o 2 M, presentando una relación alrededor de 1,3:1 de Fe-Zn, sin embargo esta diferencia de relaciones entre Fe-Zn para todas las muestras no es muy significativa, en general se puede afirmar que la proporción de Fe-Zn para todas las muestras es muy similar (Tabla 4-4), estas relaciones obtenidas solo son posibles para  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  heterounido con  $\text{ZnO}$  [65][66].

En el análisis de área superficial específica (área BET), a nivel general se observó que el área superficial no depende directamente de la concentración de agente precipitante utilizado, sea 1 M, 1,5 M o 2 M, sin embargo, se identifica que la temperatura de calcinación si afecta el área superficial de los materiales. Todas las calcinaciones realizadas a 450 °C presentan mayor área superficial que las calcinaciones a 600 °C. Por otro lado, los óxidos sintetizados por la ruta con  $\text{H}_2\text{O}_2$  presentan mayor área superficial comparado con la ruta con  $\text{KMnO}_4$ . Al parecer, se puede asumir que la ruta de oxidación con  $\text{H}_2\text{O}_2$  a una temperatura de calcinación de 450 °C permite obtener partículas más pequeñas o más porosas. Sin embargo, es necesario corroborarlo con otras técnicas de caracterización (Tabla 4-4). En la literatura se han reportado áreas BET alrededor de 39  $\text{m}^2/\text{g}$  para nanopartículas de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  [75], por ende se tiene la posibilidad de presencia de nanopartículas para las muestras sintetizadas con la solución oxidada de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y calcinadas a 450 °C, ya que los valores de área BET son cercanos o iguales a los reportados.

*Tabla 4-4: Caracterización fisicoquímica de las partículas de Fe-Zn.*

<b>Código</b>	<b>Fe (%)</b>	<b>Zn (%)</b>	<b>Área BET (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>	<b>pH<sub>Z</sub></b>	<b>Band Gap (eV)</b>
K1-450	28,4	28,9	23,1	6,85	1,31
K1-600	29,8	29,0	12,0	7,03	1,31
K1.5-450	35,6	27,8	26,7	6,64	1,32
K1.5-600	36,5	28,9	12,7	6,93	1,28
K2-450	40,2	27,7	21,7	7,02	1,16
K2-600	36,6	28,1	12,4	6,89	1,14
H1-450	29,7	28,8	40,0	6,92	1,30
H1-600	31,5	29,2	19,7	6,84	1,38
H1.5-450	35,8	28,0	41,6	6,94	1,36
H1.5-600	40,6	29,5	17,1	6,23	1,28
H2-450	41,0	28,6	35,6	6,88	1,37
H2-600	36,3	28,2	21,0	6,83	1,38

Por último, en general todos los valores obtenidos para el punto isoeléctrico de todos los materiales están cercanos a la neutralidad. En cuanto a los resultados de

Band Gap, se tiene valores alrededor de 1,3 eV, mucho menor al reportado en la literatura de 1,9 eV para  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , 3,1 eV para ZnO y de 1,9-2,1 para muestras de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  / ZnO [7][14][61][76], incluso menor al reportado para nanopartículas heterounidas de ZnO /  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  / Pt con un Band Gap de 1,6 eV [66]. Los valores bajos de band gap permite que los semiconductores presenten buenos resultados en presencia de radiación UV e incluso logran trabajar en el rango visible, ya a bajos estímulos de energía logran pasar electrones de la VB a la VC [7].

#### 5.4 Estructura cristalina determinada por difracción de rayos X.

En los patrones de difracción de la Figura 4-3 se evidencia que todas las muestras son muy similares, presentando una ferrita de zinc ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) con estructura cúbica espinel centrados en  $2\theta = 18,2^\circ, 29,9^\circ, 35,2^\circ, 42,8^\circ, 53,1^\circ, 56,6^\circ, 62,1^\circ, 73,5^\circ$  indexados con los planos cristalinos (hkl); (111), (220), (311), (400), (331), (422), (511), (440) y (533), acorde al 86% a de similitud a la base de datos JICSD carta 01-074-2397 [10] [25] [77]. No obstante, también se observan picos asociados a la fase ZnO con estructura hexagonal centrada en  $2\theta = 31,8^\circ, 34,4^\circ, 36,2^\circ, 62,9^\circ, 67,9^\circ$  y  $69,1^\circ$  correspondientes a los planos cristalinos (100), (002), (101), (103), (112) (201) correspondientes a los datos reportados en la base de datos JICSD carta 00-036-1451 [78][71][64], sugiriendo una incorporación mayor de iones  $\text{Zn}^{2+}$  a la estructura y evidenciando que no se obtuvo  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  completamente pura, lo cual es coherente con los resultados de absorción atómica donde se menciona que se tiene una relación de másica Fe-Zn de 1:1 y 1,3:1 en su composición, esta relación composicional sólo es posible teniendo la presencia de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  y ZnO en la misma estructura, confirmando óxidos heterounidos  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  / ZnO, esta característica que fue lograda gracias a la predominancia de precipitación del ácido oxálico inicialmente a iones de  $\text{Zn}^{+2}$  y posteriormente  $\text{Fe}^{+2}$  no oxidados por el  $\text{KMnO}_4$  o el  $\text{H}_2\text{O}_2$  según el caso [69].

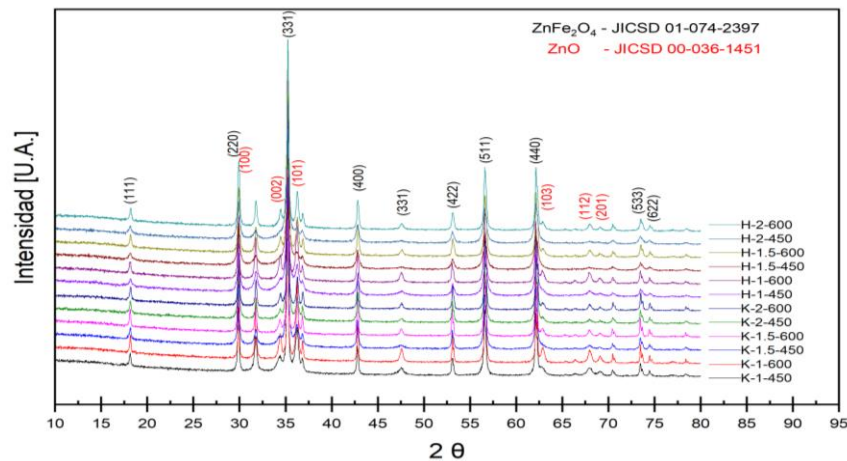


Figura 4-3: Patrones DRX para los materiales sintetizados.

En Tabla 4-5 se encuentra los valores calculados del diámetro promedio del cristal calculado con la ecuación de *Debye-Scherrer* para cada una de los materiales sintetizadas. Se observa que los diámetros promedio estuvieron entre 35nm – 60 nm, las muestras sintetizadas con solución de decapado oxidado con  $H_2O_2$  presentaron más estabilidad en su tamaño de grano, sin importar la concentración del ácido oxálico o temperatura de calcinación, en cambio para las muestras sintetizadas con solución de decapado oxidado con  $KMnO_4$  presentaron mayor variabilidad en el tamaño del grano al ser calcinadas o al aumentar la concentración de ácido oxálico, vale la pena resaltar que no se logra determinar un comportamiento lineal para este caso.

Tabla 4-5: Diámetro promedio del cristal obtenido con la ecuación de Scherrer.

Ensayo decapado con $KMnO_4$	Diámetro promedio del cristal [nm]	
	$ZnFe_2O_4$	ZnO
K1-450	50,2	33,0
K1-600	62,7	51,0
K1.5-450	53,8	20,5
K1.5-600	62,7	50,9
K2-450	59,0	40,6
K2-600	53,8	51,7
H1-450	53,8	20,6
H1-600	50,1	20,5
H1.5-450	50,5	26,3
H1.5-600	47,2	35,2
H2-450	43,8	27,6
H2-600	46,7	13,5

Al revisar los resultados reportados en la literatura sobre compuestos bimetálicos de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4 / \text{ZnO}$ , se evidencia que se obtuvieron tamaños de cristal superiores respecto a los reportados para síntesis de coprecipitación, donde demuestran resultados alrededor de 20 nm frente a los nuestros que están entre 25 y 55 nm, sin embargo vale la pena resaltar que los resultados obtenidos en la literatura son realizados mediante síntesis controladas con agentes de grado analítico, muy diferente a nuestro caso donde partimos de un efluentes industriales para la síntesis de los materiales bimetálicos [57][65]. Se logra observar la viabilidad técnica de la valorización de estos efluentes con los cuales se pueden sintetizar materiales similares a los sintetizados con agentes analíticos.

### 5.5 Análisis con microscopía electrónica de barrido.

Para las micrografías SEM de las muestras sin calcinar de oxalato de hierro zinc, se evidencia la formación de grandes cristales de oxalato de hierro zinc en forma de capas laminares, que posteriormente al ser calcinados se obtiene  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4 / \text{ZnO}$  con las trazas estructurales de los grandes cristales de oxalato de hierro-zinc como se observa en la Figura 4-4.

Para las muestras calcinadas a 450 °C sintetizadas a partir de solución de decapado oxidado con  $\text{KMnO}_4$ , se tienen las trazas de la forma de los cristales de oxalato de hierro-zinc, pero con una mayor rugosidad y poros en la superficie. Además, a 50.000 aumentos se puede ver que las trazas de cristales están compuestas de partículas más pequeñas alrededor de 160 nm (Figura 4-4).

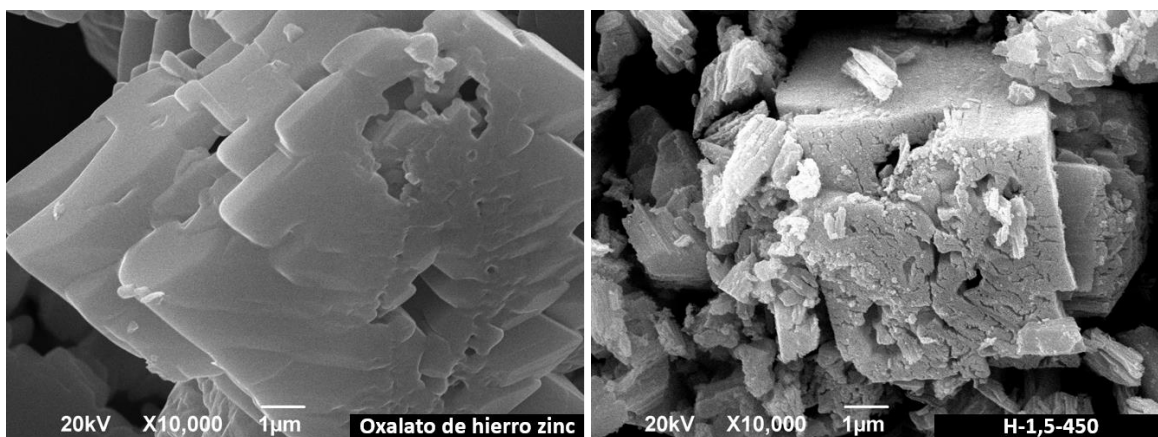
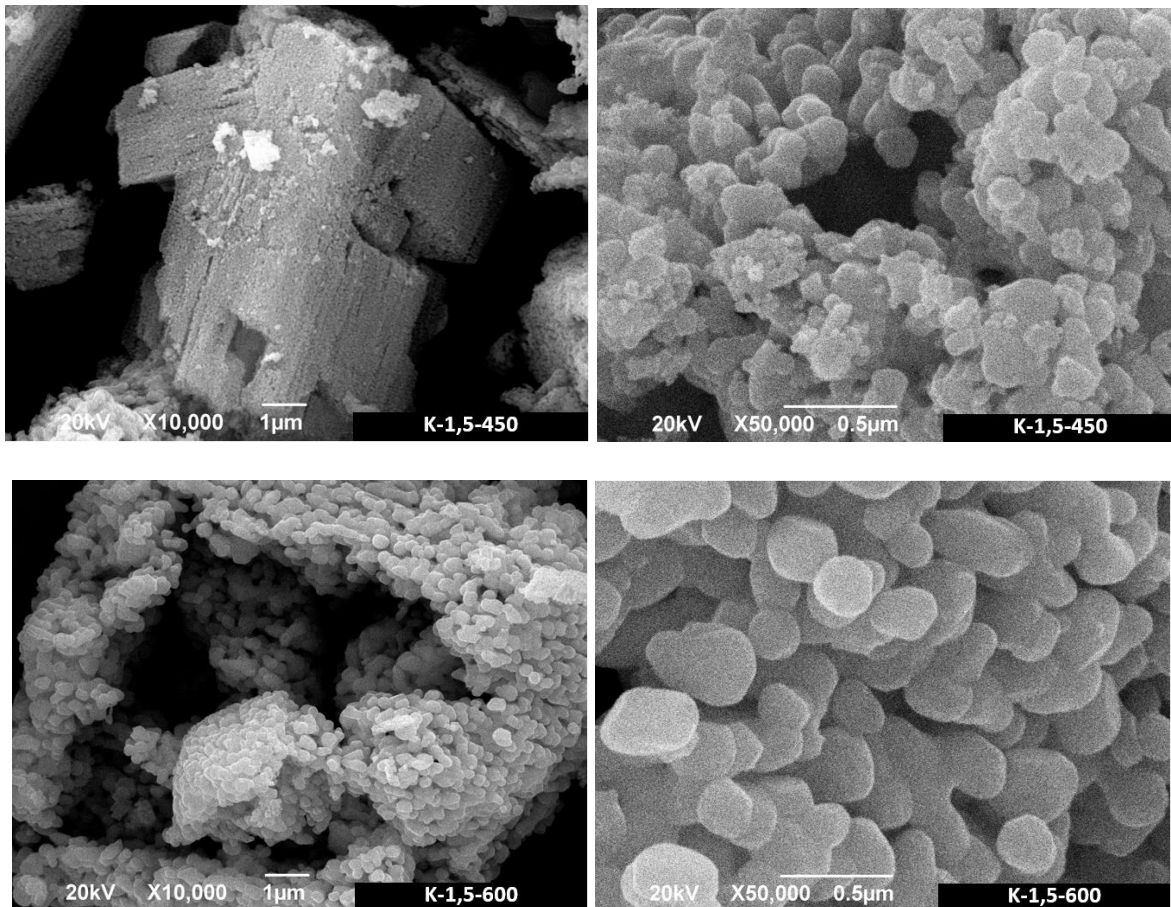


Figura 4-4: Oxalato de Hierro– Zinc (a) y  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4 / \text{ZnO}$  luego de calcinación (b).

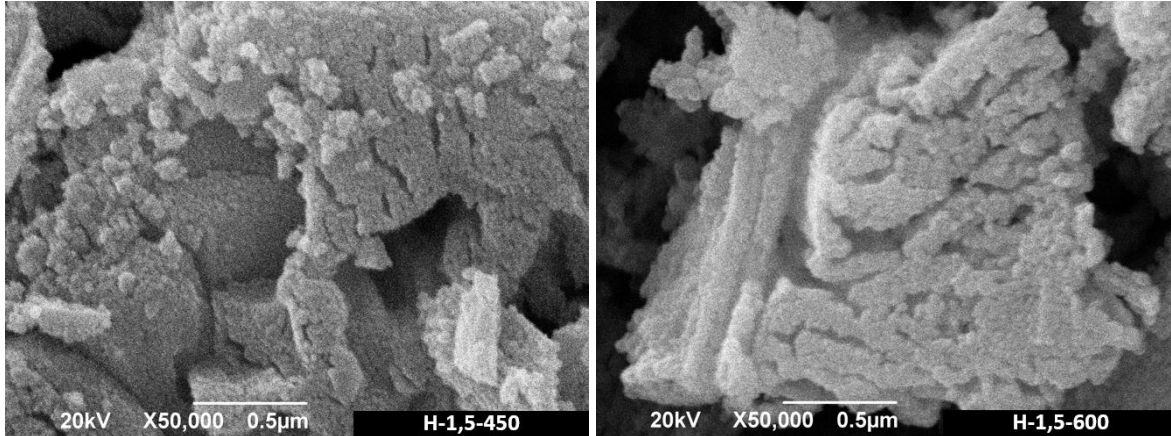
Para las muestras calcinadas a 600 °C, igualmente sintetizadas a partir de solución de decapado oxidada con  $\text{KMnO}_4$ , se evidencia que a 10.000 aumentos ya no se presentan trazas de la forma del cristal de oxalato de hierro-zinc, solo se visualiza un material compuesto de partículas alrededor de 250 nm, obteniendo un aumento del tamaño de las partículas a mayor temperatura de calcinación, esto puede explicarse debido a procesos de

sinterización de partículas con la temperatura. Adicionalmente, se visualiza la tendencia determinada en el área BET, en la cual a medida que se aumentaba la temperatura de calcinación el área superficial específica disminuía, evidenciándose como partículas más grandes y con menor porosidad o rugosidad (Figura 4-5).

Por otro lado, para las partículas sintetizadas a partir de efluente de decapado oxidado con  $H_2O_2$  calcinadas a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  y a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , se evidencia un comportamiento similar, donde se tiene un aumento del tamaño de las partículas con la temperatura de calcinación, sin embargo, no se logra determinar el tamaño de las partículas debido a que se llega a los límites de resolución del equipo SEM, presentándose partículas de menor tamaño que la ruta con  $KMnO_4$ , obteniendo nanopartículas alrededor de  $70\text{ nm}$  aproximadamente (Figura 4-5).







*Figura 4-5: Micrografías SEM a de  $ZnFe_2O_4 / ZnO$  calcinadas a 450 y 600 °C, sintetizadas a partir de solución de decapado oxidada con  $KMnO_4$  y  $H_2O_2$*

En la literatura se muestra una morfología similar cuando las partículas se encuentran en forma de oxalato de hierro – zinc, se logra evidenciar la presencia de grandes cristales oxalato como es el caso de M. K. Sinha en el año 2016 y K. R. Lee en el año 2017, los cuales logran sintetizar oxalatos de hierro y de zinc a partir de efluentes de decapado por coprecipitación con ácido oxálico asistido con técnica de extracción por solventes con Cyanex 923 o Tributillfosfato (TBP) [5][68]. Sin embargo, cuando los autores calcinan la muestra, la morfología presentada es en forma de filamentos debido a que ellos principalmente obtienen  $Fe_2O_3$  o  $ZnO$  por separado mediante coprecipitación con extracción por solventes. Por otro lado los autores M. Kuang en el año 2019 y T. R. Sobahi en el año 2023 obtiene morfologías rómbicas de  $ZnFe_2O_4 / ZnO$  a partir de reactivos analíticos [65][66], diferente a nuestras partículas de  $ZnFe_2O_4 / ZnO$  que principalmente son esféricas aglomeradas sintetizadas por efluentes de decapado.

En los resultados de EDS, como se esperaba, se obtuvo la presencia de Zn y Fe logrando partículas bimetálicas Fe-Zn, con una relación de Fe y Zn casi 1:1, similar a los resultados obtenidos por espectroscopia de absorción atómica, esta relación composicional sólo es posible debido a la presencia de  $ZnFe_2O_4$  y  $ZnO$  en la misma estructura, esta característica que fue lograda gracias a la predominancia de precipitación del ácido oxálico inicialmente a iones de  $Zn^{+2}$  y posteriormente  $Fe^{+2}$  no oxidados por el  $KMnO_4$  o el  $H_2O_2$  según el caso. Además, también se evidencia presencia de trazas bajas de carbono proveniente al agente precipitante de ácido oxálico (Figura 4-6).

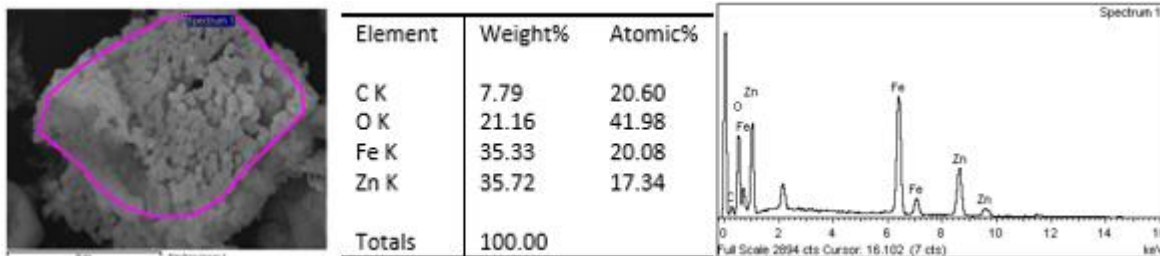


Figura 4-6: EDS para óxidos de  $ZnFe_2O_4/ZnO$

En definitiva, se evidencia presencia de nanopartículas para muestras sintetizadas a partir de la solución oxidada con  $H_2O_2$ , presentando una distribución de tamaño de partícula mucho más baja, presentes en rangos de nanopartículas entre 1-100nm, en cambio para la ruta con  $KMnO_4$  se obtuvieron partículas entre 160 nm y 250 nm respectivamente, siguiendo la tendencia de los resultados de área BET donde se tenían áreas superficiales mayores para partículas realizadas con la solución oxidada de  $H_2O_2$  correspondientes a partículas más pequeñas y más porosas.

## 5.6 Evaluación fotocatalítica.

Primero se analiza la demanda química de oxígeno (DQO) del agua coloreada simulada, dando como resultado  $240 \text{ mgO}_2/\text{L}$ , el cual es un valor medio que cumple con la resolución 631 de 2015 del ministerio de ambiente de Colombia, que indica que para la fabricación de productos textiles se acepta una DQO máxima de  $400 \text{ mgO}_2/\text{L}$ , sin embargo, el agua presenta un color azul fuerte que requiere un tratamiento para poder ser vertido al acueducto.

En la Figura 4-7 se muestran los resultados del porcentaje de remoción de cada uno de los catalizadores evaluados, además se muestra la evaluación de la fotólisis, evidenciándose que la muestra por si sola tiene una remoción del color de solo 25% en presencia de radiación UV, en cambio con presencia de alguno de los fotocatalizadores evaluados, se obtiene una remoción del color casi en su totalidad, el 91,6% de las muestras evaluadas obtuvieron un valor de remoción del 92%, siendo un excelente resultado para partículas sintetizadas a partir de un efluente de decapado, residuo que actualmente son una gran problema para las industrias de galvanizado en caliente.

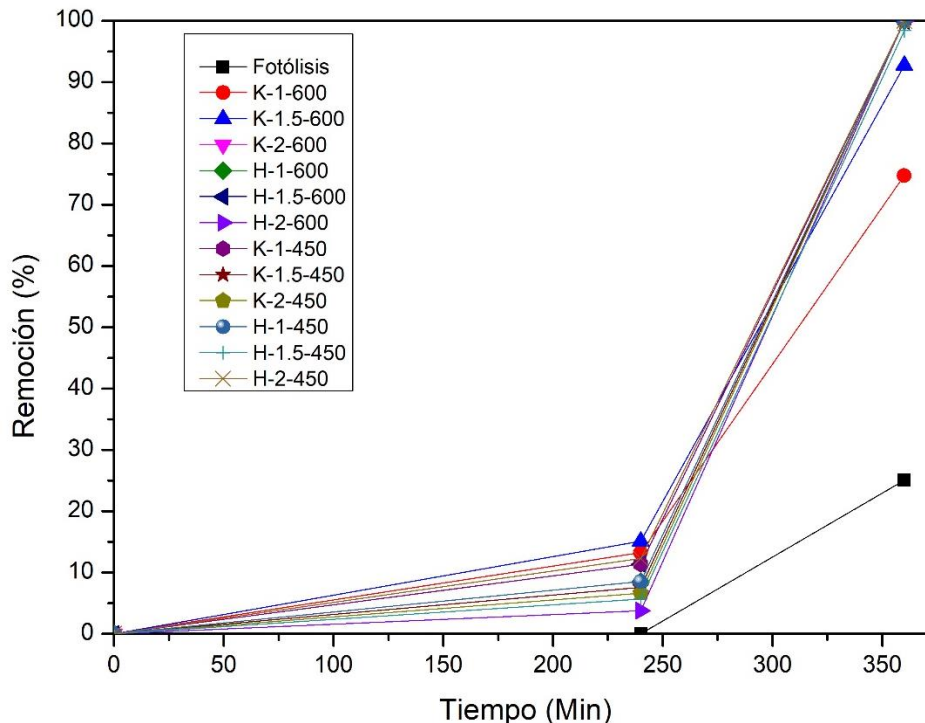


Figura 4-7: Remoción de colorante

La remoción del colorante ocurre en estos casos debido a la descomposición o separación de los compuestos orgánicos aromáticos de anillos bencénicos presentes en el colorante, los cuales son muy estables en el tiempo y requieren de un agente extra para su descomposición. En este caso el material fotoactivo se excita en presencia de luz UV, permitiendo la generación de electro-hueco y su estructura evita la recombinación de estos. Los electrones en la banda de conducción de  $ZnFe_2O_4$  reaccionan con el oxígeno ( $O_2$ ) para producir radicales superóxidos ( $\bullet O_2^-$ ) mientras que los agujeros en la banda de valencia de  $ZnO$  reaccionan con iones hidroxilo ( $OH^-$ ) generando radicales hidroxilos ( $\bullet OH$ ) a través de un proceso oxido-reducción. Además, los radicales  $\bullet O_2^-$  y  $\bullet OH$  generados interactúan con las moléculas de colorante adsorbidas, descomponiendo sus enlaces mediante la oxidación reducción de manera efectiva en  $CO_2$  y  $H_2O$ , promoviendo así su fotodescomposición [61].

En la Tabla 4-6 se presenta un comparativo de los resultados obtenidos respecto a los resultados reportados en la literatura. Al realizar la búsqueda bibliográfica solo se evidenciaron fotocatalizadores de  $ZnFe_2O_4 / ZnO$  sintetizados a partir de reactivos analíticos, con el trabajo realizado se demuestra que es posible obtener  $ZnFe_2O_4 / ZnO$  a partir de efluentes de decapado de la industria de galvanizado en caliente con capacidades fotocatalíticas iguales o superiores a las reportadas en la literatura para el mismo material sintetizado con reactivos de grado analíticos.

*Tabla 4-6: Tabla comparativa de trabajos previos sobre ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / ZnO como fotocatalizador para la degradación de colorantes.*

<b>Fotocatalizador</b>	<b>Método de Síntesis del Material</b>	<b>Colorante</b>	<b>Remoción (%)</b>	<b>Radiación</b>	<b>Ref.</b>
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / ZnO	Coprecipitación a partir de efluente industrial	Azul novacido para fibras poliamida	92%	UV	Este trabajo
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / ZnO	Hidrotermal (reactivos analíticos)	Azul de metileno	61,4%	Luz visible	[64]
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / ZnO	Coprecipitación (reactivos analíticos)	Azul de metileno	98%	UV- vis	[79]
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / ZnO	Solvotermal (reactivos analíticos)	Azul de metileno	91,2%	UV-vis	[65]
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / ZnO	Solvotermal (reactivos analíticos)	Azul de metileno	82,7%	Vis	
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / ZnO	Coprecipitación (reactivos analíticos)	Verde malaquita	93,1%	Luz solar	[61]
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / ZnO	Coprecipitación (reactivos analíticos)	Azul de metileno	90,3%	Luz solar	
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / ZnO	Coprecipitación (reactivos analíticos)	rodamina B	57,2%	Luz solar	

## **Capítulo 5 CAPITULO 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

### **6.1 Conclusiones.**

Cumpliendo los objetivos propuestos, se demuestra que es posible implementar un método para la valorización de los efluentes de decapado de la industrial de galvanizado por inmersión en caliente a partir del método de coprecipitación y obtener materiales útiles para proceso de degradación de colorantes por fotocatalisis. Se identifica las características del efluente de decapado industrial y establecen condiciones para la síntesis de partículas por el método de coprecipitación partiendo de una solución de decapado agotado oxidado con  $\text{KMnO}_4$  o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sintetizando oxalatos de hierro-zinc con ayuda de ácido oxálico; que al calcinar y caracterizar se confirma la obtención de óxidos bimetálicos de ferrita de zinc y óxido de zinc, logrando micropartículas alrededor de 160 y 250nm con la solución de decapado oxidada con  $\text{KMnO}_4$  y nanopartículas alrededor de 70 nm con la solución de decapado oxidada con  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Todos los materiales sintetizados fueron evaluados como fotocatalizadores para fomentar la remoción del colorante azul novacido en solución, obteniendo una remoción del color del 92% en el 91,6% de las muestras sintetizadas en presencia de un sistema de radiación UV.

En general se evidencia que con la ruta de síntesis con la solución de oxidada con  $\text{H}_2\text{O}_2$  se obtienen partículas de menor tamaño y mayor área superficial que la ruta con la solución oxidada con  $\text{KMnO}_4$ , además la temperatura de calcinación de 450 °C frente a la de 600 °C demostró obtener, para los dos casos, partículas más pequeñas y de mayor área superficial, por último, las variaciones en la concentración del agente precipitante ácido oxálico (1 M, 1,5 M y 2 M) no determinó significativamente las características de las partículas obtenidas. Se logra observar la viabilidad técnica de la valorización de estos efluentes de decapado de la industria de galvanizado por inmersión en caliente.

### **6.2 Recomendaciones para trabajos posteriores.**

Para trabajos posteriores se recomienda enfocarse en la síntesis a partir de la oxidación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  debido a que esta ruta demostró la obtención de nanopartículas de mayor área superficial que la ruta con  $\text{KMnO}_4$ , esta característica puede ser influyente en evaluaciones fotocatalíticas posteriores, como en la evaluación de las partículas obtenidas para la remoción de color en presencia de luz visible.

Se propone evaluar las propiedades fotocatalíticas de las partículas en el rango visible, ya que en este trabajo se demostró su excelente capacidad de remoción en el rango UV-vis y como se menciona en la literatura, partículas similares han presentado buenos resultados en el rango visible, lo cual facilita el tratamiento de aguas en general, permitiendo tener montajes de tratamiento más simples y de menor costo. También, continuar con los

estudios de fotocatalisis sobre los resultados obtenidos, se propone verificar la mineralización de la molécula del colorante degradado, debido a que en este trabajo se verificó el porcentaje de remoción del colorante, lo cual determina una degradación estética del colorante en el agua, cumpliendo con los objetivos del proyecto de investigación, pero aún falta verificar si el colorante presente se descompone en la solución en compuestos no contaminantes o en compuestos contaminantes sin color.

Por último, se podría realizar caracterizaciones especializadas como espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) o microscopia electrónica de transmisión de barrido (STEM) con el fin de determinar la estructura del compuesto obtenido, debido a que en este estudio no se logra determinar si el compuesto se encuentra en forma de core-shell o es una estructura de  $ZnFe_2O_4$  / ZnO homogénea.

### **6.3 Logros obtenidos con este proyecto**

Con el desarrollo de este proyecto se logra disminuir brechas del conocimiento en términos de tratamiento de residuos de la industria de galvanizado por inmersión en caliente, con la creación de un semillero junto a estudiantes de pregrado de la facultad de minas sobre la síntesis de nanopartículas a partir de efluentes de la industria de galvanizado por inmersión en caliente, logrando una publicación en la revista ION titulada “Síntesis de micro y nanopartículas a partir de efluentes del galvanizado por inmersión en caliente” en el año 2022. Además, se logra exponer el trabajo realizado en la modalidad de ponencia en el 2° congreso internacional objetivos de desarrollo sostenible en el 2021, en la modalidad de poster en el primer seminario de investigación en recursos minerales, materiales y nanotecnología (1<sup>er</sup> SRMMN) en el 2021, en la modalidad de ponente en el segundo seminario de investigación en recursos minerales, materiales y nanotecnología (2<sup>do</sup> SRMMN) en el 2021, en la modalidad de ponente en III simposio internacional de catálisis ambiental y energías renovables del año 2022, y por ultimo en la modalidad de poster en el XLIII encuentro nacional de la AMIDIQ en México 2022.

## 6.4 Bibliografía

- [1] Asociación Nacional de Empresarios de Colombia, “Guía práctica de galvanizado por inmersión en caliente,” p. 64, 2013, [Online]. Available: <http://www.galvanizadocolombia.com/index.php/publicaciones?task=document.viewdoc&id=6>
- [2] “Asociación Latinoamericana de Zinc - LATIZA,” 2012.
- [3] H. Samaniego Peña, “Valorización de efluentes de decapado ácido metálico. Recuperación de zinc,” *Tesis Dr. en Red*, 2006.
- [4] M. Zhang, C. Chen, L. Mao, and Q. Wu, “Use of electroplating sludge in production of fired clay bricks: Characterization and environmental risk evaluation,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 159, pp. 27–36, 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.10.130.
- [5] M. K. Sinha, S. Pramanik, S. K. Sahu, L. B. Prasad, M. K. Jha, and B. D. Pandey, “Development of an efficient process for the recovery of zinc and iron as value added products from the waste chloride solution,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 167, pp. 37–44, 2016, doi: 10.1016/j.seppur.2016.04.049.
- [6] S. Hu *et al.*, “Recovery of zinc and iron from hot-dip galvanizing spent pickle liquor using solvent extraction,” *J. Mol. Liq.*, vol. 362, p. 119741, 2022, doi: 10.1016/j.molliq.2022.119741.
- [7] Sonu *et al.*, “An overview of heterojunctioned ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> photocatalyst for enhanced oxidative water purification,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 5, p. 105812, 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105812.
- [8] P. Dasta, A. Pratap Singh, and A. Pratap Singh, “Zinc oxide nanoparticle as a heterogeneous catalyst in generation of biodiesel,” *Mater. Today Proc.*, vol. 52, pp. 751–757, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2021.10.143.
- [9] Q. Wang, L. Cao, Y. Wang, M. Qin, and Q. Wang, “Shell/core structure zinc oxide/iron oxide: A new sunscreen material against blue light,” *Mater. Lett.*, vol. 322, no. February, p. 132529, 2022, doi: 10.1016/j.matlet.2022.132529.
- [10] P. A. Vinosha, L. A. Mely, J. E. Jeronsia, S. Krishnan, and S. J. Das, “Synthesis and properties of spinel ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles by facile co-precipitation route,” *Optik (Stuttg.)*, vol. 134, pp. 99–108, 2017, doi: 10.1016/j.ijleo.2017.01.018.
- [11] S. Sharma *et al.*, “Carbon quantum dot supported semiconductor photocatalysts for efficient degradation of organic pollutants in water: A review,” *J. Clean. Prod.*, vol. 228, pp. 755–769, 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.04.292.
- [12] Y. Li, D. Chen, S. Fan, and T. Yang, “Enhanced visible light assisted Fenton-like degradation of dye via metal-doped zinc ferrite nanosphere prepared from metal-rich industrial wastewater,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 96, no. xxxx, pp. 185–192, 2019, doi: 10.1016/j.jtice.2018.11.006.

- [13] R. Al-Tohamy *et al.*, "A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 231, p. 113160, 2022, doi: 10.1016/j.ecoenv.2021.113160.
- [14] X. Li, Y. Hou, Q. Zhao, W. Teng, X. Hu, and G. Chen, "Capability of novel ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanotube arrays for visible-light induced degradation of 4-chlorophenol," *Chemosphere*, vol. 82, no. 4, pp. 581–586, 2011, doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.09.068.
- [15] M. C. Valor, I. M. Muñoz, T. María Jesus Fernández, L. M. J. Rivera, F. I. Ferrero, O. J. V. Escrig, and N. E. Gisbert, "ÍNDICE PRESENTACIÓN: LA ECONOMÍA CIRCULAR: UNA OPCIÓN INTELIGENTE 4 Marta de la Cuesta González UNED y Economistas sin Fronteras ECONOMÍA CIRCULAR-ESPIRAL. OPCIONES ESTRATÉGICAS DESDE EL RECICLAJE AL CAMBIO SISTÉMICO 7 Luis M. Jiménez Herrero Asociación p," *Econ. sin Front.*, vol. 37, 2020, [Online]. Available: [www.ecosfron.org](http://www.ecosfron.org)
- [16] DANE, "Boletín Técnico Cuenta ambiental y económica de flujos de materiales – residuos sólidos," *Dane*, pp. 1–19, 2020, [Online]. Available: [https://www.dane.gov.co/files/investigaciones/pib/ambientales/cuentas\\_ambientales/cuentas-residuos/Bt-Cuenta-residuos-2018p.pdf](https://www.dane.gov.co/files/investigaciones/pib/ambientales/cuentas_ambientales/cuentas-residuos/Bt-Cuenta-residuos-2018p.pdf)
- [17] S. Yang *et al.*, "Linear  $\alpha$ -olefin production with Na-promoted Fe-Zn catalysts via Fischer-Tropsch synthesis," *RSC Adv.*, vol. 9, no. 25, pp. 14176–14187, 2019, doi: 10.1039/c9ra02471a.
- [18] J. M. Magalhães, J. E. Silva, F. P. Castro, and J. A. Labrincha, "Physical and chemical characterisation of metal finishing industrial wastes," *J. Environ. Manage.*, vol. 75, no. 2, pp. 157–166, 2005, doi: 10.1016/j.jenvman.2004.09.011.
- [19] L. Pérez-Villarejo, S. Martínez-Martínez, B. Carrasco-Hurtado, D. Eliche-Quesada, C. Ureña-Nieto, and P. J. Sánchez-Soto, "Valorization and inertization of galvanic sludge waste in clay bricks," *Appl. Clay Sci.*, vol. 105–106, pp. 89–99, 2015, doi: 10.1016/j.clay.2014.12.022.
- [20] Frias *et al.*, "Novel process to recover by-products from the pickling baths of stainless steel," *Proj. Funded by Eur. Community under Ind. Mater. Technol. Program. (Brite-Euram III)*, *Proj. BE-3501, Contract BRPR-CT 97-0407*, pp. 1–3, 1997, [Online]. Available: <https://cordis.europa.eu/project/rcn/37577/factsheet/en>
- [21] A. C. Silva *et al.*, "Incorporation of galvanic waste (Cr, Ni, Cu, Zn, Pb) in a soda-lime-borosilicate glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, no. 4, pp. 1300–1305, 2008, doi: 10.1111/j.1551-2916.2008.02311.x.
- [22] J. P. Gong, K. Q. Luo, and Y. L. Huang, "Dynamic modeling & simulation for environmentally benign cleaning & rinsing," *Plat. Surf. Finish.*, vol. 84, no. 11, pp. 63–70, 1997.
- [23] A. Culcasi, R. Gueccia, S. Randazzo, A. Cipollina, and G. Micale, "Design of a novel membrane-integrated waste acid recovery process from pickling solution," *J. Clean. Prod.*, vol. 236, p. 117623, 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.117623.
- [24] V. y D. T. Ministerio de Ambiente, "Decreto 4741," *Minist. Ambient. Vivienda y Desarro.*



- Territ.*, no. 4741, p. 30, 2005.
- [25] S. Bao *et al.*, "Highly selective removal of Zn(II) ion from hot-dip galvanizing pickling waste with amino-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> magnetic nano-adsorbent," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 462, pp. 235–242, 2016, doi: 10.1016/j.jcis.2015.10.011.
- [26] I. C. Chou, Y. M. Kuo, C. Lin, J. W. Wang, C. T. Wang, and G. P. Chang-Chien, "Electroplating sludge metal recovering with vitrification using mineral powder additive," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 58, pp. 45–49, 2012, doi: 10.1016/j.resconrec.2011.10.006.
- [27] A. Arguillarena, M. Margallo, A. Urtiaga, and A. Irabien, "Life-cycle assessment as a tool to evaluate the environmental impact of hot-dip galvanisation," *J. Clean. Prod.*, vol. 290, p. 125676, 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.125676.
- [28] Z. Fang, X. Qiu, J. Chen, and X. Qiu, "Degradation of metronidazole by nanoscale zero-valent metal prepared from steel pickling waste liquor," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 100, no. 1–2, pp. 221–228, 2010, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.07.035.
- [29] H. I. S. A. Pablo Esteban Zaruma Arias, José Bernardo Proal Nájera, Isaías Chaires Hernández, "Los Colorantes Textiles Industriales Y Tratamientos Óptimos De Sus Efluentes De Agua Residual: Una Breve Revisión Textile Industrial Dyes and optimal wastewater effluents treatments: A short review," *Rev. la Fac. Ciencias Químicas*, vol. 19, pp. 38–47, 2018.
- [30] P. I. Bruto, "Boletín Técnico Producto Interno Bruto ( PIB ) Boletín Técnico," pp. 1–47, 2022.
- [31] L. F. Garcés and G. A. Penuela, "Fotocatálisis de las aguas residuales de la industria textil utilizando colector solar," *Rev. Lasallista Investig*, vol. 4, no. 2, pp. 24–31, 2012, [Online]. Available: [http://www.scielo.org.co/scielo.php?pid=S1794-44492007000200004&script=sci\\_arttext&tlng=es](http://www.scielo.org.co/scielo.php?pid=S1794-44492007000200004&script=sci_arttext&tlng=es)
- [32] J. Tang, Y. Pei, Q. Hu, D. Pei, and J. Xu, "The Recycling of Ferric Salt in Steel Pickling Liquors: Preparation of Nano-sized Iron Oxide," *Procedia Environ. Sci.*, vol. 31, pp. 778–784, 2016, doi: 10.1016/j.proenv.2016.02.071.
- [33] S. B. Zueva *et al.*, "Recovery of zinc from treatment of spent acid solutions from the pickling stage of galvanizing plants," *Sustain.*, vol. 13, no. 1, pp. 1–8, 2021, doi: 10.3390/su13010407.
- [34] V. N. Kalpana, B. A. S. Kataru, N. Sravani, T. Vigneshwari, A. Panneerselvam, and V. Devi Rajeswari, "Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles using culture filtrates of *Aspergillus niger*: Antimicrobial textiles and dye degradation studies," *OpenNano*, vol. 3, no. March, pp. 48–55, 2018, doi: 10.1016/j.onano.2018.06.001.
- [35] S. Li, S. Krishnamoorthy, A. Li, G. D. Meitzner, and E. Iglesia, "Promoted iron-based catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis: Design, synthesis, site densities, and catalytic properties," *J. Catal.*, vol. 206, no. 2, pp. 202–217, 2002, doi: 10.1006/jcat.2001.3506.
- [36] M. Mishra and D. M. Chun, "α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a photocatalytic material: A review," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 498, pp. 126–141, 2015, doi: 10.1016/j.apcata.2015.03.023.

- [37] S. D. Roy, K. C. Das, and S. S. Dhar, "Conventional to green synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles; its application as catalyst, photocatalyst and toxicity: A short review," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 134, no. September, p. 109050, 2021, doi: 10.1016/j.inoche.2021.109050.
- [38] A. Fouda, S. EL-Din Hassan, S. S. Salem, and T. I. Shaheen, "In-Vitro cytotoxicity, antibacterial, and UV protection properties of the biosynthesized Zinc oxide nanoparticles for medical textile applications," *Microb. Pathog.*, vol. 125, no. September, pp. 252–261, 2018, doi: 10.1016/j.micpath.2018.09.030.
- [39] N. A. Zakariya, S. Majeed, and W. H. W. Jusof, "Investigation of antioxidant and antibacterial activity of iron oxide nanoparticles (IONPS) synthesized from the aqueous extract of *Penicillium* spp.," *Sensors Int.*, vol. 3, no. November 2021, pp. 1–9, 2022, doi: 10.1016/j.sintl.2022.100164.
- [40] C. L. Doolette, T. L. Read, N. R. Howell, T. Cresswell, and E. Lombi, "Zinc from foliar-applied nanoparticle fertiliser is translocated to wheat grain: A <sup>65</sup>Zn radiolabelled translocation study comparing conventional and novel foliar fertilisers," *Sci. Total Environ.*, vol. 749, p. 142369, 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.142369.
- [41] S. Chareon, H. O. T. Dip, and C. Limited, "HOT DIP GALVANIZED COATING PROCEDURE SANG CHAREON HOT DIP GALVANIZE COMPANY LIMITED Tappan Zee Bridge," 2008, [Online]. Available: <http://www.sangchareongroup.com/images/brochure/Brochure.pdf>
- [42] S. L. McArthur, "Thin films of Vanadium Oxide Grown on Vanadium metal," *Surf. Interface Anal.*, vol. 38, no. c, pp. 1380–1385, 2006, doi: 10.1002/sia.
- [43] B. Guo, B. Liu, J. Yang, and S. Zhang, "The mechanisms of heavy metal immobilization by cementitious material treatments and thermal treatments: A review," *J. Environ. Manage.*, vol. 193, pp. 410–422, 2017, doi: 10.1016/j.jenvman.2017.02.026.
- [44] G. Scheer and M. Huckshold, *Design and Manufacturing according to Hot-Dip Galvanizing Requirements*. 2011. doi: 10.1002/9783527636884.ch7.
- [45] J. D. Hernández, "Detection of the critical points of the hot-dip galvanizing process: a focus on sustainability and sustainable development," p. 148, 2018.
- [46] M. Regel-Rosocka, "A review on methods of regeneration of spent pickling solutions from steel processing," *J. Hazard. Mater.*, vol. 177, no. 1–3, pp. 57–69, 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.12.043.
- [47] R. Huang, Z. Fang, X. Fang, and E. P. Tsang, "Ultrasonic Fenton-like catalytic degradation of bisphenol A by ferrous oxide (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles prepared from steel pickling waste liquor," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 436, pp. 258–266, 2014, doi: 10.1016/j.jcis.2014.08.035.
- [48] Q. Y. Chen, M. Tyrer, C. D. Hills, X. M. Yang, and P. Carey, "Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review," *Waste Manag.*, vol. 29, no. 1, pp. 390–403, 2009, doi: 10.1016/j.wasman.2008.01.019.
- [49] B. Tang, L. Yuan, T. Shi, L. Yu, and Y. Zhu, "Preparation of nano-sized magnetic particles

- from spent pickling liquors by ultrasonic-assisted chemical co-precipitation," *J. Hazard. Mater.*, vol. 163, no. 2–3, pp. 1173–1178, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.07.095.
- [50] P. Dvořák and J. Jandová, "Hydrometallurgical recovery of zinc from hot dip galvanizing ash," *Hydrometallurgy*, vol. 77, no. 1–2, pp. 29–33, 2005, doi: 10.1016/j.hydromet.2004.10.007.
- [51] U. P. M. Ashik, S. Kudo, and J. Hayashi, *An Overview of Metal Oxide Nanostructures*. Elsevier Ltd., 2018. doi: 10.1016/b978-0-08-101975-7.00002-6.
- [52] A. H. M. Yusoff, M. N. Salimi, and M. F. Jamlos, "A review: Synthetic strategy control of magnetite nanoparticles production," *Adv. Nano Res.*, vol. 6, no. 1, pp. 1–19, 2018, doi: 10.12989/anr.2018.6.1.001.
- [53] S. Sanaei-Rad, M. A. Ghasemzadeh, and S. S. Aghaei, "Synthesis and structure elucidation of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/IRMOF-3/GO for the drug delivery of tetracycline and evaluation of their antibacterial activities," *J. Organomet. Chem.*, vol. 960, p. 122221, 2022, doi: 10.1016/j.jorganchem.2021.122221.
- [54] J. Lian, Q. Ouyang, P. E. Tsang, and Z. Fang, "Fenton-like catalytic degradation of tetracycline by magnetic palygorskite nanoparticles prepared from steel pickling waste liquor," *Appl. Clay Sci.*, vol. 182, no. July, p. 105273, 2019, doi: 10.1016/j.clay.2019.105273.
- [55] K. Babooram and Z. G. Ye, "Novel solution routes to ferroelectrics and relaxors," *Handb. Adv. Dielectr. Piezoelectric Ferroelectr. Mater. Synth. Prop. Appl.*, vol. 3, pp. 852–883, 2008, doi: 10.1533/9781845694005.7.852.
- [56] C. P. Romao, K. J. Miller, C. A. Whitman, M. A. White, and B. A. Marinkovic, *Negative Thermal Expansion (Thermomiotic) Materials*, vol. 4. Elsevier Ltd., 2013. doi: 10.1016/B978-0-08-097774-4.00425-3.
- [57] M. C. Paganini, A. Giorgini, N. P. F. Gonçalves, C. Gionco, A. Bianco Prevot, and P. Calza, "New insight into zinc oxide doped with iron and its exploitation to pollutants abatement," *Catal. Today*, vol. 328, no. September 2018, pp. 230–234, 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2018.10.054.
- [58] R. Saleh and N. F. Djaja, "Transition-metal-doped ZnO nanoparticles: Synthesis, characterization and photocatalytic activity under UV light," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 130, pp. 581–590, 2014, doi: 10.1016/j.saa.2014.03.089.
- [59] A. Akbari, M. Amini, A. Tarassoli, B. Eftekhari-Sis, N. Ghasemian, and E. Jabbari, "Transition metal oxide nanoparticles as efficient catalysts in oxidation reactions," *Nano-Structures and Nano-Objects*, vol. 14, pp. 19–48, 2018, doi: 10.1016/j.nanoso.2018.01.006.
- [60] P. Falak, S. A. Hassanzadeh-Tabrizi, and A. Saffar-Teluri, "Synthesis, characterization, and magnetic properties of ZnO-ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with high photocatalytic activity," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 441, pp. 98–104, 2017, doi: 10.1016/j.jmmm.2017.05.044.
- [61] S. Choudhary, D. Hasina, M. Saini, M. Ranjan, and S. Mohapatra, "Facile synthesis, morphological, structural, photocatalytic and optical properties of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO hybrid nanostructures," *J. Alloys Compd.*, vol. 895, p. 162723, 2022, doi:

- 10.1016/j.jallcom.2021.162723.
- [62] H. Derikvandi and A. Nezamzadeh-Ejhieh, "A comprehensive study on enhancement and optimization of photocatalytic activity of ZnS and SnS<sub>2</sub>: Response Surface Methodology (RSM), n-n heterojunction, supporting and nanoparticles study," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 348, pp. 68–78, 2017, doi: 10.1016/j.jphotochem.2017.08.007.
- [63] R. Srivastava and B. C. Yadav, "Ferrite materials: Introduction, synthesis techniques, and applications as sensors," *Int. J. Green Nanotechnol. Biomed.*, vol. 4, no. 2, pp. 141–154, 2012, doi: 10.1080/19430892.2012.676918.
- [64] T. T. Loan, D. K. Huy, N. P. Duong, T. D. Hoan, S. Soontaranon, and W. Klysubun, "Facile synthesis and characterization of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZnO nanocomposite: An insight into structure and formation," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 193, no. January, p. 109977, 2022, doi: 10.1016/j.radphyschem.2022.109977.
- [65] M. Kuang *et al.*, "Synthesis of octahedral-like ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> heterojunction photocatalysts with superior photocatalytic activity," *Solid State Sci.*, vol. 96, no. March, p. 105901, 2019, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2019.05.012.
- [66] T. R. Sobahi and M. S. Amin, "Synthesis of ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ Pt nanoparticles heterojunction photocatalysts with superior photocatalytic activity," *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 3, pp. 3558–3564, 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.10.073.
- [67] S. Randazzo, D. La Corte, R. Guercia, A. Cipollina, and G. Micale, "Metals recovery from waste pickling solutions by reactive precipitation," *Chem. Eng. Trans.*, vol. 86, no. i, pp. 1045–1050, 2021, doi: 10.3303/CET2186175.
- [68] K. R. Lee, J. Kim, and J. G. Jang, "Recovery of zinc in spent pickling solution with oxalic acid," *Korean Chem. Eng. Res.*, vol. 55, no. 6, pp. 785–790, 2017, doi: 10.9713/kcer.2017.55.6.785.
- [69] A. Verma, R. Kore, D. R. Corbin, and M. B. Shiflett, "Metal Recovery Using Oxalate Chemistry: A Technical Review," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, no. 34, pp. 15381–15393, 2019, doi: 10.1021/acs.iecr.9b02598.
- [70] A. Pathak, A. Roy, and M. Manna, "Recovery of zinc from industrial waste pickling liquor," *Hydrometallurgy*, vol. 163, pp. 161–166, 2016, doi: 10.1016/j.hydromet.2016.04.006.
- [71] M. Z. Chekroun, M. A. Benali, I. E. Yahiaoui, M. Debab, M. Z. Belmehdi, and H. Tabet-derraz, "Optical properties behavior of ZnO nanoparticles deposited on glass in the ultraviolet – visible spectral range : Experimental and numerical study," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 132, no. May, p. 112769, 2022, doi: 10.1016/j.optmat.2022.112769.
- [72] M. A. Benali *et al.*, "Synthesis and analysis of SnO<sub>2</sub>/ZnO nanocomposites: Structural studies and optical investigations with Maxwell–Garnett model," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 240, no. July 2019, p. 122254, 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.122254.
- [73] D. A. Ferreira, L. M. Z. Prados, D. Majuste, and M. B. Mansur, "Hydrometallurgical separation of aluminium, cobalt, copper and lithium from spent Li-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 187, no. 1, pp. 238–246, 2009, doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.10.077.

- [74] Ministerio de Ambiente y Desarrollo sostenible, “Resolución 631 de 2015 (Ministerio de Ambiente y Desarrollo sostenible),” *Por la cual se Establ. los parámetros y los valores límites máximos Permis. en los vertimientos puntuales a cuerpos aguas Superf. y a los Sist. alcantarillado público y se dictan otras disposiciones.*, vol. 2015, no. 49, p. 73, 2015, [Online]. Available: [http://www.minambiente.gov.co/images/normativa/app/resoluciones/d1-res\\_631\\_marz\\_2015.pdf](http://www.minambiente.gov.co/images/normativa/app/resoluciones/d1-res_631_marz_2015.pdf)
- [75] H. Mehrzadeh, A. Niaei, H. H. Tseng, D. Salari, and A. Khataee, “Synthesis of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for photocatalytic removal of toluene from gas phase in the annular reactor,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 332, pp. 188–195, 2017, doi: 10.1016/j.jphotochem.2016.08.028.
- [76] O. Bakina, E. Glazkova, N. Rodkevich, A. Mosunov, V. Chzhou, and M. Lerner, “Electroexplosive synthesis of composite ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Zn nanoparticles with photocatalytic and antibacterial activity,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 152, no. August, p. 107076, 2022, doi: 10.1016/j.mssp.2022.107076.
- [77] M. Sundararajan *et al.*, “Physica B : Physics of Condensed Matter A comparative study on NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel nanoparticles : Structural , surface chemistry , optical , morphology and magnetic studies,” *Phys. B Phys. Condens. Matter*, vol. 644, no. April, p. 414232, 2022, doi: 10.1016/j.physb.2022.414232.
- [78] B. Arunkumar, S. Johnson Jeyakumar, J. Vasudevan, M. Jothibas, and A. Sindhya, “Scrutiny of the magnetic properties of ZnO nanoparticles by solid state reaction method,” *Mater. Today Proc.*, no. xxxx, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2022.06.036.
- [79] R. Rameshbabu, N. Kumar, A. Karthigeyan, and B. Neppolian, “Visible light photocatalytic activities of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZnO nanoparticles for the degradation of organic pollutants,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 181, pp. 106–115, 2016, doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.06.040.