

Síntesis de micro y nanopartículas a partir de efluentes del decapado de la industria de galvanizado por inmersión en caliente

Alejandro Ramírez Marín¹; Juan Diego Torres de la Ossa²; Manuel Felipe Torres Perdomo²; Maria José Vásquez Canabal¹; Luz M. Ocampo-Carmona^{1a}

¹Departamento de Materiales y Materiales, ²Departamento de Procesos y Energía, Universidad Nacional de Colombia, Calle 75 # 79A 51 Bloque M17 of. 407-05, Medellín – Colombia.

^almocampo@unal.edu.co

Fecha recepción: septiembre 30 de 2022

Fecha aceptación: diciembre 15 de 2022

Resumen

El proceso de galvanizado en caliente es una de las técnicas de protección contra la corrosión del acero más utilizadas y consiste en la inmersión del acero en un baño de zinc fundido. Este proceso consta de varias etapas y cada una de ellas produce residuos sólidos o efluentes con contenido metálico, que deben ser tratados antes de ser dispuestos en los vertedores y alcantarillado público. Estos residuos son alrededor de 1 000 000 t/año a nivel mundial. La eliminación segura de éstos es de gran importancia para la protección del medio ambiente. La etapa más crítica de este proceso es el decapado, que genera efluentes muy complejos de tratar debido al carácter ácido y contenido metálico, pero son de interés para la obtención de materiales de valor agregado. En este artículo se obtienen micro y nanopartículas de hierro y zinc a partir de efluentes de decapado de la industria del galvanizado en caliente, utilizando cuatro rutas diferentes de síntesis química (co-precipitación y sol-gel), obteniéndose partículas con diferentes tamaños, morfologías y estructuras cristalinas.

Palabras clave: Galvanizado en caliente; Decapado; Nanopartículas; Síntesis química; Hierro; Zinc.

Synthesis of micro and nanoparticles from pickling effluents from the hot-dip galvanizing industry

Abstract

The hot-dip galvanizing process is one of the most widely used techniques for protecting steel against corrosion and consists of immersing the steel in a bath of molten zinc. This process consists of several stages and each of them produces solid waste or effluents with metallic content, which must be treated before being disposed of in landfills and public sewers. These residues are around 1,000,000 t/year worldwide. The safe disposal of these is of great importance for the protection of the environment. The most critical stage of this process is pickling, which generates effluents that are very complex to treat due to their acidic character and metallic content, but they are of interest for obtaining value-added materials. In this article, micro and nanoparticles of iron and zinc are obtained from pickling effluents from the hot-dip galvanizing industry, using four different routes of chemical synthesis (co-precipitation and sol-gel), obtaining particles with different sizes, morphologies and crystal structures.

Keywords: Hot dip galvanizing; Pickling; Nanoparticles; Chemical synthesis; Iron; Zinc.

Síntese de micro e nanopartículas de efluentes de decapagem da indústria de galvanização a quente

Resumo

O processo de galvanização a quente é uma das técnicas de proteção contra corrosão mais utilizadas para o aço e consiste na imersão da peça de aço em um banho de zinco fundido. Este processo consiste em várias etapas e cada uma delas produz resíduos sólidos ou efluentes com teor metálico. Esses resíduos giram em torno de 1 000 000 t/ano em todo o mundo. O descarte seguro desses importantes é de grande importância para a proteção do meio ambiente. A etapa mais crítica desse processo é a decapagem, que gera efluentes muito complexos de tratar, mas de interesse para a obtenção de materiais de valor agregado. Neste artigo, micro e nanopartículas de ferro e zinco são obtidas a partir de quatro diferentes rotas de síntese química utilizando efluentes de decapagem da indústria de galvanização a quente como solução de partida, através de coprecipitação e síntese sol-gel, obtendo partículas de diferentes tamanhos, morfologias e estruturas cristalinas.

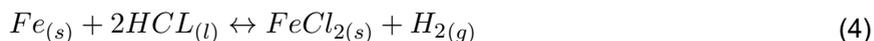
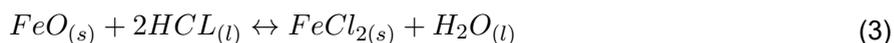
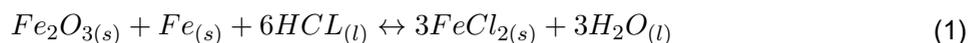
Palavras-chave: Galvanização por imersão a quente; Decapagem; Nanopartículas; Síntese química; Ferro; Zinco.

Introducción

El proceso de la industria de galvanizado por inmersión en caliente es realizado a piezas de acero con el fin de recubrirlas con una capa de zinc protectora frente a la corrosión. Este proceso se realiza en varias etapas: preparación de la superficie de la pieza a galvanizar y galvanizado. La preparación superficial, abarca a su vez tres subetapas: desengrase, para extraer grasas superficiales; decapado, que utiliza ácidos para eliminar el óxido superficial o, en caso de piezas galvanizadas que no cumplen los parámetros de calidad se elimina el recubrimiento de zinc; y por último el fluxado, que facilita la aleación entre zinc y hierro. Posteriormente, se procede a realizar el galvanizado en un baño de zinc fundido, y por último se inspecciona la pieza galvanizada. Estas etapas generan una gran cantidad de efluentes

tóxicos debido a su alta carga metálica [1]. Las industrias de galvanizado en el caliente producen una cantidad notable de residuos de alta complejidad; p.e. en la unión europea se producen aproximadamente 150 000 t/año [2,3], equivalente a pérdidas anuales de ácidos, metales y costos de tratamientos por un valor total de 121,6 millones de euros para la industria de la unión europea [4]. A nivel mundial, se producen alrededor de 1 000 000 t/año de este tipo de residuos [5].

La capa de óxido sobre la superficie del acero está constituida mayoritariamente por wustita (FeO), y en menor cantidad por hematita (Fe₂O₃) y magnetita (Fe₃O₄) [6]. Y las posibles reacciones químicas entre la capa superficial y la solución decapante están dadas por las ecuaciones 1, 2, 3 y 4; de las cuales predomina la reacción 3 debido a la presencia mayoritaria de FeO en la superficie del material [7].



El fin de la vida útil de un baño decapante es cuando se sobrepasa el punto de saturación de Fe (~150 g/L), o de Zn (160 - 200 g/L). De esta manera, se genera un efluente compuesto comúnmente por HCl alrededor del 8 - 10 %, sales como FeCl₂ y ZnCl₂, iones de Fe⁺², Zn⁺² y trazas de Fe⁺³. Además, también se genera un lodo constituido por diferentes metales en niveles trazas como Cr, Co, Ni, Al, entre otros [8,9]. La disposición final de estos efluentes se ha convertido en un problema de tipo ambiental y económico. Por lo tanto, se han investigado diversas alternativas para recuperar estos residuos. Actualmente existen diferentes métodos para tratar estos efluentes: (a) procesos de neutralización y encapsulamiento en matrices cerámicas [10,11], y (b) métodos de recuperación de metales, siendo estos últimos más relevantes ya que representan una gran oportunidad de aprovechamiento para la síntesis química de materiales micro- y nanoparticulados, de gran valor agregado y alta demanda por sus características únicas. En la

literatura se han reportado diferentes métodos de síntesis a partir de este tipo efluentes o a partir de soluciones analíticas con componentes similares a los presentes en estos efluentes [12,13,14]. Actualmente, la comunidad científica ha mostrado gran interés por el desarrollo de nanopartículas, debido a que sus características y propiedades son sobresalientes en la descontaminación de aguas residuales de metales pesados tales como plomo, cromo VI, níquel, cobre o mercurio, en la catálisis de reacciones químicas para la degradación de compuestos orgánicos, entre otras aplicaciones [15,16,17].

En este artículo, se obtienen materiales particulados a partir de efluentes industriales del proceso de galvanizado por inmersión en caliente por cuatro rutas de síntesis: (a) coprecipitación química con hidróxido de sodio para la obtención de óxidos de hierro-zinc [18]; (b) coprecipitación química para la obtención de akaganeita [19]; (c) síntesis sol-gel para la obtención goetita [20] y; (d) coprecipitación para la síntesis de oxalatos de

hierro-zinc, que al ser calcinados posteriormente, se pueden obtener partículas de óxidos bimetálicos de hierro-zinc [8,21,22]. En estas síntesis se controlan variables como temperatura, velocidad de adición de agentes y concentración de agentes precipitantes, entre otras. Esto permite obtener partículas con tamaños, área superficial, porosidad y estructuras cristalinas diferentes, entre otras [14]. Estas características son claves para aplicaciones específicas como la catálisis y fotocatalisis de reacciones, adsorción de contaminantes y recubrimiento de superficies [15,23,24].

Metodología

A continuación, se describirá el proceso de recolección del efluente y cada una de las rutas de síntesis de partículas.

Recolección y caracterización del efluente: Se recolectó el efluente gastado de la etapa de decapado de una empresa de galvanizado por inmersión en caliente. Inicialmente, se tomó una muestra la cual fue conservada y vigilada de manera adecuada para garantizar la integridad de ésta. Posteriormente, se filtró para la remoción de sólidos y luego se analizó el contenido de Fe y Zn en la muestra por espectrofotometría de absorción atómica de llama (AAS) de la marca Thermo Fisher Scientific iCE 3000 series, además del pH y el potencial, usando un multiparámetro marca Hach HQ40D. Debido a que la sonda del equipo sólo leía valores de $\text{pH} > 2$ hubo la necesidad de hacer la lectura en un pH-metro marca Hanna HI110. Por último, se realizó la medición de demanda química de oxígeno (DQO) y contenido de cloruro del enfuete en el laboratorio certificado de la Universidad Pontificia Bolivariana, a partir del método de Mohr para la medición de cloruros por precipitación, donde el ión cloruro precipita como AgCl (cloruro de plata), utilizando como patrón una solución de AgNO_3 (nitrato de plata) de concentración conocida y como indicador el K_2CrO_4 (cromato de potasio).

Ruta A: Coprecipitación química para la obtención de óxidos bimetálicos de Fe-Zn: Se adiciona hidróxido de sodio de manera estequiométrica y controlada a la solución de decapado a $60\text{ }^\circ\text{C}$ y agitación vigorosa, variando la concentración del agente precipitante en 1, 2 y 3 M. Las muestras fueron secadas a $70\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h y calcinadas

a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h. Antes del proceso los efluentes tenían un color verde oliva, conforme se agregó el agente precipitante la solución tomó un color azul oscuro y se volvió turbia. En el reposo, la mezcla decantó y tomó un color azul más claro. Durante el secado, las muestras cambiaron a un color naranja óxido y, por último, durante la calcinación, las muestras se oscurecieron y tomaron un color café oscuro, con pequeños puntos brillantes. Al final se obtuvo un polvo marrón/rojizo que se vuelve más oscuro conforme aumenta la concentración del hidróxido de sodio [18].

Ruta B - Coprecipitación química para la obtención de akaganeita [19]: Antes de llevar a cabo la reacción, se oxidó la muestra de decapado con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) 13 %p, con el objetivo de oxidar los iones Fe^{+2} a Fe^{+3} , usando una relación agente oxidante H_2O_2 /solución de decapado de 10:1. A esta solución se le adicionaron 15 g de urea con el objetivo de acelerar la hidrólisis del ion Fe^{+3} y la formación de akaganeita ($\beta\text{-FeOOH}$) cuando ésta se descompone alrededor de los $60\text{ }^\circ\text{C}$ [19]. Se agregó hidróxido de sodio para regular el pH entre 0,8 y 1,4, todo a temperatura ambiente. Posteriormente, se llevó a ebullición con reflujo en un balón de destilación por aproximadamente 40 min, momento en el cual se observa un cambio en la coloración, pasando de negro a rojo, y en la turbidez (se pudo notar el sólido suspendido). La solución fue lavada con agua destilada y sometida a un tratamiento con ultrasonido por 10 min. Finalmente, se centrifugó la muestra para facilitar la posterior filtración y secado de las partículas obtenidas, con una coloración igualmente marrón/rojiza.

Ruta C - Síntesis sol-gel para la obtención de goetita [20]: consistió en mezclar 200 mL del efluente del decapado con etilenglicol, variando su proporción, obteniendo una solución de color verde oliva. Posteriormente, la solución fue calentada en una plancha a $80\text{ }^\circ\text{C}$ hasta evidenciar una apariencia gelatinosa. Luego, se incrementó la temperatura a $110\text{ }^\circ\text{C}$ hasta lograr evaporar por completo la fase líquida del coloide formado, observándose una coloración verde opaca y, una vez obtenido el gel, se secó durante dos días a $80\text{ }^\circ\text{C}$ y se procedió a calcinar, adquiriendo una coloración café oscura.

Ruta D - Síntesis de óxidos bimetálicos de Fe-Zn a partir de oxalatos: Los óxidos bimetálicos de Fe-Zn se sintetizaron por coprecipitación usando

la misma solución oxidada del método B, y una concentración de 1,5 M de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) como agente precipitante. Partiendo de la misma solución oxidada con H_2O_2 del método B, se llevó a cabo la precipitación total de ambos iones (Fe^{2+} restantes no oxidados y Zn^{2+}) con $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ en una relación de agente precipitante/solución de 1:1, a una temperatura de trabajo de $40 \pm 2^\circ\text{C}$ bajo agitación constante y adición del agente precipitante a la solución de decapado con un flujo de 8 mL/min. Una vez obtenidos los precipitados, se filtraron usando papel de filtro analítico y se lavaron con agua desionizada hasta obtener una conductividad en el agua de lavado menor a $200 \mu\text{S}/\text{cm}$, con el fin de asegurar que el precipitado no contenga posibles subproductos como sales y excesos del sobrenadante. Finalmente, los precipitados obtenidos se calcinaron en una mufla bajo atmósfera de aire a 450°C , con una rampa de calentamiento constante de 1 h hasta la temperatura deseada y se mantuvo la temperatura por 2 h, posterior a la calcinación los precipitados pasaron de un color amarillo claro a un rojo-vino tinto fuerte, muy similar al del método B [16,22].

Todas las partículas obtenidas fueron analizadas por difracción de rayos X (DRX) en un equipo PANalytical Xpert Pro MPD, microscopía electrónica de barrido (SEM) en un equipo JEOL JSM-6490LV con adaptación de espectroscopia de rayos X (EDS) INCA PentaFETx3 Oxford Instruments. Para adherir el material al porta muestras para el análisis por SEM se utiliza cinta de carbono. El área superficial específica (área BET) se realizó en un Micromeritics- Germini VII.

Resultados y discusión

Caracterización del efluente

El efluente recolectado y analizado arrojó un valor de potencial de 407,3 mV y de pH de -0,8. Este valor de pH muestra la peligrosidad del efluente debido a la alta concentración de ácido clorhídrico; también se determinó la concentración de hierro y zinc presente en la solución de decapado gastado, obteniendo un valor de 161,08 g Zn/L de hierro y de 182,27 g Fe/L de zinc, evidenciando que la solución ya se encontraba en el límite de saturación para los dos compuestos como se reporta la literatura. Por último, al realizar la medición de contenido de cloruro se determina que presenta 245,56 g Cl⁻/L y un DQO de 25,25 g O₂/L.

Estos resultados reflejan los altos contenidos de agentes contaminantes presentes en este tipo de efluentes, como la presencia muy elevada de metales y ácido, convirtiéndose en un residuo medioambientalmente peligroso y de complejidad para su tratamiento debido a sus componentes presentes.

Caracterización por Difracción de rayos – X (DRX).

En la ruta A (Figura 1, Ruta A) se obtuvo un óxido de zinc y hierro [25] con una estructura altamente cristalina, se observa la presencia de cloruro de sodio (NaCl) [26], que se forma como subproducto de la reacción del hidróxido de sodio con el ion cloruro presente en las muestras de decapado, lo cual se pudo evitar si la muestra hubiera sido lavada con agua destilada antes de su secado y calcinación. Por su parte, la imagen de la ruta B (Figura 1, Ruta B) muestra mucho ruido entre los picos, lo cual se debe a la presencia de una o varias sustancias amorfas en la muestra, sin embargo, se logra determinar que la estructura predominante es la Akaganeita ($\beta\text{-FeOOH}$) [25]. De otro lado, en la ruta de síntesis C, se identifica la presencia de goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) (Figura 1, Ruta C), otra forma de oxi-hidróxido de hierro, de estructura cristalina ortorrómbica, con picos cristalinos bien definidos [26]. En el caso de la ruta de síntesis D, se identifica la estructura cristalina cúbica spinel de ZnFe_2O_4 (Figura 1, Ruta D), no presencia de contaminantes de cloruro de sodio en la muestra, debido que se realizaron los lavados previos al secado y calcinación [8,21,24].

Variando parámetros de proceso se logra obtener del mismo efluente de decapado, diferentes materiales particulados a base de hierro y zinc con diferentes estructuras cristalinas y similitudes cercanas al 70 % o más a las reportadas en la literatura. Vale la pena resaltar que estas síntesis fueron realizadas a partir de efluentes industriales, por lo cual pueden presentar contaminantes en su estructura, alcanzando similitudes cristalinas por debajo de las reportadas en la literatura para partículas sintetizadas a partir de soluciones analíticas controladas. De igual manera se demuestra que este efluente es un residuo valorizable, siendo de gran interés para la obtención de materiales a base de hierro zinc con diferentes características, que pueden ser utilizados para recubrir superficies, catalizar reacciones o descontaminar aguas de Cr (VI), Cd, Pb, entre otros metales pesados.

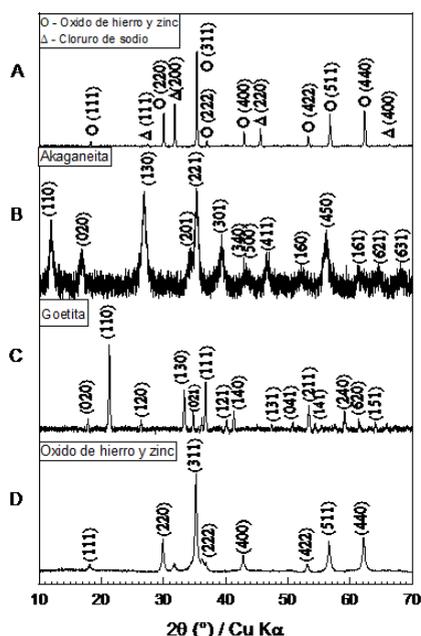


Figura 1. Patrones de difracción de las partículas obtenidas. **Ruta A:** Óxidos bimetálicos de Fe-Zn a partir de hidróxidos. **Ruta B:** Síntesis de akaganeita; **Ruta C:** sol-gel para la obtención de goetita; **Ruta D:** óxidos bimetálicos de Fe-Zn a partir de oxalatos.

Caracterización por microscopía electrónica de Barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS).

En el método A se pueden apreciar cristales irregulares y aglomerados de ZnFe₂O₄ alrededor de 500 nm (**Figura 2A**). Esta aglomeración puede ser explicada por el fenómeno de sinterización que ocurre durante la calcinación de las muestras a 900 °C. En este proceso las partículas, mediante coalescencia por difusión, continúan en estado sólido a pesar de la alta temperatura, la difusión atómica tiene lugar entre las superficies de contacto de las partículas y se unen químicamente, formando un solo bloque [26]. Por EDS se puede ver que la muestra está formada mayoritariamente por hierro, zinc y oxígeno, por lo que es posible concluir que sí se formaron óxidos de hierro-zinc. En esta muestra se evidencia la presencia de otros contaminantes, en la imagen no es posible determinar cuáles de los cristales presentados corresponden a los contaminantes. Sin embargo, es claro que mediante este proceso no se sintetizaron nanopartículas, aunque sí se logró llegar a estructuras cristalinas mayoritariamente de óxidos de hierro-zinc.

Con la ruta de síntesis B se lograron obtener granos de tamaño micrométrico con una morfología muy porosa (**Figura 2B**). Se puede apreciar que estos granos contienen en su superficie filamentos y estructuras de tamaños inferiores a 50 nm no

medibles por el equipo SEM, por lo que se podría considerar la presencia de nanopartículas de Akaganeita (Fe₈OH₁₆Cl_{1,3}) inferiores a 50 nm y por ello se explica su presencia por EDS. Es posible afirmar que, aunque el efluente de decapado contiene Zn y Fe casi en la misma proporción, en los métodos A y D no se evidencia presencia de Zn debido a que la formación de oxi-hidróxidos de hierro es independiente de la presencia de otros iones metálicos divalentes, los cuales quedan en solución y se van en el lavado [19].

En la ruta de síntesis C se obtuvieron granos alargados, en forma de aguja, con tamaños inferiores a los 100 nm (**Figura 2C**). Se observan las partículas en forma de barras a escala nano, con diámetros de hasta 72 nm aproximadamente. Se puede observar nuevamente que, aunque el efluente de decapado contiene Zn y Fe casi en la misma proporción, la ruta de sol-gel arroja partículas compuestas sólo de Fe, lo que permite afirmar que se trata de un método altamente selectivo para la obtención de óxidos de hierro en comparación al método A y D. En el análisis por EDS se evidencia una presencia mayoritaria de carbono respecto a las otras muestras sintetizadas, esto es debido a que en el método se utiliza etilenglicol como agente que promueve la gelificación en la síntesis sol-gel.

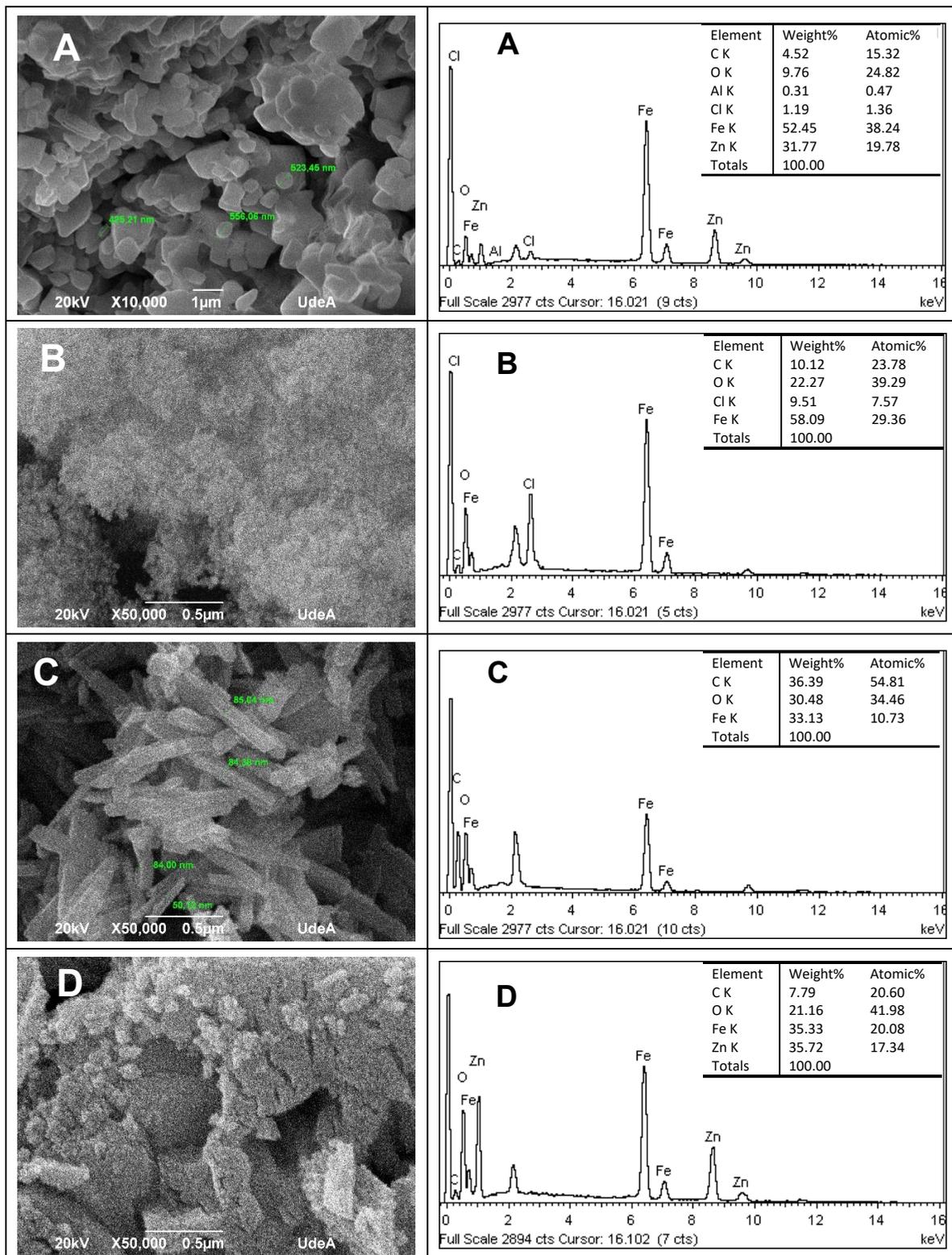


Figura 2. Imágenes SEM (izquierda) y EDS (derecha). A, B, C, D corresponden a la ruta de síntesis. A: Síntesis de óxidos bimetalicos de Fe-Zn a partir de hidróxidos; B: Coprecipitación química para la obtención de akaganeita; C: síntesis sol-gel para la obtención de goetita; D: Síntesis de óxidos bimetalicos de Fe-Zn a partir de oxalatos.

Por último, en la ruta D (**Figura 2D**), como se deseaba, se obtuvo la presencia de Zn y Fe logrando partículas bimetálicas $ZnFe_2O_4$, con una relación de Fe y Zn casi 1:1. Esto fue posible ya que al oxidar el Fe y utilizar ácido oxálico como agente precipitante, se aumenta la selectividad del precipitado obtenido hacía Zn y disminuye la presencia de Fe con respecto al método A. Se observa la presencia de trazas de la forma de los cristales de oxalato de hierro-zinc, pero con mayor rugosidad y poros en la superficie, se puede ver, además, que están compuestas de partículas más pequeñas, sin embargo, no se logra determinar el tamaño exacto las partículas debido a que ya se presentan nanopartículas esféricas menores a 50 nm, por debajo de los límites de resolución del equipo.

Área superficial específica (área BET). En la **Tabla 1** se muestran los resultados de área superficial específica. Se puede ver que las nanopartículas de las rutas B, C y D cuentan con mayor área BET que las micropartículas de la ruta A, la cual presentó menor área. El método B presenta una mayor área que el resto de partículas, de 3 a 4 veces mayor a la del método D, por lo cual es posible concluir que está compuesta por partículas mucho más pequeñas con respecto a las otras rutas de síntesis, lo cual se relaciona con lo evidenciado con las micrografías SEM, donde el método B presenta partículas de menor tamaño. A pesar de que por los métodos C y D se considera la formación de nanopartículas, éstas presentan un área superficial baja con respecto al método B, debido a que las partículas de los métodos C y D son partículas de menor tamaño evidenciado en las micrográficas SEM, por ende, de menor área superficial que las partículas del método B.

Tabla 1. Área superficial específica de las muestras obtenidas por las diferentes rutas de síntesis.

Ruta de síntesis	Área superficial (m^2/g)
A	$2,43 \pm 0,0691$
B	$155,04 \pm 0,0691$
C	$17,14 \pm 0,0691$
D	$41,65 \pm 0,0691$

Conclusiones y recomendaciones

Se lograron sintetizar micro y nanopartículas a partir del mismo efluente industrial de las etapas de decapado del proceso de galvanizado en caliente a partir de 4 métodos de síntesis química, evidenciando diferentes estructuras cristalinas determinadas por DRX, y diferentes morfologías y tamaños de partícula evidenciadas por SEM, demostrando la versatilidad de los materiales que se pueden obtener a partir de esos efluentes, obteniéndose partículas esféricas en forma de aguja de tamaño micro y nanométrico.

Por el método de síntesis A se obtuvieron partículas de $ZnFe_2O_4$ con tamaños mayores a 400 nm y conglomerados de las mismas. Por el método B se lograron nanopartículas esféricas de akaganeíta ($Fe_8OH_{16}Cl_{1,3}$) cuyo tamaño no fue posible identificar con las pruebas realizadas a las muestras, debido a que su tamaño era inferior a 50 nm, también se puede observar que se obtienen partículas más pequeñas y porosas que por los otros métodos de síntesis. Por el método C se obtuvieron nanopartículas de goetita en forma de agujas con diámetros de entre 50 y 85 nm aproximadamente. Por último, para el método D se logran obtener nanopartículas $ZnFe_2O_4$ de estructura cristalina cubica spinel con una morfología esférica cuyo tamaño no fue posible identificar con las pruebas realizadas a las muestras, debido a que su tamaño era inferior a 50 nm.

Se lograron sintetizar con éxito materiales particulados, mediante cuatro rutas de síntesis químicas diferentes, obteniéndose diversos compuestos de óxidos de hierro y óxidos de hierro-zinc con diferentes características, permitiendo valorizar un efluente que resulta siendo un desecho de alta complejidad de tratamiento para la industria del galvanizado en caliente, obteniéndose micro y nanopartículas de valor agregado en la descontaminación de aguas residuales con metales pesados como plomo, cromo VI, níquel, cobre o mercurio; además en la catálisis de reacciones químicas para la degradación de compuestos orgánicos, entre otras aplicaciones [12,15,16].

De igual manera, para el método de síntesis A y otras futuras rutas propuestas, se sugiere

realizar lavados con agua desmineralizada antes del proceso de calcinación, garantizando de esta manera la remoción de compuestos contaminantes y subproductos de la reacción, con el fin de garantizar la obtención del compuesto de interés más puro.

Agradecimientos y financiación

A la Universidad Nacional de Colombia por el apoyo financiero a los proyectos: Valorización de las corrientes residuales del proceso de galvanizado en caliente Hermes 47275 y Semillero de investigación de síntesis de nanopartículas a partir de efluentes de las etapas de decapado y desgalvanizado del proceso de galvanizado en caliente (SISNEGAL) Hermes 54195 y a la Empresa Galco S.A.S por todo el apoyo brindado en el acompañamiento del proceso de Galvanizado por inmersión en caliente y las muestras de decapado que fueron la materia prima de este proyecto.

Referencias

- [1] Culcasi A, Gueccia R, Randazzo S, Cipollina A, Micale G. Design of a novel membrane-integrated waste acid recovery process from pickling solution. *J. Clean. Prod.* 2019;236:117623. doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117623
- [2] Magalhães JM, Silva JE, Castro FP, Labrincha JA. Physical and chemical characterisation of metal finishing industrial wastes. *J. Environ. Manage.* 2005;75(2):157–166. doi.org/10.1016/j.jenvman.2004.09.011
- [3] Pérez-Villarejo L, S. Martínez-Martínez S, Carrasco-Hurtado B, Eliche-Quesada D, Ureña-Nieto C, Sánchez-Soto PJ. Valorization and inertization of galvanic sludge waste in clay bricks. *Appl. Clay Sci.* 2015;105–106:89–99. doi.org/10.1016/j.clay.2014.12.022
- [4] Schmidt B, Wolters R, Kaplin J, Schneiker T, Lobo-Recio MA, López F, *et al.* Rinse water regeneration in stainless steel pickling. *Desalination.* 2007;211(1–3):64–71. doi.org/10.1016/j.desal.2006.03.591
- [5] Silva AC, Mello-Castellano S, Guitian F, Montero I, Esteban-Cubillo A, Sobrados I, *et al.* Incorporation of galvanic waste (Cr, Ni, Cu, Zn, Pb) in a soda-lime-borosilicate glass. *J. Am. Ceram. Soc.* 2008;91(4):1300–1305. doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02311.x
- [6] Scheer G, Huckshold M. Design and Manufacturing according to Hot-Dip Galvanizing Requirements. En: *Handbook of Hot-Dip Galvanization.* Maaß P, Peißker P. Germany: WILEY-VCH; 2011. p. 239-289. doi.org/10.1002/9783527636884.ch7
- [7] Hernández JD. Detection of the critical points of the hot-dip galvanizing process: a focus on sustainability and sustainable development (tesis de maestría). Medellín, Colombia: Universidad Nacional de Colombia; 2018. doi.org/10.13140/RG.2.2.19244.56960
- [8] Sinha MK, Pramanik S, Sahu SK, Prasad LB, Jha MK, Pandey BD. Development of an efficient process for the recovery of zinc and iron as value added products from the waste chloride solution. *Sep. Purif. Technol.* 2016;167:37–44. doi.org/10.1016/j.seppur.2016.04.049
- [9] Bao S, Tang L, Li K, Ning P, Peng J, Guo H, *et al.* Highly selective removal of Zn(II) ion from hot-dip galvanizing pickling waste with amino-functionalized Fe₃O₄@SiO₂ magnetic nano-adsorbent. *J. Colloid Interface Sci.* 2016;462:235–242. doi.org/10.1016/j.jcis.2015.10.011
- [10] Guo B, Liu B, Yang J, Zhang S. The mechanisms of heavy metal immobilization by cementitious material treatments and thermal treatments: A review. *J. Environ. Manage.* 2017;193:410–422. doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.02.026
- [11] Zhang M, Chen C, Mao L, Wu Q. Use of electroplating sludge in production of fired clay bricks: Characterization and environmental risk evaluation. *Constr. Build. Mater.* 2018;159:27–36. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.10.130
- [12] Lian J, Ouyang Q, Tsang PE, Fang Z. Fenton-like catalytic degradation of tetracycline by magnetic palygorskite nanoparticles prepared from steel pickling waste liquor. *Appl. Clay Sci.* 2019;182:105273. doi.org/10.1016/j.clay.2019.105273
- [13] Li Y, Chen D, Fan S, Yang T. 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.* 2019;96:185–192. doi.org/10.1016/j.jtice.2018.11.006
- [14] Zueva SB, Ferella F, Innocenzi V, De Michelis I, Corradini V, Ippolito NM, *et al.* Recovery of zinc from treatment of spent acid solutions from the pickling stage of galvanizing plants. *Sustain.* 2021;13(1):1–8. doi.org/10.3390/su13010407

- [15] Akbari A, Amini M, Tarassoli A, Eftekhari-Sis B, Ghasemian N, Jabbari E. Transition metal oxide nanoparticles as efficient catalysts in oxidation reactions. *Nano-Structures & Nano-Objects*. 2018;14:19–48. doi.org/10.1016/j.nanos.2018.01.006
- [16] Roy SD, Das KC, Dhar SS. Conventional to green synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles; its application as catalyst, photocatalyst and toxicity: A short review. *Inorg. Chem. Commun*. 2021;134:109050. doi.org/10.1016/j.inoche.2021.109050
- [17] Doolette CL, Read TL, Howell NR, Cresswell T, Lombi E. Zinc from foliar-applied nanoparticle fertiliser is translocated to wheat grain: A ⁶⁵Zn radiolabelled translocation study comparing conventional and novel foliar fertilisers. *Sci. Total Environ*. 2020;749:142369. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142369
- [18] Andhare DD, Jadhav SA, Khedkar MV, Somvanshi SB, More SD, Jadhav KM. Structural and Chemical Properties of ZnFe₂O₄ Nanoparticles Synthesised by Chemical Co-Precipitation Technique. *J. Phys. Conf. Ser*. 2020;1644(1):012014. doi.org/10.1088/1742-6596/1644/1/012014
- [19] Kang F, Wu M, Xiao B, Chen R, Wei Y, Liu H, *et al*. Facile synthesis of schwertmannite@akaganeite core/shell nanostructure from pickling waste liquor: Formation mechanism and potential application. *J. Clean. Prod*. 2020;260:120961. doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120961
- [20] Picasso G, Vega J, Uzuriaga R, Ruiz GP. Synthesis of nanoparticles of magnetite by sol-gel and precipitation methods: study of chemical composition and structure. *Rev Soc Quim Perú*. 2012;78(3):170–182.
- [21] Vinoshia PA, Mely LA, Jeronsia JE, Krishnan S, Das SJ. Synthesis and properties of spinel ZnFe₂O₄ nanoparticles by facile co-precipitation route. *Optik (Stuttg)*. 2017;134:99–108. doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.01.018
- [22] Verma A, Kore R, Corbin DR, Shiflett MB. Metal Recovery Using Oxalate Chemistry: A Technical Review. *Ind. Eng. Chem. Res*. 2019;58(34):15381–15393. doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02598
- [23] Mehrizadeh H, Niaei A, Tseng HH, Salari D, Khataee A. Synthesis of ZnFe₂O₄ nanoparticles for photocatalytic removal of toluene from gas phase in the annular reactor. *J. Photochem. Photobiol. A Chem*. 2017;332:188–195. doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.08.028
- [24] Sonu, Sharma S, Dutta V, Raizada P, Hosseini-Bandegharai A, Thakur V, *et al*. An overview of heterojunctioned ZnFe₂O₄ photocatalyst for enhanced oxidative water purification. *J. Environ. Chem. Eng*. 2021;9(5):105812. doi.org/10.1016/j.jece.2021.105812
- [25] Abrahams SC, Bernstein JL. Remeasurement of the structure of hexagonal ZnO. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem*. 1969;25(7):1233–1236. doi.org/10.1107/s0567740869003876
- [26] Verwey EJW, Heilmann EL. Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures I. Cation arrangement in spinels. *J. Chem. Phys*. 1947;15(4):174–180. doi.org/10.1063/1.1746464