



---

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE  
MATERIALES

ESTUDIO DE LA DESCONTAMINACIÓN DE AGUA  
EMPLEANDO EL COMPUESTO NANOMÉTRICO  
*ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>* COMO ADSORBENTE DE Cr(VI)

T E S I S

PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE:  
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A :

SILVIA JULIANA RINCON ACEROS

TUTORA PRINCIPAL

Dra. ELIZABETH CHAVIRA MARTÍNEZ (IIM)

COMITÉ TUTOR

Dr. JOSÉ OCOTLÁN FLORES FLORES (ICAT)

Dra. MARÍA DE LOURDES CHÁVEZ GARCÍA (FQ)



CIUDAD UNIVERSITARIA. CD. MX. MAYO. 2023



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **Reconocimiento:**

A mi tutora principal, la Dra. Elizabeth Chavira Martínez, por su acompañamiento y guía durante este proceso. Al comité tutor: Dr. José Ocotlán Flores Flores, y a la Dra. María de Lourdes Chávez García, por su apoyo y recomendaciones en la elaboración del trabajo. A los colaboradores(as) de los diferentes laboratorios de espectroscopía y microscopía: Adriana Tejeda Cruz (DRX), Karla Eriseth Reyes Morales (SDT), Josué Esau Romero Ibarra (MET), Lázaro Huerta Arcos (XPS). Al Dr. José Ocotlán Flores Flores (FT-IR) y a la Dra. Selene Rubí Islas Sánchez (Espectroscopía. Raman y UV-Vis) del laboratorio LUCE, ICAT.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales, por la oportunidad de desarrollar el proyecto en sus instalaciones y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el otorgamiento de la beca para poder financiar mi estancia en México.

## **Agradecimientos:**

A Dios, por darme la oportunidad de aprender y desarrollarme en este camino. A mis padres por sus consejos y apoyo incondicional siempre que lo he necesitado.

## Índice

Resumen .....	7
Abreviaciones .....	8
Índice de Tablas .....	9
Índice de Figuras .....	10
Introducción.....	12
<b>Capítulo I. Objetivos y antecedentes .....</b>	<b>13</b>
<b>1.1. Objetivos .....</b>	<b>13</b>
1.1.1. Objetivos generales.....	13
1.1.2. Objetivos específicos.....	13
<b>1.2. Antecedentes.....</b>	<b>13</b>
1.2.1 Composición química y estructura cristalina de la espinela $ZnFe_2O_4$ .....	14
1.2.1.1. Composición química de la espinela $ZnFe_2O_4$ .....	14
1.2.1.2. Estructura cristalina y tipos de espinela $ZnFe_2O_4$ .....	15
1.2.2 Propiedades fisicoquímicas del compuesto $ZnFe_2O_4$ a escala nanométrica .....	16
1.2.3 Técnicas de preparación de nano-cristales de la espinela $ZnFe_2O_4$ .....	17
1.2.3.1. Sol- gel .....	17
1.2.3.2. Mecano síntesis.....	18
1.2.3.3. Co- precipitación.....	18
1.2.3.4. Asistencia por microondas.....	19
1.2.3.5. Síntesis hidrotermal .....	19
1.2.3.6. Reacción en estado sólido.....	19
1.2.4 Aplicaciones fisicoquímicas del compuesto $ZnFe_2O_4$ a escala nanométrica .....	20
1.2.5 Contaminación del agua por metales pesados.....	21
1.2.5.1. Generalidades .....	21
1.2.5.2. Métodos de remoción de metales pesados. ....	22

1.2.5.2.1. Ultrafiltración.....	22
1.2.5.2.2. Coagulación- floculación.....	22
1.2.5.2.3. Filtración por membranas .....	23
1.2.5.2.4. Intercambio iónico.....	23
1.2.5.2.5. Precipitación química.....	23
1.2.5.3. Método de adsorción .....	24
1.2.5.4. Mecanismos de adsorción .....	25
1.2.5.5. Evaluación de la adsorción.....	25
1.2.5.6. Remoción del ión Cr(VI) del agua contaminada por procesos Industriales .....	27

**Capítulo II. Metodología experimental, técnicas de caracterización empleadas y síntesis de  $ZnFe_2O_4$ ..... 28**

**2.1. Metodología experimental ..... 28**

**2.2. Técnicas de caracterización..... 30**

2.2.1. Difracción de rayos-X ..... 30

2.2.1.1. Generalidades ..... 30

2.2.1.2. Equipo utilizado y preparación de muestras ..... 31

2.2.2. Análisis térmico simultáneo, SDT (TGA/DSC)..... 31

2.2.2.1. Generalidades ..... 31

2.2.2.2. Equipo utilizado y preparación de muestras ..... 32

2.2.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET)..... 32

2.2.3.1. Generalidades ..... 33

2.2.3.2. Equipo utilizado y preparación de muestras ..... 33

2.2.4. Espectroscopía infrarroja (FT-IR) ..... 34

2.2.4.1. Generalidades ..... 34

2.2.4.2. Equipo utilizado y preparación de muestras ..... 34

2.2.5. Espectroscopía Raman ..... 35

2.2.5.1. Generalidades ..... 35

2.2.5.2. Equipo utilizado y preparación de muestras .....	35
2.2.6. Espectroscopía UV-Vis.....	35
2.2.6.1. Generalidades .....	35
2.2.6.2. Equipo utilizado y preparación de muestras.....	37
2.2.7. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS, siglas en inglés) .....	37
2.2.7.1. Generalidades.....	37
2.2.7.2. Equipo utilizado y preparación de muestras.....	38
<b>2.3. Caracterización de reactivos.....</b>	<b>38</b>
2.3.1. Difracción de rayos-X .....	38
2.3.2. Análisis térmico simultáneo, SDT (TGA/DSC).....	40
2.3.3. Espectroscopía infrarroja (FT-IR) .....	43
2.3.4. Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	45
<b>2.4. Síntesis del compuesto <math>ZnFe_2O_4</math> .....</b>	<b>46</b>
2.4.1. Caracterización de la mezcla estequiométrica ZFO .....	46
2.4.1.1. Difracción de rayos-X (DRX) .....	46
2.4.1.2. Análisis térmico simultáneo, SDT (TGA/DSC).....	47
2.4.2. Síntesis por reacción en estado sólido de la espinela normal $ZnFe_2O_4$ a escala micrométrica.....	48
2.4.3. Reducción del tamaño de cristales de la espinela normal $ZnFe_2O_4$ a escala nanométrica.....	49
<b>Capítulo III. Resultados experimentales, interpretación y discusión .....</b>	<b>50</b>
<b>3.1 Caracterizaciones de ZFO-RES.....</b>	<b>50</b>
3.1.1. Difracción de rayos-X.....	50
3.1.2. Espectroscopía infrarroja (FT-IR) .....	52
3.1.3. Espectroscopía Raman .....	52
3.1.4. Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	53
<b>3.2. Evaluación de la adsorción del Cr(VI) por parte de <math>ZnFe_2O_4</math>.....</b>	<b>57</b>
3.2.1. Espectroscopía UV-Vis.....	57
3.2.2. Isoterma de adsorción .....	64

3.2.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	66
3.2.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS, siglas en inglés) .....	68

<b>Conclusiones.....</b>	<b>73</b>
<b>Recomendaciones.....</b>	<b>75</b>
<b>Trabajos futuros .....</b>	<b>75</b>
<b>Referencias .....</b>	<b>75</b>
<b>Apéndices .....</b>	<b>89</b>

**A. Difractogramas.**

**B. Powder Diffraction Files, (PDF siglas en inglés).**

**C. Micrografías**

## Resumen

Durante años se han estudiado diferentes soluciones para remover contaminantes en el agua, en particular, el  $Cr(VI)$  ión que representa uno de los elementos contaminantes más abundantes y dañinos para la salud humana. Desde su descubrimiento, los nano-materiales tales como nano-tubos de carbono y las ferritas, han mostrado ser eficientes en diversas aplicaciones, incluyendo procesos de descontaminación del agua. En este trabajo se presenta el estudio de la ferrita  $ZnFe_2O_4$  con estructura cristalina de espinela normal, sintetizada por reacción en estado sólido bajo las condiciones publicadas por Montahy y colaboradores, para obtener el material a escala nanométrica. Los reactivos de partida:  $ZnO$  y  $Fe_2O_3$ , fueron caracterizados previamente por difracción de rayos-X (DRX), espectroscopía de absorción infrarroja (FT-IR), y análisis térmico simultáneo, SDT (DSC/TGA), para determinar su pureza. No obstante, a diferencia de lo publicado, no se obtuvieron cristales nanométricos de espinela posterior a la síntesis, por lo que fue necesario realizar tres ciclos de molienda de 1h. La formación de  $ZnFe_2O_4$ , se confirmó utilizando DRX, donde se midió por la ecuación de Scherrer, el tamaño de cristales promedio, el cual fue de 45.32 nm. También se usaron las espectroscopías FT-IR, Raman, espectroscopía de dispersión de energía de rayos-X, EDS, y microscopía electrónica de transmisión, MET, los tamaños de cristales medidos por esta técnica oscilaron en intervalos de 56.02-3.63 nm. Cabe resaltar que tanto las señales de DRX, como las de FT-IR y Raman, son correspondientes a las señales características de la espinela normal  $ZnFe_2O_4$ , por otro lado, la proporción de los porcentajes atómicos de los elementos  $O$ ,  $Fe$  y  $Zn$ , del análisis por espectroscopía de energía dispersiva, EDS, concuerda con la estequiometría de la fórmula de la ferrita de zinc, por lo que se puede afirmar que el material se sintetizó con éxito.

Una vez obtenida la espinela normal  $ZnFe_2O_4$ , a escala nanométrica, se evaluó su eficacia para remover  $Cr(VI)$  de una disolución acuosa de 100 ppm variando los pesos de este compuesto desde 1 a 10 mg mediante el proceso de adsorción a un pH de 7.6. La evaluación de la remoción de  $Cr(VI)$  en un medio acuoso se realizó utilizando la técnica de espectroscopía UV-Visible, donde se observa una disminución en la concentración de  $Cr(VI)$  en las disoluciones a medida que se aumenta la cantidad de ferrita. Las técnicas MET, EDS, espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS) y la isoterma de adsorción también fueron empleadas. Los resultados de estos análisis mostraron que  $ZnFe_2O_4$  tiene la capacidad de remover  $Cr(VI)$  mediante un proceso de adsorción química principalmente, donde el  $Cr(VI)$  se reduce a  $Cr(III)$  para formar compuestos  $Cr(OH)_3$ , de acuerdo a la literatura consultada, esto debido a la presencia de grupos funcionales  $OH$  en la superficie de  $ZnFe_2O_4$ , lo cual concuerda con el aumento del porcentaje atómico de oxígeno en los análisis MET y EDS y con el incremento de la banda característica de los grupos  $OH$  observada por XPS después del proceso de adsorción. En adición, existe una adsorción física de la especie  $Cr(VI)$  que no se redujo, y la cual se observó en los análisis XPS, esto ocurre por acción de fuerzas electrostáticas. La capacidad de adsorción máxima obtenida por la isoterma de adsorción fue de 22.43 mg/g.



## Abreviaciones.

ZFO: Mezcla estequiométrica de  $ZnO$  y  $Fe_2O_3$

ZFO-RES: ZFO sometida a molienda manual en aire durante 2 h y en alcohol por 1 h, con un posterior tratamiento térmico a 960 °C por 4 h.

DRX: Difracción de rayos X.

SDT (DSC/TGA): Análisis térmico simultáneo SDT (Siglas en inglés).

DSC: Calorimetría diferencial de barrido (Siglas en inglés)

TGA: Análisis termogravimétrico térmico (Siglas en inglés)

FT-IR: Espectroscopía de absorción infrarroja por transformada de Fourier.

MET: Microscopía electrónica de transmisión

SAED: Difracción de electrones de área selecta. (Siglas en inglés)

EDS: Espectroscopía de rayos-X de energía dispersiva.

UV-Vis: Ultravioleta-Visible.

XPS: Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X- (Siglas en inglés)

## Índice de Tablas

- Tabla 1: Características de la adsorción física y química.
- Tabla 2: Datos para el cálculo de tamaño de cristal de  $Fe_2O_3$
- Tabla 3: Datos para el cálculo de tamaño de cristal de  $ZnO$
- Tabla 4: Análisis SDT del  $ZnO$
- Tabla 5: Análisis SDT del  $Fe_2O_3$ .
- Tabla 6: Datos para el cálculo de tamaño de cristal de ZFO
- Tabla 7: Análisis SDT del ZFO
- Tabla 8: Temperatura y humedad medida por ciclo de molienda.
- Tabla 9: Datos para el cálculo de tamaño de cristal por Scherrer
- Tabla 10: Comparación de distancias interplanares medidas por DRX Y SAED
- Tabla 11: Datos de EDS de la muestra  $ZnFe_2O_4$
- Tabla 12: Alícuotas tomadas para la preparación de las disoluciones de  $Cr(VI)$  a diferentes concentraciones.
- Tabla 13: Datos de absorbancia vs concentración.
- Tabla 14: Cálculo del porcentaje adsorbido de  $Cr(VI)$  por  $ZnFe_2O_4$ .
- Tabla 15. Datos para construir la isoterma de adsorción.
- Tabla 16: Datos EDS de la muestra  $ZnFe_2O_4$  después de la adsorción de  $Cr(VI)$ .
- Tabla 17: Porcentajes relativos de las bandas  $O^{2-}$  y  $OH$  antes y después de la adsorción.
- Tabla 18: Porcentajes relativos de las bandas  $Fe(III)$  y  $Fe(II)$  antes y después de la adsorción.
- Tabla 19: Porcentajes relativos de las bandas  $Cr(III)$  y  $Cr(VI)$ .

## Índice de Figuras

- Figura 1: Estructura cristalina de la espinela  $ZnFe_2O_4$ .
- Figura 2: Aplicaciones de las ferritas.
- Figura 3: Esquema de la adsorción.
- Figura 4: Tipos de isothermas para medir la adsorción.
- Figura 5: Transiciones electrónicas posibles.
- Figura 6: Difractograma del  $ZnO$ .
- Figura 7: Difractograma del  $Fe_2O_3$ .
- Figura 8: Termograma del  $ZnO$
- Figura 9: Termograma original a) y ampliado b) del  $Fe_2O_3$
- Figura 10: Diagrama de fases del  $Fe-O$
- Figura 11: Espectro FT-IR del  $ZnO$
- Figura 12: Espectro FT-IR del  $Fe_2O_3$
- Figura 13: Micrografías de a)  $Fe_2O_4$  y b)  $ZnO$
- Figura 14: Difractograma de ZFO
- Figura 15: Termograma de ZFO
- Figura 16: Gráfica del tratamiento térmico para la reacción en estado sólido de la síntesis de  $ZnFe_2O_4$ .
- Figura 17: Esquema de la síntesis de  $ZnFe_2O_4$ .
- Figura 18: Difractograma de ZFO-RES.
- Figura 19: Difractograma de  $ZnFe_2O_4$  con datos para el cálculo de tamaño de cristal.
- Figura 20: Espectro FT-IR de  $ZnFe_2O_4$ .
- Figura 21: Espectro Raman de  $ZnFe_2O_4$ .
- Figura 22: Distribución y tamaño de los cristales  $ZnFe_2O_4$ , a a) escala micrométrica, b), c) y d) escala nanométrica.
- Figura 23: Cristal de  $ZnFe_2O_4$ .

Figura 24: Ordenamiento cristalino de  $ZnFe_2O_4$ .

Figura 25 a): Área seleccionada para aplicar el SAED y el análisis EDS. b) Análisis SAED.

Figura 26: Espectro de EDS para  $ZnFe_2O_4$ .

Figura 27: Disoluciones de  $Cr(VI)$  con diferentes concentraciones de  $ZnFe_2O_4$ .

Figura 28: Cambio de coloración en las disoluciones  $Cr(VI)$  a medida que aumenta la concentración de  $ZnFe_2O_4$ .

Figura 29: Espectros de las disoluciones de  $Cr(VI)$  a concentraciones a) pares y b) impares de  $ZnFe_2O_4$ .

Figura 30: Espectros a diferentes concentraciones de  $Cr(VI)$  para construir la línea de calibración.

Figura 31: Línea de calibración disoluciones de  $Cr(VI)$ .

Figura 32: Incremento del porcentaje de  $Cr(VI)$  adsorbido vs concentración de  $ZnFe_2O_4$ .

Figura 33: Isoterma de adsorción.

Figura 34: Micrografías de  $ZnFe_2O_4$  después de la adsorción con escala de a) 50 nm y b) 10 nm. Incluyendo área seleccionada para el análisis EDS.

Figura 35: Espectro EDS de  $ZnFe_2O_4$  después de la adsorción de  $Cr(VI)$ .

Figura 36: Espectros XPS de  $ZnFe_2O_4$  antes y después de la adsorción.

Figura 37: Espectros de alta resolución del  $Zn\ 2p\ 3/2$  antes y después de la adsorción.

Figura 38: Espectros de alta resolución de  $O\ 1s$  antes y después de la adsorción.

Figura 39: Espectros de alta resolución de  $Fe\ 2p$  antes y después de la adsorción.

Figura 40: Espectro de alta resolución de  $Cr\ 2p\ 3/2$ .

## Introducción

La contaminación del agua por metales pesados es un problema que se ha buscado solucionar hace varias décadas, para este propósito se han desarrollado diferentes métodos que han mostrado ser efectivos [1], sin embargo, la creciente preocupación por aminorar gastos, preservar el medio ambiente y la búsqueda de la simplicidad ha conllevado a nuevas investigaciones de métodos que permitan la reunión de las necesidades antes mencionadas, como la adsorción, cuyo proceso se lleva a cabo superficialmente y que por medio de un material adsorbente y varios mecanismos permite la remoción de metales pesados en disoluciones acuosas. Diversos trabajos se han publicado con el fin de entender las variables y la forma en que este interesante método funciona [2], es por este motivo, que el presente trabajo se centra en esta técnica.

Una gama de materiales orgánicos e inorgánicos se ha empleado como adsorbentes de metales pesados [3], no obstante, el uso de las ferritas tales como  $ZnFe_2O_4$ , se ha venido incrementando debido a sus propiedades a escala nanométrica.

En investigaciones recientes realizadas a  $ZnFe_2O_4$ , como adsorbente de metales pesados, se ha encontrado que este compuesto sintetizado por diferentes técnicas, presenta una alta eficiencia en la adsorción de este tipo de metales, como el Cadmio (*Cd*), Arsénico (*As*), Plomo (*Pb*), Cromo (*Cr*), entre otros, y que su mejor desempeño se lleva a cabo a un pH ácido y altas concentraciones de adsorbente [4-7]. Sin embargo, no se ha explorado lo que ocurre a un pH neutro, además que la literatura difiere en el mecanismo que se da para que  $ZnFe_2O_4$  adsorba estos contaminantes, especialmente *Cr(VI)*. Algunos autores lo atribuyen a fuerzas electrostáticas [8-9], otros a la aparición de sitios activos *OH* o huecos de oxígeno [10-11]. También por la formación de diferentes compuestos producto de reacciones redox [12-13], incluso se ha llegado a hablar de adsorción por nucleación [14]. Debido a la variedad de interpretaciones y hallazgos encontrados, es necesario seguir indagando sobre la manera en que  $ZnFe_2O_4$  adsorbe a este ión y bajo qué condiciones, con el fin de brindar claridad y guía para futuras investigaciones.

Basado en lo anterior, se busca sintetizar una ferrita de zinc con estructura de espinela normal ( $ZnFe_2O_4$ ) a partir de  $ZnO$  y  $Fe_2O_3$ , por medio de reacción en estado sólido usando las condiciones publicadas por Montahy y colaboradores [42], y posteriormente evaluar su capacidad de adsorber *Cr(VI)*, en función de la cantidad de ferrita de zinc en una disolución acuosa, a un pH neutro, el cual no se ha publicado en la literatura y utilizando técnicas de caracterización como UV-Vis, MET y XPS en orden de ofrecer una perspectiva diferente y complementaria al uso de la isoterma de adsorción, que es la forma de evaluación recurrente en los trabajos de este tema [15-17].

## Capítulo I. Objetivos y antecedentes

En este primer capítulo, se presentan los objetivos del trabajo y una breve descripción de los antecedentes que tienen que ver con la composición, estructura cristalina, técnicas de síntesis, propiedades y aplicaciones de la espinela  $ZnFe_2O_4$ , además de la problemática de contaminación del agua por metales pesados y algunos fundamentos básicos del método de adsorción.

### 1.1. Objetivos

#### 1.1.1 Objetivos generales

- Obtener cristales a escala nanométrica del compuesto  $ZnFe_2O_4$ , con estructura cristalina de espinela normal.
- Evaluar la remoción del  $Cr(VI)$  de una disolución acuosa utilizando el compuesto  $ZnFe_2O_4$  mediante el proceso de adsorción y determinar el mecanismo que ocurre.

#### 1.1.2 Objetivos específicos

- Caracterizar los reactivos por medio de difracción de rayos X (DRX), análisis térmico diferencial simultáneo SDT (DSC/TGA), espectroscopía infrarroja (FT-IR) y microscopía electrónica de transmisión (MET).
- Realizar el proceso de síntesis publicado de la espinela normal  $ZnFe_2O_4$  a escala nanométrica, por medio de la técnica de reacción en estado sólido.
- Caracterizar el producto (ZFO-RES) por DRX, espectroscopía Raman, FT-IR, y microscopía electrónica de transmisión (MET), para verificar la formación de la estructura cristalina de la espinela normal  $ZnFe_2O_4$ .
- Evaluar la adsorción de  $Cr(VI)$  por parte del compuesto  $ZnFe_2O_4$  a diferentes cantidades en una disolución acuosa, mediante UV-Vis, MET, XPS e isoterma de adsorción.

### 1.2. Antecedentes

Los materiales nanométricos han sido estudiados extensamente por investigadores de todo el mundo debido a sus propiedades físico-químicas únicas, como la conductividad eléctrica, banda prohibida óptica, índice de refracción, propiedades magnéticas, mecánicas y químicas superiores en comparación con sus contrapartes a escalas macrométricas. [18]. Aunque el estudio del magnetismo llevaba varias décadas fascinando a los científicos, fue en 1909, cuando Hilpert logró sintetizar

varios tipos de espinelas, compuestos que tienen fórmula general:  $MB_2O_4$ , donde M es un metal de transición en forma de ión como  $Mg^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$  y  $Mn^{+2}$ . De esta manera, pudo entender sus propiedades magnéticas y fisicoquímicas, este autor llegó a la conclusión de que estas propiedades, están intrínsecamente relacionadas con la estructura cristalina de estos materiales [19].

En 1945, Snoek del laboratorio Phillips de los países bajos, sentó sus fundamentos físicos y tecnológicos, abriendo las posibilidades para la utilización de las espinelas. [20].

Las espinelas, han sido ampliamente estudiadas y se han publicado miles de artículos sobre la estructura, propiedades, métodos de síntesis y aplicaciones de estos materiales y actualmente, nuevas investigaciones se siguen realizando.

### **1.2.1. Composición química y estructura cristalina de la espinela $ZnFe_2O_4$**

#### **1.2.1.1 Composición química de la espinela $ZnFe_2O_4$**

El compuesto  $ZnFe_2O_4$ , se sintetiza por diferentes vías y partiendo de reactivos como  $Zn$  metálico,  $ZnO$ , óxidos de hierro, hidróxidos etc. [21]. Para fines de este trabajo se eligió al  $ZnO$  y al  $Fe_2O_3$  como reactivos.

El óxido de zinc ( $ZnO$ ), es un compuesto inorgánico que tiene la apariencia de polvos (policristales) blancos, usualmente se usa como aditivo para diferentes compuestos (ferritas, hidróxidos, en el acero) y tiene propiedades semiconductoras, cuando se calienta toma un color amarillo debido a una pequeña pérdida de oxígeno a los alrededores [22]. Este compuesto puede tener dos estructuras cristalinas, hexagonal, la cual es más estable termodinámicamente, y la blenda de zinc que es cúbica [23]. Existen distintos métodos de fabricación del  $ZnO$ , usualmente se realiza una reducción carbotérmica, la cual involucra la utilización de compuestos orgánicos. La mayoría de las aplicaciones del  $ZnO$ , se valen de su reactividad como precursor de otros compuestos de zinc, también por su capacidad de absorción UV, alta conductividad, y buen índice de refracción, se utiliza mucho en electrónica, síntesis de materiales, y medicina por sus propiedades antibacteriales etc. [24].

El óxido de hierro (III)  $Fe_2O_3$  o también llamado hematita, es uno de los óxidos que el hierro puede formar, posee propiedades paramagnéticas o ferromagnéticas dependiendo de la temperatura y su fórmula química es  $Fe_2O_3$ , puede encontrarse en diferentes polimorfos. En el principal,  $\alpha$ , el hierro adopta una geometría de coordinación octaédrica, donde cada átomo de  $Fe$  se encuentra enlazado con seis átomos de oxígeno. En el polimorfo  $\gamma$ , parte del  $Fe$  se encuentra en sitios tetraédricos, con cuatro ligandos de oxígeno [25].

El óxido de hierro (III)  $Fe_2O_3$ , es un producto de la oxidación del hierro. Se prepara en laboratorio a partir de un proceso de electrólisis de una disolución de bicarbonato de sodio o un electrolito inerte con un ánodo de hierro.

Sus aplicaciones son amplias, es la materia prima del acero y muchas aleaciones y materiales, además por sus propiedades magnéticas se usa en la grabación magnética, por su color como pigmento y como nanomaterial en pruebas fotocatalíticas, también, se ha empleado en biomedicina, debido a que es biocompatible y no es tóxico para los humanos [26].

### 1.2.1.2. Estructura Cristalina y tipos de espinela $ZnFe_2O_4$

Las espinelas con fórmulas de la forma  $AB_2O_4$ , poseen estructura cristalina cúbica centrada en las caras con 32 átomos de oxígeno empaquetados ya que esta estructura está formada por 8 celdas FCC, cuyo número efectivo de átomos o iones por celda es 4, y el número de sitios tetraédricos y octaédricos es 8 y 4 respectivamente. En las ferritas la fórmula general es  $MFe_2O_4$  [27].

Las espinelas pueden ser de varios tipos dependiendo de la posición que ocupan los cationes, para el caso del  $ZnFe_2O_4$ , en la espinela normal, los iones de zinc, se encuentran ubicados en  $1/8$  de los sitios tetraédricos, mientras que la mitad de los sitios octaédricos, se ocupan por los átomos de hierro y el oxígeno se encuentra en los extremos de los tetraedros y octaedros, tal como se observa en la figura 1.

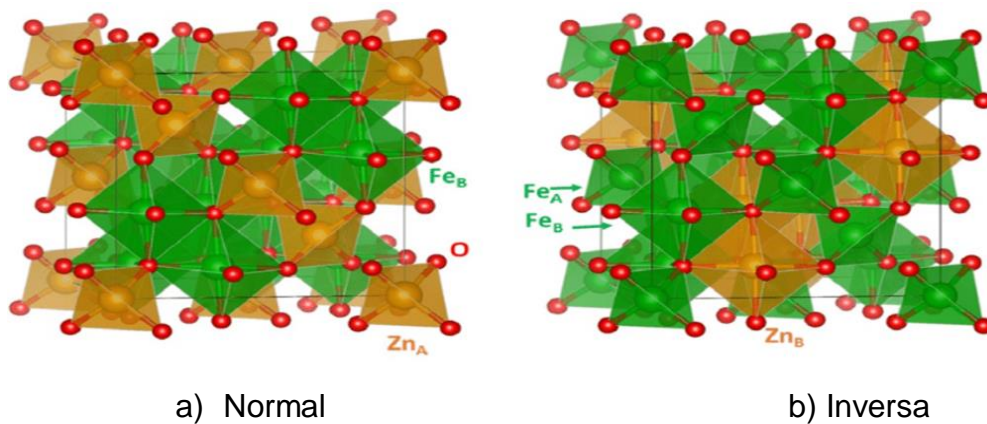


Figura 1: Estructura de la espinela  $ZnFe_2O_4$ . [28]

Por otra parte, en las espinelas inversas, los iones de zinc se distribuyen en  $1/4$  de los sitios octaédricos, la mitad de los iones de hierro, ocupan  $1/8$  de los sitios tetraédricos y la otra mitad  $1/4$  de los sitios octaédricos, de igual forma los átomos de oxígeno, se localizan en los extremos de los tetraedros y octaedros. Cabe resaltar que las espinelas, no siempre se forman con las disposiciones previamente



mencionadas y sus cationes, se ordenan de manera aleatoria en la celda cúbica centrada en las caras, esto depende de la temperatura y estabilidad termodinámica principalmente. Existe un parámetro  $\gamma$ , el cual se asocia a la fracción de átomos de M en los sitios octaédricos, donde M, es el metal de transición, este parámetro también llamado grado de inversión, permite identificar con mayor precisión el tipo de espinela. [29]

Para las espinelas normales que tienen la forma  $[A]^{Tet}[B_2]^{Oct} O_4$ ,  $\gamma = 0$

Para las espinelas Inversas que tienen la forma  $[B]^{Tet}[A, B]^{Oct} O_4$ ,  $\gamma = 1$

En las espinelas con estructura aleatoria, el valor del grado de inversión es diferente a 1 y 0, por ejemplo para una espinela con la siguiente distribución de cationes,  $[B_{0.67}A_{0.33}]^{Tet}[A_{0.67} B_{1.33}]^{Oct} O_4$ ,  $\gamma = 0.67$

### **1.2.2. Propiedades fisicoquímicas del compuesto $ZnFe_2O_4$ a escala nanométrica.**

La ferrita de zinc ( $ZnFe_2O_4$ ), es un compuesto que se ha estudiado ampliamente debido a su rendimiento electromagnético, excelente estabilidad química, dureza, baja coercitividad y magnetización de saturación moderada [30]. Estas propiedades, que dependen de la composición química y las características nanoestructurales, se controlan mediante los procesos de fabricación, monitoreando el tamaño y la forma de los cristales. Para lograr que los materiales tengan las propiedades físicas y químicas deseadas, la preparación de nanocristales de ferrita de zinc a través de diferentes rutas de síntesis, se ha convertido en una actividad esencial de investigación y desarrollo. Así, se han informado varios métodos de fabricación para preparar nanocristales de espinela de ferrita de zinc, como lo son el método sol-gel, molienda de bolas, coprecipitación, aerogel, el método hidrotermal, reacción en estado sólido, entre otros. [31].

Con los métodos empleados, se han obtenido cristales con el tamaño y forma requeridos, pero también presentan desventajas, algunos son difíciles de emplear a gran escala debido a sus costosos y complicados procedimientos, altas temperaturas y largos tiempos de reacción, además, del empleo de reactivos y productos tóxicos que causan un potencial daño al medio ambiente [31].

En las últimas décadas, se ha estudiado a la espinela  $ZnFe_2O_4$  a escala nanométrica (1-100 nm), donde el tipo y la distribución de los cationes en los sitios octaédricos y tetraédricos de la estructura centrada en las caras de las espinelas, tienen una gran implicación en las propiedades, [32] lo que amplió su aplicabilidad en diversos campos tales como: medicina, biosensores, componentes de alta frecuencia, remoción de metales pesados, entre otros.

Las propiedades magnéticas de las ferritas a nano-escala, tales como la coercitividad y la susceptibilidad magnética, dependen no solo del tamaño de los nano-cristales, sino también en su forma y morfología [33]. El superparamagnetismo o ferrimagnetismo a temperatura ambiente en las ferritas  $ZnFe_2O_4$ , se da cuando éstas tienen estructuras cristalinas de espinelas normales e inversas respectivamente, por lo que se han realizado varios intentos de sintetizar a  $ZnFe_2O_4$  con diferentes distribuciones de iones de  $Zn^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  en los sitios tetraédricos y octaédricos [34].

Por otra parte, el aumento del área superficial que confiere el tamaño nanométrico a las espinelas, debido a la relación inversamente proporcional entre esta área y el diámetro de los cristales, las hace atractivas para aplicaciones en remoción de metales pesados, por medio del proceso de adsorción. Los compuestos de este tipo con estructura de espinela normal han mostrado un mejor desempeño en esta aplicación[35].

### **1.2.3. Técnicas de preparación de nano-cristales de la espinela $ZnFe_2O_4$**

#### **1.2.3.1. Sol-gel.**

El método de sol-gel involucra una suspensión coloidal donde el precursor puede ser un aluminato, titanato, borato, silicato, o tiosulfato, entre los más utilizados. Con este método se fabrican óxidos por medio de reacciones de polimerización. Este proceso se lleva a cabo en cuatro etapas, la hidrólisis, seguido de una policondensación y finaliza con el secado y la descomposición térmica.

Un sol es un coloide, donde hay una suspensión molecular en un disolvente. Un gel por otra parte es una masa semirrígida que queda cuando el solvente del sol se evapora, dejando moléculas que van a unirse entre sí. Los precursores, se someten a métodos de hidrólisis y policondensación generando un coloide que eventualmente se convertirá en gel y líquido. Se van a generar óxidos e hidróxidos poliméricos en la disolución, si el metal se une con oxígeno o un hidroxilo.

Después de un proceso de secado, la fase líquida del coloide se remueve del gel y este se somete a un tratamiento térmico para favorecer aún más la policonsensación y consolidar las propiedades del material.

Con esta técnica se obtienen cristales muy finos (20-100 nm) y el tamaño obtenido es uniforme. Una desventaja que tiene este método es el costo que tienen muchos de los reactivos, dependiendo del grado de pureza requerido y de los laboratorios donde se adquieran, además que resulta difícil obtener grandes cantidades de material. [36].

### 1.2.3.2. Mecano-síntesis.

Se basa en reacciones en estado sólido y consiste en someter a los reactivos a molienda mecánica, donde estos no requieren alcanzar sus puntos de fusión. En esta técnica, ocurren procesos difusivos causados por las condiciones de presión y temperatura que se utilizan.

El método de mecano-síntesis tiene dos fases principales, la etapa de deformación plástica, en la cual se generan interfaces y estructuras nanométricas debido a la continua trituración y refinamiento de los precursores, mientras que, en la segunda etapa, por las condiciones de presión y temperatura se produce la reacción en estado sólido que da lugar a la nueva fase.

La molienda mecánica, es conocida por su simplicidad, bajo costo y su capacidad de producir grandes volúmenes de material. La aleación mecánica influye en la proporción de fases, la morfología de los cristales, la distribución del tamaño y la microestructura del producto final. Los parámetros más relevantes de esta técnica son el tiempo de molienda, el radio de cuerpos molidores y los polvos, la velocidad y la atmósfera de reacción en muchos casos. Para las espinelas de  $ZnFe_2O_4$ , se obtienen nanocristales (10-200 nm) después de 16 h de molienda, una desventaja de este método con respecto a otros es el consumo de energía requerido y la contaminación que puede tener el producto final causado por los cuerpos molidores, contenedores o fases intermedias. [37]

### 1.2.3.3. Co-precipitación.

La técnica de co-precipitación, probablemente sea el método más eficiente químicamente para obtener cristales de tamaños en escalas nanométricas. Este método utiliza generalmente una mezcla estequiométrica de sales en medio acuoso. El tamaño y la forma de los cristales, se puede controlar con relativo éxito, ajustando correctamente el pH, la fuerza iónica, la temperatura y dependiendo de la naturaleza de las sales. La principal ventaja de este método, es la gran cantidad de tamaños nanométricos que se pueden sintetizar. El pH es un factor muy importante ya que, de él, dependen las características de los nanocristales. El pH de la disolución, se ajusta por lo general utilizando una disolución de hidróxido de amonio o hidróxido de sodio. Dicha disolución se mantiene en agitación constante, ya sea con o sin temperatura externa y en una atmósfera inerte. El problema del método de co-precipitación, es lo laborioso que puede ser, ya que se requieren varios ciclos de secado y descomposición para obtener una fase pura. [38]

#### **1.2.3.4. Asistencia por microondas.**

Esta técnica consiste en irradiar al material en cuestión con longitudes de onda del orden de las microondas (alrededor de 12 cm), las temperaturas que se alcanzan cuando se lleva a cabo el proceso se encuentran entre 100 y 900 °C, los tiempos de exposición son cortos, esto reduce el tiempo de calentamiento de los materiales, y conduce a un ahorro de energía. La radiación de estas ondas electromagnéticas permite un calentamiento selectivo de compuestos en una mezcla, con aceleración de velocidad de reacción durante la transferencia de energía electromagnética a térmica. Por esta técnica, se obtienen nanocristales con distribuciones de tamaño homogéneas, presentan la desventaja de requerir equipos de alto costo y no generar grandes cantidades de material. [39]

#### **1.2.3.5. Síntesis hidrotermal.**

La síntesis hidrotermal es uno de los métodos más utilizados para la preparación de nanomateriales. Se basa en la reacción que se da en una disolución, la cual puede ocurrir en un amplio intervalo de temperatura. Para controlar la morfología de los materiales a preparar, se pueden usar condiciones de baja o alta presión dependiendo de la composición principal en la reacción. Muchos tipos de nanomateriales se han sintetizado con éxito mediante el uso de este enfoque. Hay ventajas significativas del método de síntesis hidrotermal sobre otros. La síntesis hidrotermal puede generar nanomateriales que no son estables a temperaturas elevadas, los nanomateriales con altas presiones de vapor se pueden producir mediante el método hidrotermal con una mínima pérdida de material. Por otro lado, las composiciones de los nanomateriales a sintetizar pueden controlarse bien en la síntesis hidrotermal a través de reacciones químicas en fase líquida o multifásica. Algunos problemas que presenta esta técnica es la necesidad de adquirir costosas autoclaves y el largo tiempo que pueden tomar las reacciones. [40]

#### **1.2.3.6. Estado sólido.**

Esta técnica consiste en una reacción seca, es decir que no requiere disolventes para que se realice la síntesis, como su nombre lo indica, todo el proceso involucra sustancias sólidas, desde los reactivos hasta el producto final. [41]

La interacción de los policristales reaccionantes se da superficialmente y a ciertas temperaturas que suelen ser altas, ya que, al poner el contacto a dos sustancias sólidas a temperatura ambiente, estas no reaccionan en periodos de tiempo cortos. Para aumentar la eficacia del método, se preparan los reactivos de tal forma que el

área superficial de contacto y la difusión de átomos se incrementa, esto se puede lograr llevando a los precursores a escala nanométrica mediante molienda previa.

Para las espinelas, se llevan los reactivos a altas temperaturas para acelerar la interdifusión y reacción. Según la literatura hay diferentes intervalos de temperatura donde se pueden obtener espinelas normales dependiendo del tiempo y de otros procesos de molienda previa. En 2020, Mohanty y colaboradores [42], sintetizaron una espinela normal  $ZnFe_2O_4$  a una temperatura de 960 °C por 4h y molienda en aire por 2 h. En 2022 Mohsen y otros investigadores [43], usaron 600 °C por 72 h en atmosfera de aire y 10 ciclos de molienda, Por otra parte, en 2020, Chang y colaboradores [44], utilizaron 1200 °C por 24 h y un ciclo de molienda de 10 h a 700 rpm. Para efectos de este trabajo se realizará una molienda en aire durante 2 h, posteriormente en alcohol por una hora y se eleva la temperatura a 960 °C por 4 h.

Este método confiere una alta facilidad de purificación ya que no se usan disolventes, tiene alto rendimiento y la contaminación es mínima, además de lograr tamaños de cristal finos (10-200 nm).

#### **1.2.4. Aplicaciones fisicoquímicas del compuesto $ZnFe_2O_4$ a escala nanométrica**

Las aplicaciones de las ferritas de zinc y las espinelas de este tipo son muy amplias, desde dispositivos eléctricos y magnéticos, hasta catálisis, liberación local de medicamentos y electroquímica (baterías recargables). Las ferritas son muy usadas por sus propiedades, estas incluyen una alta saturación magnética, alta resistividad y eficiencia eléctrica y una excelente estabilidad química y estructural. [45]

Durante décadas, la ferrita de zinc se ha empleado como inductor, en componentes de alta frecuencia (circuladores, desfasadores, aislantes y antenas), en fuentes de alimentación para televisores, computadoras, equipos de video etc.

Los nanocristales de  $ZnFe_2O_4$ , se han utilizado ampliamente en el direccionamiento de radionucleos a los tejidos y en la formación de imágenes en resonancia magnética, estas aplicaciones se valen de la propiedad del superparamagnetismo de estos compuestos [46].

La morfología y el tamaño de los cristales de  $ZnFe_2O_4$ , juegan un papel muy importante en los capacitores y en las baterías de litio, ya que la eficiencia de estos aumenta considerablemente, en comparación cuando se usan otro tipo de ferritas [47]. Por otra parte, la sinergia entre los iones  $Zn^{+2}$  y  $Fe^{+3}$  a escala nanométrica, permite el incremento del área superficial, lo que produce una mayor cinética electroquímica, mayor formación de sitios activos e incrementa la capacitancia eléctrica [48], estas características han hecho a las ferritas de zinc, materiales

atractivos para el almacenamiento de energía y para la adsorción de contaminantes en el tratamiento de aguas. Un breve esquema de las aplicaciones de las ferritas se muestra en la figura 2.

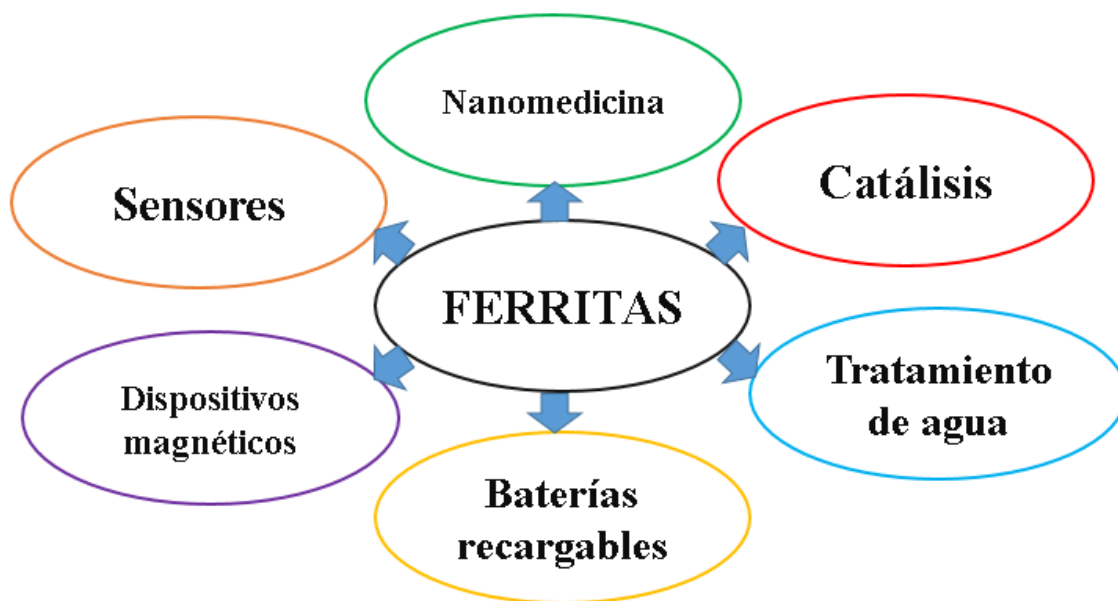


Figura 2: Aplicaciones de las ferritas.

## 1.2.5. Contaminación del agua por metales pesados

### 1.2.5.1. Generalidades

Los metales pesados son elementos químicos que tienen una densidad alta y presentan una alta toxicidad para los seres humanos, ya que el cuerpo no elimina estos elementos por sus propiedades bioacumulativas. Entre los más comúnmente encontrados en el agua se destacan el mercurio (*Hg*), níquel (*Ni*), cobre (*Cu*), plomo (*Pb*) y cromo (*Cr*). El aumento de la concentración de estos elementos en las aguas, se debe fundamentalmente a los residuos de origen industrial o minero. Los lixiviados de vertederos de aguas residuales pueden ser asimismo una fuente de contaminación. [49].

Existen diversas legislaciones que estipulan las concentraciones máximas que deben tener estos metales en el agua para consumo humano, a continuación, se muestra una lista para los elementos principalmente encontrados.

Hg: 1 µg/l  
Ni: 20 µg/l  
Cu: 2 µg/l  
Pb: 25 µg/l  
Cr: 50 µg/l

Actualmente, hay una gran preocupación por remover metales pesados en el tratamiento de aguas residuales, entre esos el cromo, el cuál es especialmente peligroso. Se han investigado varios métodos para alcanzar este fin como precipitación, flotación, nanotubos de carbono, filtración etc, pero el método de adsorción ha mostrado ser un proceso simple y económico, donde se han usado diferentes materiales para este objetivo, tales como compuestos de carbono, nanocristales metálicos y espinelas a escala nanométrica. Varios investigadores han llegado a la conclusión de que los nanomateriales con propiedades catalíticas y con gran área superficial, han sido altamente eficientes en la remoción de cromo [50].

#### **1.2.5.2. Métodos de remoción de metales pesados**

Los métodos más usados para la remoción de metales pesados se explican a continuación.

##### **1.2.5.2.1. Ultrafiltración:**

La ultrafiltración es un método que trabaja a bajas presiones (Inferiores a 1000 KPa) para forzar el líquido a través de una membrana y elimina material disuelto o en forma de coloide. Esta técnica se basa en la separación fisicoquímica por medio de una membrana a la que se añade un tensoactivo aniónico, los monómeros de este tensoactivo (agentes activos de superficie), se aglomeran y forman micelas. Los metales pesados quedan atrapados en la parte exterior de la micela debido a la fuerza electrostática. La ultrafiltración tiene varias ventajas, como que permite una alta remoción, se puede trabajar con un gran flujo de material, y genera bajos costos de energía, sin embargo, tiene la desventaja de que aumenta los costos operativos por precio de reactivos etc. [51]

##### **1.2.5.2.2. Coagulación-floculación:**

La coagulación-floculación es un método químico en el cual se genera una masa gelatinosa agregando reactivos coagulantes que atrapa partículas de materiales,

creando aglomerados que pueden ser filtrados o sedimentados posteriormente por algún método físico. La floculación, por su parte propicia un suave movimiento de partículas que terminan uniéndose entre sí formando masas de tamaños suficientemente grandes para ser sedimentadas o retiradas por filtración.

Los factores más importantes que se deben tener en cuenta para esta técnica son la dosis de reactivos químicos apropiada, el efecto energético y el tiempo de procesamiento. Los coagulantes químicos que se utilizan comúnmente en el tratamiento de aguas residuales incluyen alumbre ( $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ), cloruro férrico ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ), sulfato férrico ( $Fe_2(SO_4)_3$ ), sulfato ferroso ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) y cal ( $Ca(OH)_2$ ) [52].

#### **1.2.5.2.3. Filtración por membranas:**

Hay diferentes tipos de filtración por membranas de acuerdo a la membrana y mecanismos usados, este método tiene muchas ventajas comparado con otras técnicas convencionales como su alta eficiencia de separación, no involucra cambios de fase, permite el ahorro de energía y no presenta un riesgo para el medio ambiente. La filtración por membranas se puede hacer mediante ultrafiltración, la cual se explicó anteriormente, la ósmosis inversa que consiste en un proceso de permeabilidad a través de membranas para la separación por difusión controlada o cribado y tiene la capacidad de seleccionar elementos de tan solo 0.0001 mm. Finalmente la nanofiltración, que utiliza membranas con poros muy pequeños (<1 nm) y funciona con una presión más baja (150 Kpa), permite procesar mayores flujos y el consumo de energía es menor en comparación con la ósmosis inversa. [53]

#### **1.2.5.2.4. Intercambio iónico:**

En este proceso, los iones en una disolución se transfieren a una matriz sólida que, a su vez liberan iones de otro tipo, pero de la misma carga. En el intercambio iónico se da una separación física donde los iones que se intercambian no son modificados químicamente. Este método tiene la ventaja de generar recuperación con alta eficiencia y no se producen grandes volúmenes de residuos tóxicos, lo cual hace a esta técnica atractiva para la preservación medioambiental. [54].

#### **1.2.5.2.5. Precipitación química.**

Es una técnica eficaz para la eliminación de metales pesados de las aguas residuales. En este proceso, productos químicos reaccionan con los metales pesados presentes y se forman precipitados insolubles. Estos precipitados se



eliminan mediante sedimentación, y posteriormente el agua limpia se decanta. La precipitación química es relativamente sencilla de operar, económica y selectiva, aunque su mantenimiento si representa un costo elevado debido a la alta generación de lodos y residuos altamente tóxicos que deben procesarse antes de su desecho. [55]

### 1.2.5.3. Método de adsorción

La adsorción es una técnica que puede remover muchos tipos de contaminantes, presenta una cinética rápida y según el tipo de adsorbente a usar también presenta selectividad, la homogeneidad de tamaño de cristal y de composición de este afecta su rendimiento. Los adsorbentes pueden tener una alta eficiencia en la adsorción, la cual depende de varios factores como poseer un área superficial grande, presentar porosidad en ciertos casos, la existencia de grupos funcionales y la polaridad. [56]

La adsorción es un proceso donde se concentra una sustancia sobre la superficie de otra fase sólida o líquida, y por lo tanto se le considera como un fenómeno superficial (Figura 3). Hay varios tipos de adsorción, sin embargo, los más estudiados han sido la adsorción física que se da básicamente por las fuerzas de van de Waals que ocurren al interactuar el material adsorbente con los átomos o iones del material adsorbido, en este proceso se forma una capa de moléculas adsorbidas y la formación de nuevas capas presenta una adsorción muy débil, por otro lado, la adsorción química se lleva a cabo cuando la unión del material a remover se relaciona con enlaces covalentes. Los residuos son transferidos entonces por medio de estas fuerzas hacia unos sitios que se denominan sitios activos en la superficie [57]. Algunas características adicionales de los tipos de adsorción química y física se presentan en la tabla 1.

Tabla 1: Características de la adsorción física y química

Adsorción física	Adsorción química
Fuerzas débiles como Van der Waals	Enlaces fuertes como los covalentes
No hay formación de compuestos nuevos	Se forman compuestos nuevos
Directamente proporcional a la temperatura	Directamente proporcional a la temperatura
Proceso reversible	Proceso irreversible, depende de la reacción.
No requiere energía de activación	Requiere energía de activación
Baja cantidad de calor 20-40 KJ mol <sup>-1</sup>	Alta cantidad de calor 40-400 KJ mol <sup>-1</sup>
Puede formar multicapas	Solo forma una monocapa
Efectiva a bajas temperaturas y altas presiones	Efectiva a altas temperaturas

Esta técnica tiene la ventaja de ser altamente eficiente, económica, simple y no genera productos tóxicos, adicionalmente es posible recuperar el material

adsorbente para usarlo nuevamente, por lo que este método resulta muy atractivo para remover metales pesados [58].

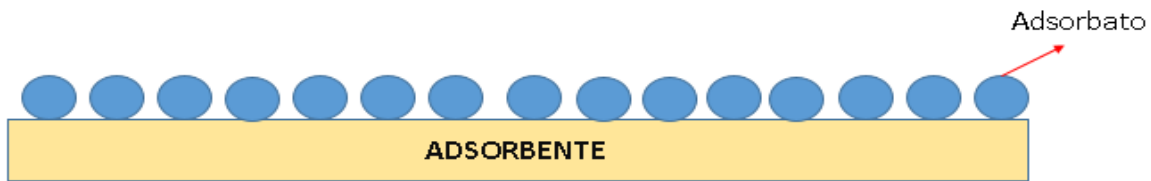


Figura 3: Esquema de la adsorción

#### 1.2.5.4. Mecanismo de adsorción

Las moléculas o átomos que constituyen la mayor parte del adsorbente están rodeadas simétricamente por otros átomos o moléculas. Como resultado, no hay una fuerza de atracción neta. Sin embargo, dado que las moléculas de la superficie no están simétricamente rodeadas, tienen una fuerza residual que se cree, permite la adsorción. Por otra parte, es importante mencionar que la adsorción es un proceso exotérmico y espontáneo [59], esto se puede deducir por la expresión termodinámica  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , donde  $\Delta H$  es el cambio de entalpía,  $\Delta S$  es el cambio de entropía, y  $T$  la temperatura.

La entropía se reduce cuando el adsorbato se adsorbe en la superficie del adsorbente, es decir,  $S$  se vuelve negativa y como resultado, la ecuación anterior se convierte en  $\Delta G = \Delta H + T\Delta S$ .  $\Delta H$  debe ser negativo y mayor que  $T\Delta S$  para obtener una  $\Delta G$  negativa y denotar un proceso espontáneo, por lo tanto, el proceso de adsorción es exotérmico.

Aunque lo explicado anteriormente, es el fundamento básico que se da en un proceso de adsorción, existen diversos mecanismos que permiten que el adsorbato interactúe con el adsorbente, dependiendo si la adsorción es química o física.

#### 1.2.5.5. Evaluación de la adsorción.

Existen diferentes métodos que han sido utilizados para evaluar los procesos de adsorción, los más empleados, son las isotermas de adsorción que se basan en modelos cinéticos.

Por medio de las isotermas, se obtiene información de cómo transcurre el proceso de adsorción y de qué manera ocurren las interacciones partículas-superficie,

también es posible saber si la superficie de contacto es porosa, lisa y si existen condensaciones [60]. Algunos tipos de isothermas se muestran a continuación. (Figura 4).

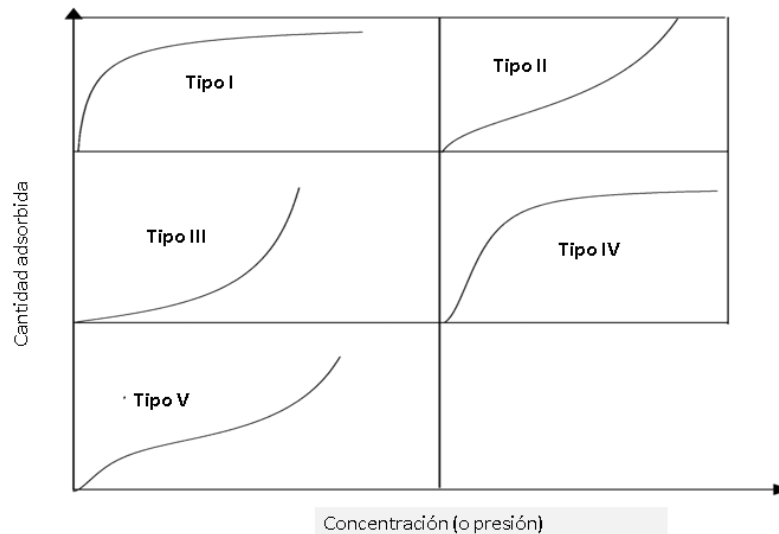


Figura 4: Tipos de isothermas para medir la adsorción. [61]

En las isothermas tipo I, la sustancia adsorbida cubre al adsorbente hasta formarse una monocapa en la superficie, cuando esto ocurre el proceso se detiene, esta isoterma describe bien a la adsorción química. Al observar la gráfica, es posible notar que hay una cantidad máxima de partículas adsorbidas, la cual no variará sin importar cuánto se incrementen la concentración. Esta isoterma obedece el modelo de Langmuir [61].

Las isothermas de tipo II, indican una adsorción física en multicapa. El rápido ascenso inicial corresponde a la formación de la primera capa, que es la que se forma con mayor facilidad. Al seguir aumentando la concentración se forma la segunda capa de moléculas adsorbidas, seguida de otras más, este comportamiento se describe por el modelo Brunauer, Emmett y Teller (BET).

La isoterma tipo III también presenta multicapas, sin embargo, esta vez las interacciones entre las multicapas son más fuertes que las de la monocapa con la superficie del sólido. Por lo que se da una adsorción no regular donde se encuentran partículas adsorbidas y áreas de superficies libres. Estas curvas se ajustan bien al modelo BET.[62].

La isoterma tipo IV es también descrita por un modelo BET. En este caso el comportamiento inicial consiste en formar una monocapa, para luego formar multicapas hasta alcanzar un espesor de multicapa máximo a una concentración máxima. Este comportamiento se justifica postulando un adsorbente rugoso en el

cual la monocapa inicial deja muchos huecos, que terminan por saturarse de la sustancia adsorbida al alcanzar la concentración tope [63].

En la isoterma tipo V, se forma una multicapa hasta alcanzar un "espesor de multicapa" máximo. Este comportamiento se justifica postulando un adsorbente rugoso, como en el caso IV, y una sustancia adsorbida que interactúa débilmente con el adsorbente [64].

Otros autores [65-67], han aplicado técnicas de caracterización para estudiar procesos de adsorción, tales como, cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC), espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS), espectrometría de masas y espectroscopía UV-Vis. Los autores se basan en la comparación de los diferentes espectros y resultados obtenidos antes y después de la adsorción.

#### **1.2.5.6. Remoción del ión Cr(VI) del agua contaminada por procesos industriales.**

El cromo (*Cr*) es un metal pesado que se encuentra comúnmente en aguas contaminadas y posee dos estados de oxidación principales, cromo hexavalente (*Cr(VI)*) y cromo trivalente (*Cr(III)*) [68]. Se genera en los procesos de la industria del cuero, textil, fabricación de aleaciones etc, por lo que la contaminación generada por este elemento, representa uno de los mayores problemas ambientales actualmente. De acuerdo con los datos de la organización mundial de la salud, el límite permisible de concentración de *Cr(VI)* en el agua es de 0.05 mg/L [69]. Los estudios de toxicidad han mostrado que el cromo puede entrar al cuerpo humano a través del sistema respiratorio y de la piel causando cáncer y mutaciones. El *Cr(VI)* es cien veces más tóxico que el *Cr(III)*, esto se debe a que el cromo hexavalente es más soluble en el agua, además de que se absorbe y acumula fácilmente en los riñones y en el hígado [70]. Por lo anteriormente mencionado, se han desarrollado distintos métodos para la remoción del *Cr(VI)*, entre estos se encuentran la filtración por membrana, el intercambio iónico, la ósmosis inversa, precipitación y la adsorción [71-74].

El uso de las ferritas como adsorbentes de cromo se ha convertido en un método eficiente e innovador debido a su fácil operación y bajos costos. Las ferritas proveen un área superficial grande cuando alcanzan tamaño del orden nanométrico y esto conlleva a una alta capacidad de adsorción. Varios autores han estudiado a las ferritas como adsorbentes de *Cr(VI)* a diferente temperatura, presión, pH y concentración y han encontrado que estas variables, además de la disposición de los cationes en su estructura afectan la interacción entre adsorbente y adsorbato, por la diferencia que genera el entorno químico [75-78].

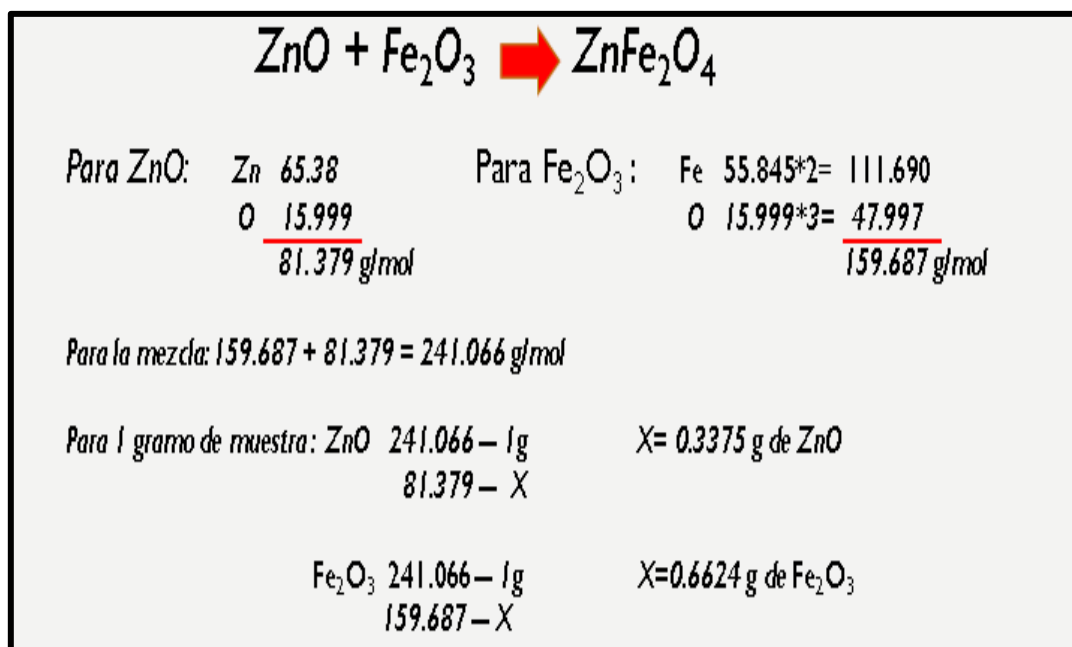
## Capítulo II. Metodología experimental, técnicas de caracterización empleadas y síntesis de $ZnFe_2O_4$ .

Este capítulo se centra en el procedimiento experimental que se llevó a cabo, iniciando con la caracterización de reactivos y finalizando con la evaluación de la adsorción de  $Cr(VI)$ , y en los fundamentos de las técnicas de caracterización que se emplearon tanto para la síntesis de la espinela, como para la evaluación de la adsorción de  $Cr(VI)$  por parte de  $ZnFe_2O_4$ . Adicionalmente se presentan los resultados de la caracterización de los reactivos de partida antes de la síntesis por reacción en estado sólido.

### 2.1. Metodología experimental.

- Caracterización del  $ZnO$  y del  $Fe_2O_3$  por DRX, SDT (DSC/TGA), y (FT-IR) para conocer la pureza de los precursores antes del proceso de síntesis y que no afecte la estequiometría del material. También se empleó (MET) para evaluar la morfología y tamaño de cristal.
- Posterior a la caracterización previa de los reactivos, y confirmar su alto grado de pureza, se preparó un gramo de ZFO teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción  $ZnO+Fe_2O_3 \rightarrow ZnFe_2O_4$ , que dará lugar a la celda unitaria de una espinela. Los cálculos estequiométricos realizados se muestran a continuación.

La ruta para preparar 1g de  $ZnFe_2O_4$ , se muestra a continuación:



- Se caracterizó a ZFO por SDT (DSC/TGA), utilizando atmósfera de aire para determinar la pérdida de peso por deshidratación, así como la formación de compuestos binarios, igualmente se caracterizó a ZFO por medio de DRX.
- Síntesis por reacción en estado sólido a 960 °C durante 4 h con una molienda previa en aire por 2 h y posteriormente en alcohol por una hora más, parámetros que fueron definidos basado en la literatura [42].
- Caracterización de ZFO-RES, producto obtenido en la síntesis, por DRX, FT-IR y Raman, para comprobar la formación de una monofase de espinela, evaluar impurezas y estructura cristalina.
- Se observó a ZFO-RES por microscopía electrónica de transmisión (MET) para estudiar la morfología, tamaño de cristal y composición elemental del material.
- Para evaluar la adsorción, se prepararon 11 disoluciones de Cr(VI) a partir de dicromato de sodio hidratado. Los cálculos estequiométricos se muestran a continuación:

Con el fin de determinar cuántos gramos de dicromato de sodio monohidratado ( $Na_2Cr_2O_7 \cdot H_2O$ ) se requieren para preparar 50 ml de una disolución con 100 ppm de Cr(VI). En primer lugar, se calculó el peso molecular, como sigue:

Peso molecular de  $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$

$$\begin{array}{l}
 Na: 22.989 \cdot 2 = 45.978 \text{ g/mol} \\
 Cr: 51.9961 \cdot 2 = 103.9922 \text{ g/mol} \\
 O: 15.999 \cdot 7 = 111.993 \text{ g/mol} \\
 H_2O: 18.015 \cdot 2 = 36.03 \text{ g/mol}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} Na \\ Cr \\ O \\ H_2O \end{array}} \right\} 297.99 \text{ g/mol}$$

Se realizó la siguiente relación para calcular los gramos de Cr(VI) necesarios para la disolución:

$$\frac{297,99 \text{ g } Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O}{\text{mol } Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O} \left( \frac{1 \text{ mol } Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O}{2 \text{ mol de Cr (VI)}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol de Cr(VI)}}{51,9961 \text{ g de Cr(VI)}} \right) (0,1 \text{ g de Cr(VI)}) =$$

*0.2865g de Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> \* 2H<sub>2</sub>O*

Se tomó un matraz aforado de 50 ml (0.05 L), que a su vez se puede expresar como 1/20 de 1000 y como se tienen 0.2865 g de dicromato de sodio para obtener 100 mg de cromo (VI)/L, entonces, se requiere pesar 0.014325 g de dicromato de sodio con el fin de preparar 50 ml con 100 ppm de Cr(VI).  $0.2865/20=0.014325g$ .

- Finalmente, se evaluó la adsorción del Cr(VI) por parte del compuesto  $ZnFe_2O_4$  variando el peso de ferrita, haciendo uso de la espectroscopía UV-Vis, isoterma de adsorción, MET y XPS.

## **2.2. Técnicas de caracterización.**

### **2.2.1. Difracción de Rayos-X**

#### **2.2.1.1. Generalidades**

La difracción de rayos X, es una técnica de caracterización que permite determinar la estructura cristalina de un material por medio de la emisión de rayos-X, este fenómeno brinda información del espacio interatómico en un cristal. Esta técnica ha sido empleada ampliamente en la investigación de materiales y en la industria.

La difracción es propia del comportamiento ondulatorio y consiste en la dispersión de ondas cuando atraviesan una rendija.

Cuando los rayos-X pasan a través de un material cristalino, estos se difractan constructiva o destructivamente por los electrones posicionados en los niveles de energía de los átomos en el cristal. La interferencia es constructiva cuando hay una adición de ondas en fase, y debido a esto se cumple la ley de Bragg. La incidencia de los rayos-X en la estructura cristalina forma un ángulo  $\Theta$ , esta estructura a su vez presenta una distancia entre planos llamada  $d$ , la cual se puede calcular, utilizando la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2d\sin\Theta \text{ (Ley de Bragg)} \quad (E.1)$$

donde  $n$  es un número entero y  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos-X. Después de la difracción, la intensidad de los rayos X se puede medir y generar un patrón de difracción que se puede graficar. Si se da el caso en que hay interferencia destructiva, la ley de Bragg no se cumple y, por lo tanto, la intensidad del haz de rayos X es demasiado baja para generar una señal. No obstante, si la orientación del material de muestra y el detector del equipo es tal que se cumple la ley de Bragg, se da una interferencia constructiva y se genera un pico de difracción. [79] Estos datos gráficos brindan información sobre el espaciado entre planos del material que se investiga, además que esta distancia es específica para cada elemento cristalino, lo que nos permite utilizar DRX para analizar la estructura cristalina de una sustancia. Para fines de este trabajo, se busca que la técnica nos permita identificar la formación de la espinela, así como también determinar el tamaño de cristal.

### **2.2.1.2. Equipo utilizado y preparación de muestras.**

El equipo empleado es un difractómetro Siemens D5000 con lámpara de Cu y longitud de onda Cu-k(average) de 1.541874 Angstrom, el intervalo al que se trabaja es de 20°-80° en 2-Theta, en aire.

Para la preparación de la muestra, se coloca en un porta muestras suficiente cantidad de material, de tal forma que se llene la abertura que posee el porta muestras, posteriormente se asegura que los polvos estén a ras de los bordes de la abertura de modo que se observe una superficie totalmente plana. Es importante observar que haya homogeneidad en el tamaño de los polvos.

**Nota:** Para todos los métodos se debe procurar que la superficie alrededor de la hendidura donde se depositan los polvos este totalmente limpia.

## **2.2.2. Análisis térmico simultáneo SDT (DSC/TGA)**

### **2.2.2.1. Generalidades**

Con la técnica SDT (DSC/TGA), se obtienen señales asociadas al flujo de calor (Calorimetría diferencial de barrido) y a cambios de peso (termogravimetría), la cual puede determinar cambios simultáneos de masa y reacciones caloríficas en la muestra. La calorimetría diferencial de barrido se usa para medir la cantidad de calor liberado o absorbido por una muestra (procesos exotérmicos o endotérmicos) durante el calentamiento o enfriamiento en un intervalo de temperatura. Esto permite caracterizar las propiedades térmicas de un material, por ejemplo, determinar la temperatura a la que se producen transiciones de fase, incluida la temperatura de transición vítrea, procesos de fusión y cristalización.



Por otro lado, la termogravimetría (TGA) es un método de análisis térmico en el que se calcula la pérdida de masa en una muestra a medida que se aumenta la temperatura manteniendo una velocidad de calentamiento constante bajo una atmósfera específica que en general contienen oxígeno o nitrógeno. La técnica TGA proporciona información acerca de los fenómenos físicos, como transiciones de fase de segundo orden (vaporización, sublimación, absorción, adsorción, y desorción). La TGA se utiliza comúnmente para determinar y cuantificar variaciones de materiales seleccionados que presentan ya sea la pérdida o aumento de masa debida a descomposición, oxidación, o la pérdida de sustancias o compuesto volátiles tales como la humedad. [80]

#### **2.2.2.2. Equipo utilizado y preparación de muestras.**

Para llevar a cabo la técnica SDT (DSC/TGA), se emplea el equipo SDT Q600 V8.3 Build 101 a un intervalo de temperatura de 25 a 800 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min con atmósfera de aire para propósitos de este trabajo.

La muestra puede debe estar contenida en tubos de ensayo o cualquier recipiente cerrado. El tamaño de la muestra no debe ser mayor a un gramo dependiendo de la densidad o el volumen de la muestra. La muestra se coloca en una charola de alúmina de aproximadamente 0.6 cm de diámetro, por lo que es importante verificar que la muestra no reaccione con la alúmina, de lo contrario se requerirá la charola de platino

Nota: Se debe tomar en cuenta que al momento de preparar la muestra puede ser sometida a presión mecánica al cerrar las charolas donde se coloca la muestra.

#### **2.2.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET)**

##### **2.2.3.1. Generalidades**

La MET es una técnica de caracterización que permite analizar la morfología, tamaño, distribución de fases, analizar defectos puntuales y lineales y composición (Semicuantitativamente) de muestras sólidas y conductoras, además de observar muestras con magnificaciones de hasta 1.500.000x, dependiendo el equipo. A diferencia de un microscopio óptico, el cual funciona con un haz de luz, el MET funciona con un haz de electrones lo cual permite ver muestras a amplificaciones mucho más grandes. El equipo se vale de una serie de lentes magnéticas que concentra el haz, una bobina que lo direcciona al material a analizar y varios detectores que proveerán información dependiendo de su tipo y cómo interactúan con la muestra, los más usados son los electrones secundarios, que provienen de

la muestra al ser deslocalizados por electrones del haz y permiten analizar morfología, también los electrones retrodispersados, los cuales rebotan de la muestra al chocar con electrones que se encuentran en los niveles de energía del átomo y brindan información de la composición del material ya que crea contrastes de color por diferencia de número atómico.

Otro fenómeno de gran importancia son los rayos-x característicos, que se generan por fotones que se producen por el cambio energético de electrones dentro de la muestra y son propios de cada material. La incidencia de un haz de electrones sobre la muestra a analizar produce una emisión de rayos-X. Un MET que cuente con un detector de dispersión de energía, separa los rayos X, característicos de diferentes elementos en un espectro de energía. A través de un software se determina la presencia de elementos específicos. Esto es posible mediante la técnica de espectroscopía de dispersión de energía (EDS) y que va a adjunta al MET.

El MEB explora la superficie de la imagen punto por punto, al contrario que el MET, que examina una gran parte de la muestra cada vez donde se recorre la muestra con un haz de electrones concentrado. Una parte de estos electrones rebotan o se absorben por el analito, otros lo atraviesan produciendo una imagen aumentada del objeto. Para utilizar un MET debe cortarse la muestra en capas finas, no mayores de un par de miles de angstroms. Se coloca una placa fotográfica o una pantalla fluorescente detrás del objeto para registrar la imagen aumentada. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces, lo cual permite hacer un análisis mucho más detallado de la muestra, sin embargo, la preparación del espécimen es mucho más laboriosa que en el microscopio electrónico de barrido [81].

### **2.2.3.2. Equipo utilizado y preparación de muestras.**

El modelo del equipo que se emplea es un ARM200F de la marca JEOL, las rejillas que se utilizan son de la marca agar de cobre con cubierta de formvar y carbono tipo A, el voltaje que se maneja es de 200 KV.

La preparación de muestras cuando se tienen polvos muy finos, se puede realizar vía húmeda o seca, para el caso de las muestras analizadas en este trabajo se utilizó la vía húmeda, la cual consistió en disolver una pequeña cantidad de material en metanol en un recipiente pequeño para luego llevarse a dispersar por ultrasonido unos minutos, posteriormente se toma una gota de este recipiente y se coloca en una rejilla, se deja evaporar el metanol y finalmente se puede observar en el microscopio.

## **2.2.4. Espectroscopía infrarroja (FT-IR)**

### **2.2.4.1. Generalidades**

Es un tipo de espectroscopía vibracional, la cual mide la absorción de radiación en el espectro del infrarrojo que tiene el material que se va a analizar, para que la muestra tenga la capacidad de absorber esta radiación, es decir ser activa en el infrarrojo, debe tener un cambio en el momento dipolar y tener un campo eléctrico oscilante como resultado del movimiento vibracional, otro aspecto que debe cumplirse es que la frecuencia de radiación debe interaccionar con la frecuencia vibracional de la molécula.

La frecuencia a la que vibran los átomos depende de su masa, siendo inversamente proporcionales y de su simetría, los átomos más pesados producen una vibración más lenta como, por ejemplo, (*C-H* vs. *C-D* vs. *C-C*), y por lo tanto tienen una frecuencia característica más baja. La frecuencia de la vibración también depende de la rigidez o energía del enlace. Los enlaces fuertes vibran a frecuencias más altas. Cada molécula trae consigo una simetría particular, de acuerdo a esta simetría, se dan diferentes modos de vibración a ciertos números de onda que son determinantes de cada material [82].

Un espectro de infrarrojo tiene como ordenada la transmitancia (o absorbancia) y como abscisa el número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ).

En un espectro de esta técnica van aparecer unas bandas de transmitancia que son propios de cada molécula y se denominan huella dactilar, esta usualmente aparece en la parte derecha del espectro, este también provee información de los grupos funcionales y enlaces presentes, lo que permite identificar materiales comparando el espectro resultante con los estándares. Esta técnica es útil para determinar la presencia de impurezas, lo cual será de gran ayuda en la elaboración de este trabajo.

### **2.2.4.2. Equipo utilizado y preparación de muestras.**

Se empleó un equipo Nicolet Nexus 670 FT-IR, antes de realizar el análisis se tomó el background y este fue restado del espectro medido de cada muestra.

Para la preparación de las muestras se pesa 0,1 g donde el analito no debe exceder el 1%, es decir 0,0010 g, la masa restante se completa con bromuro de potasio (*KBr*), el cual es transparente a la radiación infrarroja, seguidamente, se mezclan bien estos especímenes y se compactan en una prensa para formar unas pastillas con el tamaño y forma del porta muestras del equipo, es de gran relevancia que la muestra no se contamine en el proceso ya que la técnica posee gran sensibilidad y puede alterar los resultados.

## **2.2.5. Espectroscopía Raman**

### **2.2.5.1. Generalidades**

La espectroscopía Raman es una técnica de caracterización no destructiva que provee información sobre la estructura química, fases, polimorfos, cristalinidad e interacciones moleculares, se basa en la interacción de la luz con los enlaces químicos en el material.

Raman es una técnica de dispersión de luz mediante la cual una molécula dispersa la luz incidente desde una fuente de luz láser de alta intensidad. Una gran parte de la luz dispersada tiene longitud de onda similar a la fuente del láser y no proporciona información útil, este fenómeno se llama dispersión de Rayleigh. Sin embargo, una pequeña cantidad de luz (normalmente 0,0000001 %) se dispersa en diferentes longitudes de onda (o colores), que dependen de la estructura química del analito; esto se denomina dispersión Raman [83].

Un espectro Raman presenta una serie de picos que muestran la intensidad y la posición de la longitud de onda de la luz dispersada Raman. Cada pico corresponde a una vibración de enlace molecular específica, incluidos enlaces individuales como C-C, C=C, N-O, C-H, etc., y grupos funcionales como el del anillo de benceno, vibraciones de cadenas de polímeros, modos de vibración de celdas etc [83].

### **2.2.5.2 Equipo utilizado y preparación de muestras.**

El equipo empleado fue un espectrómetro Raman Almega XR (Sistema micro/macro Raman dispersivo Nicolet) en un rango de análisis desde 0 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Debido a que el efecto Raman se basa en la dispersión inelástica de la luz en una muestra, las muestras requieren ninguna o poca preparación para la medición de sólidos.

## **2.2.6. Espectroscopía UV-Vis**

### **2.2.6.1. Generalidades**

La espectroscopía UV-Vis es un método sencillo, versátil, preciso y económico que utiliza a la luz en el espectro visible, ultravioleta e infrarrojo para determinar la concentración de las especies absorbentes de luz [84]. Cada compuesto químico tiene la capacidad de absorber, transmitir o reflejar la luz (radiación electromagnética) sobre un cierto intervalo de longitud de onda y esto se puede medir mediante la espectroscopía.

Según la ley de Beer-Lambert (E.2), existe una relación lineal entre la concentración de una muestra y su absorbancia; es decir, la absorbancia es directamente proporcional a la concentración y la longitud de camino de la luz en las especies absorbentes en una disolución [91].

$$A = \text{Log} \left( \frac{I_0}{I} \right) = abc = \epsilon bc \quad (\text{E.2})$$

Donde  $I_0$  = Intensidad del haz incidente,  $I$ =Intensidad del haz transmitido,  $A$ =absorbancia,  $a$ =constante de absorbancia,  $b$ =trayectoria de la luz en centímetros,  $C_1$ = concentración de la especie absorbente en g/L,  $\epsilon$ =Constante de extinción molar, y  $C_2$ = concentración de las especies absorbentes en mol/L.

Por lo tanto, la espectroscopía UV-Vis se puede emplear para determinar la concentración de Cr(VI) en una disolución.

Dependiendo del rango de longitud de onda de la fuente de luz, un espectrofotómetro puede ser de dos tipos:

- El espectrofotómetro UV-Visible que utiliza luz en el rango ultravioleta (200 – 400 nm) y el rango visible (400 – 800 nm) del espectro electromagnético.
- Espectrofotómetro infrarrojo, que utiliza luz en el rango infrarrojo (700 – 15000 nm)

La absorción UV depende de los enlaces químicos de las especies adsorbentes. Existe un cambio en el estado electrónico de las moléculas de un compuesto químico cuando absorbe luz ultravioleta o visible. Un electrón presente en una muestra que absorbe energía de la fuente de luz, se mueve de cualquiera de los orbitales del estado fundamental a un orbital en estado excitado con niveles de energía más altos o a un orbital antienlazante [85].

Estos orbitales de estado fundamental incluyen el orbital molecular  $\sigma$ ,  $\pi$  y el orbital atómico  $n$ , mientras que los orbitales antienlazantes incluyen al orbital  $\sigma^*$  y  $\pi^*$ . Como se muestra en la Figura 5, la posible transición de electrones que puede ocurrir cuando la luz ultravioleta y visible es absorbida se da entre  $\sigma$  a  $\sigma^*$ ,  $n$  a  $\sigma^*$ ,  $n$  a  $\pi^*$  y  $\pi$  a  $\pi^*$  [86].

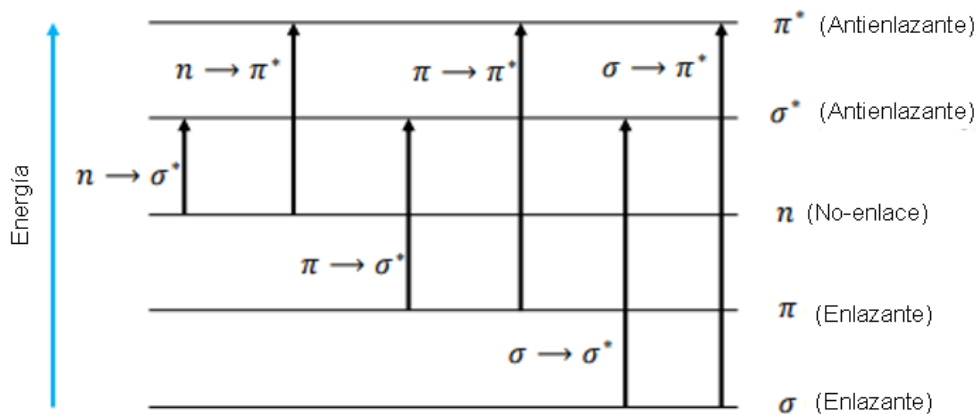


Figura 5: Transiciones electrónicas posibles

### 2.2.6.2. Equipo utilizado y preparación de muestras.

Para el análisis se empleó un espectrómetro Agilent technologies, Cary series UV-Vis- NIR en un rango de longitudes de onda desde 200 a 800 nm.

La preparación de las muestras es muy simple, para disoluciones, solo se requiere llenar la celda que se coloca en el equipo, la cual es de 4ml, se debe asegurar que el área donde atraviesa la luz en la celda se encuentre limpia y correctamente alineada.

### 2.2.7. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-x (XPS, siglas en inglés).

#### 2.2.7.1. Generalidades.

La técnica de XPS permite medir la energía cinética de los fotoelectrones emitidos por la muestra a analizar en un intervalo de energía permitida por la fuente de rayos-X. Por el principio de conservación de energía, es posible emplear la energía cinética y otras constantes físicas con el fin de deducir o calcular la energía de unión (binding energy) de los fotoelectrones, la cual depende de varios aspectos como el orbital atómico, el estado de oxidación y el ambiente fisicoquímico.

Cada elemento de la muestra tiene una energía de unión característica que corresponde al orbital atómico del cual está siendo emitida, es por esta razón que en un análisis por XPS, se obtiene un paquete de señales en un espectro, las cuales se pueden procesar por deconvolución y revelar información de los estados oxidación presentes [87]. Una vez se obtiene un espectro de XPS de los elementos de interés, se toma como referencia a la energía de unión para hacer

comparaciones con las bases de datos estándar de la técnica y de esta forma se asignan los picos presentes. Los iones con un número de oxidación mayor tienen una energía de unión mayor debido a una interacción coulombica entre el fotoelectrón y el núcleo del átomo. [88-89],

### 2.2.7.2. Equipo utilizado y preparación de muestras.

Para realizar el análisis XPS, se utilizó un PHI5000 Versa Probe II, Scanning XPS Microprobe, de Physical Electronics, equipado con ánodo de Mg K $\alpha$ .

La muestra se secó en vacío antes del análisis XPS y se depositó en el porta muestra de 3\*3 mm. La calibración de la energía del espectro se llevó a cabo con la banda de carbono C1s. El procesamiento de datos y la deconvolución de los espectros se realizó mediante el software spectral data processor (SDP) V 4.1 con la línea base (background) tipo Shirley.

## 2.3. Caracterización de reactivos.

Los resultados y análisis de la caracterización de  $ZnO$  y  $Fe_2O_3$  se muestran a continuación:

### 2.3.1. Difracción de rayos-X.

En la figura 6, se observa el difractograma del  $ZnO$ , las distancias interplanares y ángulos de las señales de difracción de este reactivo concuerdan con el powder diffraction file (PDF) (01-079-5604) (Apéndice A), y se hizo la indexación correspondiente, esto evidencia además un alto grado de pureza del compuesto, lo que lo hace viable para la síntesis de  $ZnFe_2O_4$ . Adicionalmente, se encontró que  $ZnO$  posee una estructura cristalina hexagonal con parámetros de red  $a=b=3.249 \text{ \AA}$  y  $c=5.205 \text{ \AA}$  al hacer la comparación con el PDF.

En cuanto a  $Fe_2O_3$ , las distancias interplanares y ángulos en el difractograma obtenido (Figura 7), pertenecen a este reactivo ya que hay concordancia con el PDF (01-076-9682) (Apéndice A), basado en esto, se realizó la indexación y se afirma que el  $Fe_2O_3$ , al igual que  $ZnO$  presenta un alto grado de pureza. El compuesto posee una estructura cristalina romboédrica con parámetros de red  $a=b=5.306 \text{ \AA}$  y  $c=3.744 \text{ \AA}$ , que corresponde a la hematita, la cual es la más indicada para sintetizar la espinela según la literatura [90].

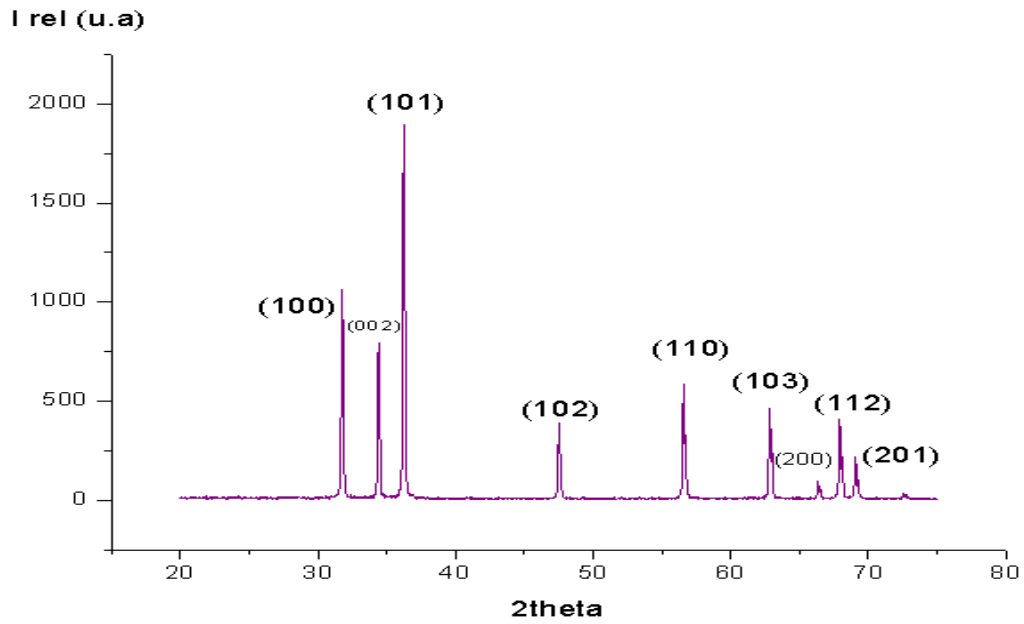


Figura 6: Difractograma del ZnO.

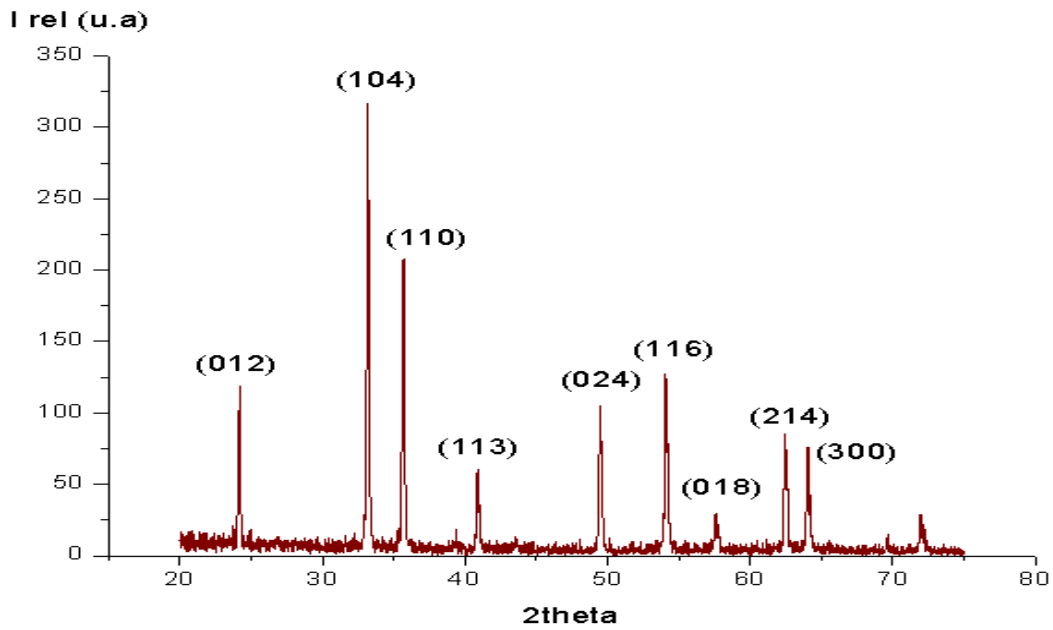


Figura 7: Difractograma del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### **Cálculo de tamaño de cristal**

Dados los datos de posición y de FWHM, se calculó el tamaño de los cristales (D) de los reactivos usando la ecuación de Scherrer. (E. 3).



$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{E. 3})$$

Donde  $K=0.9$  y es una constante,  $\lambda=0.15418$  nm y hace referencia a la longitud de onda de la radiación incidente,  $\beta= \pi/180 * \text{FWHM}$  es el ancho del pico y **theta** es el ángulo donde se encuentra el máximo de la intensidad de difracción. Los datos usados se muestran en las tablas 2 y 3.

Tabla 2: Datos para el cálculo de tamaño de cristal de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Muestra $\text{Fe}_2\text{O}_3$	2-theta (grados)	Theta(grados)	Cos( $\theta$ )	FWHM	$\beta= \pi/180 * \text{FWHM}$	D (nm)
I negra	24.194	12.097	0.9777	0.142	<b>0.0024783</b>	57.26
I roja	33.190	16.595	0.9583	0.144	<b>0.0025132</b>	57.61
I azul	35.720	17.86	0.9518	0.153	<b>0.00267035</b>	54.60

**Prom: 56.49 nm**

Tabla 3: Datos para el cálculo de tamaño de cristal de  $\text{ZnO}$

Muestra $\text{ZnO}$	2-theta (grados)	Theta(grados)	Cos( $\theta$ )	FWHM	$\beta= \pi/180 * \text{FWHM}$	D (nm)
I negra	31.771	15.885	0.9618	0.139	<b>0.0024260</b>	59.46
I roja	34.425	17.212	0.9552	0.155	<b>0.0027052</b>	53.70
I azul	36.256	18.128	0.9503	0.145	<b>0.0025307</b>	57.69

**Prom: 56,95**

Los cálculos promedio de tamaño de cristal fueron 56.49 nm para el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y 56.95 para el  $\text{ZnO}$ .

### 2.3.2. Análisis térmico simultáneo, SDT (DSC/TGA).

Acorde al termograma que se muestra en la figura 8, el óxido de zinc presenta pérdida de agua superficial en el intervalo de temperatura de 25–100 °C y agua estructural en el intervalo 230-310 °C. Posteriormente, en los intervalos de temperatura de 230-310 °C y 310-500 °C, se da una pérdida de masa de alrededor del 0.3% acompañado de un proceso exotérmico, lo cual puede deberse a la combustión de compuestos orgánicos provenientes de los precursores de la síntesis del  $\text{ZnO}$ , tal como se encuentra en la literatura [91]. Finalmente, después de los 500 °C hasta los 800 °C se da un incremento de peso del 0.12%, que se asocia a la terminación de la formación del óxido de zinc por la ganancia de oxígeno de la

atmósfera de aire. Las temperaturas especificadas anteriormente, se presentan en la tabla 4.

Tabla 4: Análisis SDT del ZnO

Temperatura °C	Proceso Endotérmico	Proceso Exotérmico	Pérdida o ganancia de peso	Cantidad perdida o ganada (%)	Fenómeno que ocurre
25-100	X		Pérdida	0.04	Pérdida de agua superficial
100-230		X	estable	0	No hay cambios
230-310	X		Pérdida	0.56	Perdida de agua intermolecular
310-460		X	Pérdida	0.26	Combustión restos orgánicos.
460-500		X	Pérdida	0.04	Combustión restos orgánicos.
500-800		X	Ganancia	0.11	Formación del óxido de Zinc (Oxidación)

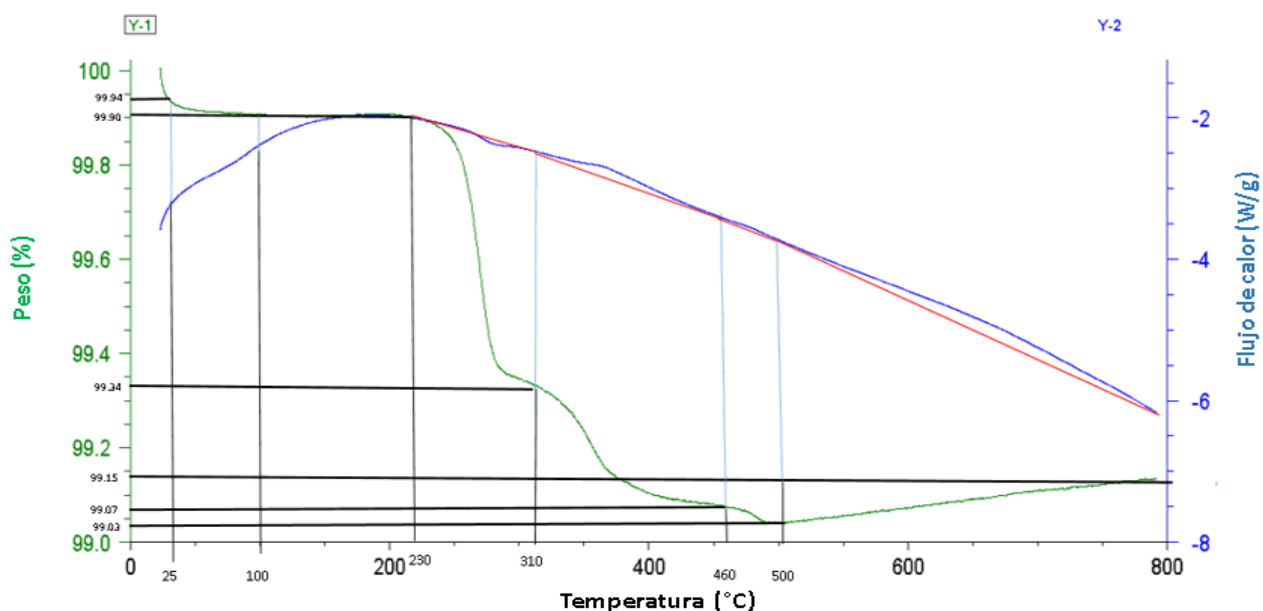


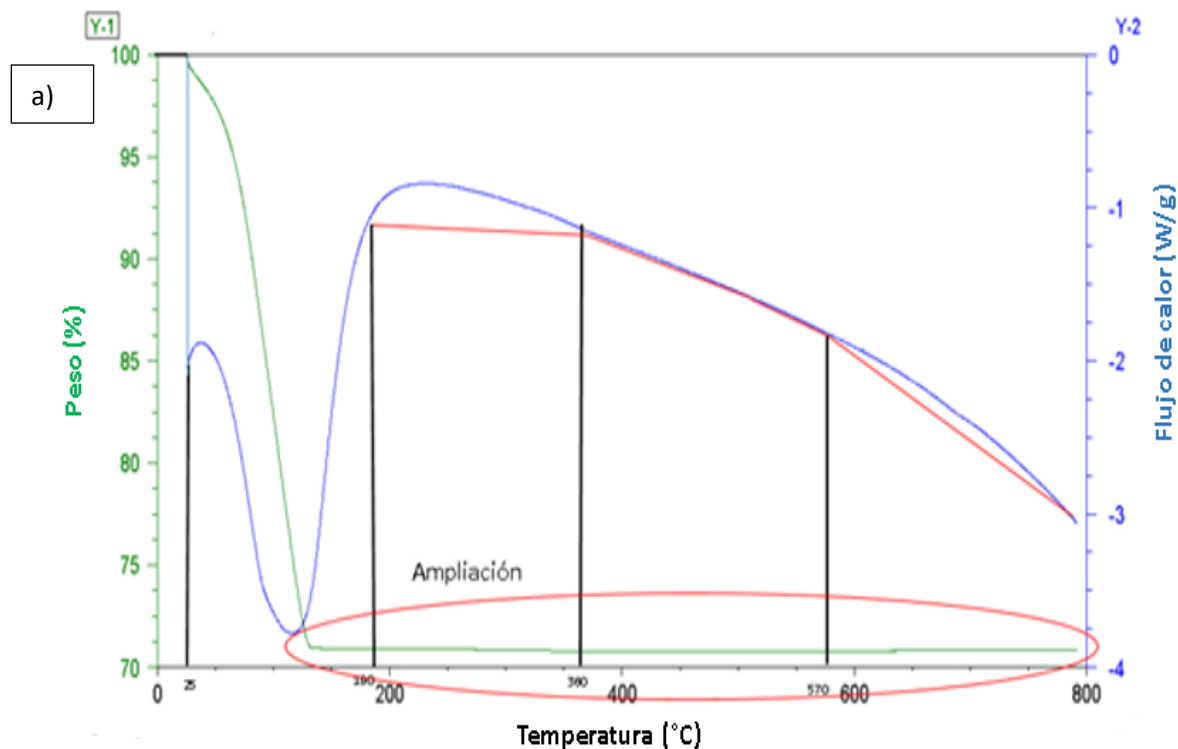
Figura 8: Termograma del ZnO

Por otra parte, en la figura 9, el óxido de hierro (III), conocido comúnmente como hematita, experimenta un decremento de masa del 12.5% por la evaporación del agua superficial y del 16.6% correspondiente al agua intermolecular hasta 190 °C, luego entre 190 °C y 360 °C se da una pequeña pérdida de masa acompañado de un proceso exotérmico el cual se atribuye a la presencia de alguna impureza que se combustiona, posteriormente entre 360 y 570 °C no se presentan cambio de

masa ni en el flujo de calor. Finalmente se tiene un incremento de peso del 0.05% entre 570 y 800 °C que puede explicarse por la terminación de la formación del  $Fe_2O_3$  y por la atmósfera de aire, tal como se aprecia en el diagrama de fase  $Fe-O$ . (Figura 10). Las temperaturas y fenómenos especificados se resumen en la tabla 5.

Tabla 5: Análisis SDT del  $Fe_2O_3$

Temperatura °C	Proceso Endotérmico	Proceso Exotérmico	Pérdida o ganancia de peso	Cantidad perdida o ganada (%)	Fenómeno que ocurre
25-190	X		Pérdida	12.5 – superficial 16.6-Intermolecular	Pérdida de agua superficial e intermolecular
190-360		X	Pérdida	0.1	Combustión de impureza.
360-570	-	-	Estable	0	Línea de calor o base
570-800		X	Ganancia	0.05	Formación $Fe_2O_3$ , ganancia de oxígeno



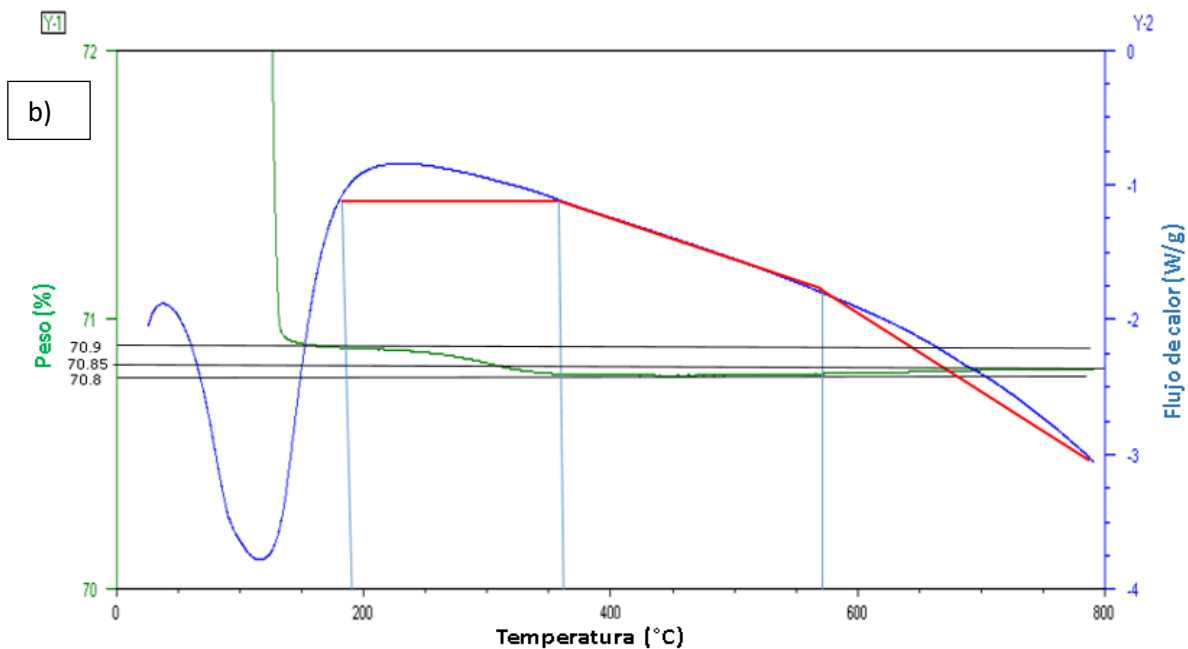


Figura 9: Termograma original a) y ampliado b) del  $Fe_2O_3$

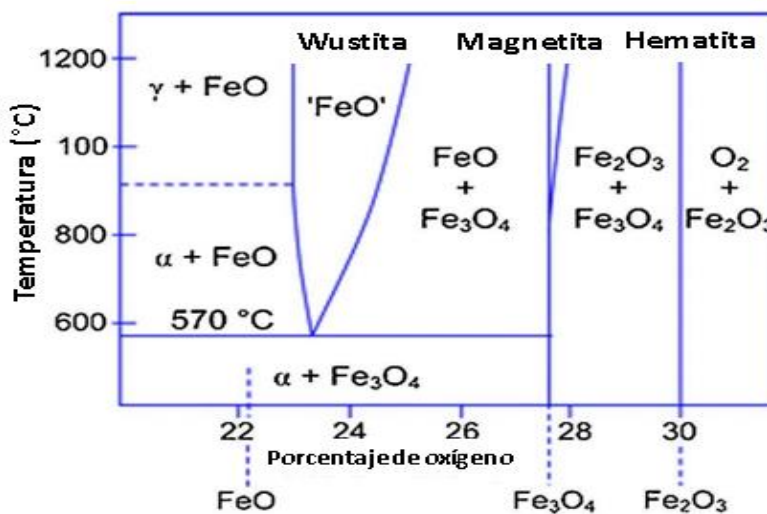


Figura 10: Diagrama de fases del  $Fe-O$  [92].

### 2.3.3. Espectroscopía infrarroja (FT-IR).

Basado en el análisis SDT de los reactivos  $ZnO$  y  $Fe_2O_3$ , estos se llevaron a las temperaturas claves especificadas en las tablas 4 y 5 por 20 min y las muestras de cada reactivo se analizaron por FT-IR posteriormente con el propósito de complementar lo observado en los análisis térmicos. Es importante aclarar que el

bromuro de potasio (*KBr*), compuesto utilizado para la preparación de las muestras, tiene un punto de fusión de 734 °C, por lo que se tomó una temperatura de 680 °C en lugar de 800 °C que se había estipulado al principio.

Los espectros de la muestra original del *ZnO*, figura 11, muestran los modos de vibración correspondientes a los grupos *O-H* a 3407  $\text{cm}^{-1}$  (estiramiento) y 1634  $\text{cm}^{-1}$  (doblamiento), además de la presencia de grupos orgánicos  $-\text{CH}_2$  y  $-\text{CH}_3$  que vibran a 2923 y 2856  $\text{cm}^{-1}$  (grupos antisimétricos y simétricos respectivamente), grupos funcionales *O-H* a 866  $\text{cm}^{-1}$  y bandas de vibración de *C-H* a 1403  $\text{cm}^{-1}$  [93], lo que corrobora la información observada en los análisis térmicos, donde se ve el contenido de agua y restos orgánicos provenientes de los procesos de fabricación.

A medida que se aumenta la temperatura, se evidencia que las bandas de vibración tanto de los grupos *OH* como de las especies de carbono van desapareciendo hasta que se obtiene el espectro propio del *ZnO* puro que vibra con bandas de estiramiento correspondientes a los enlaces *Zn-O* a 534 y 427  $\text{cm}^{-1}$  y posee otros modos de vibración más débiles a 488  $\text{cm}^{-1}$  [94]

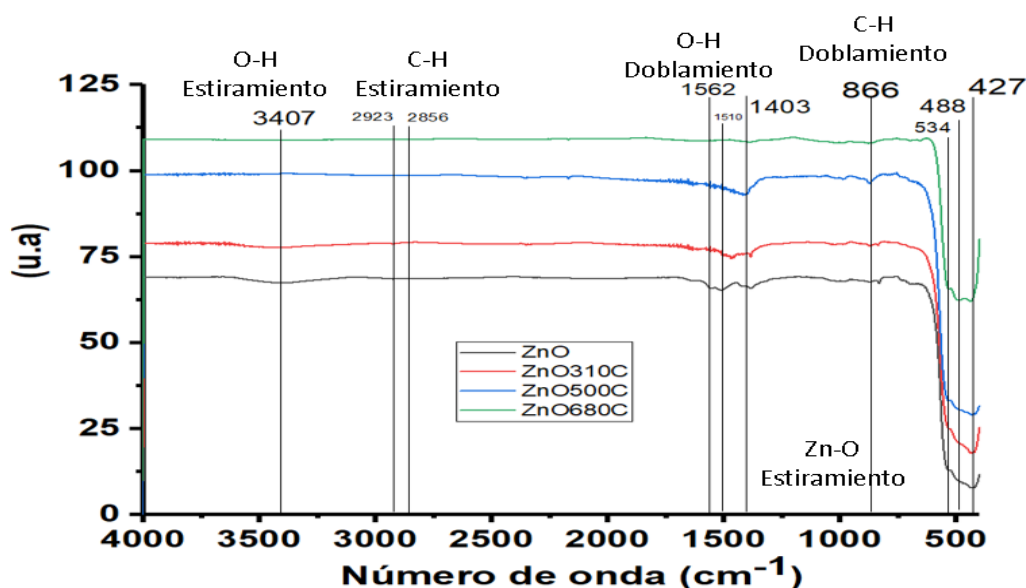


Figura 11: Espectro FT-IR del *ZnO*

Respecto al óxido de hierro, figura 12, se evidencia la presencia de grupos *O-H* a 3419 y 1634  $\text{cm}^{-1}$  que se atribuyen a las bandas de estiramiento y doblamiento respectivamente. Al incrementar la temperatura, las bandas *O-H* desaparecen, para dar lugar al espectro puro del óxido de hierro (III), cuyas bandas de vibración principales se encuentran a 472 y 540  $\text{cm}^{-1}$  y que corresponden a los enlaces *Fe-O* [95]. Comportamiento muy similar a lo que arrojan los resultados de análisis

térmicos. La banda a  $921\text{ cm}^{-1}$  puede deberse a la presencia de alguna impureza, que se atribuye a algún compuesto *C-H* en el material, [96] el cual, se combustiona y prácticamente se elimina cuando se aumenta la temperatura.

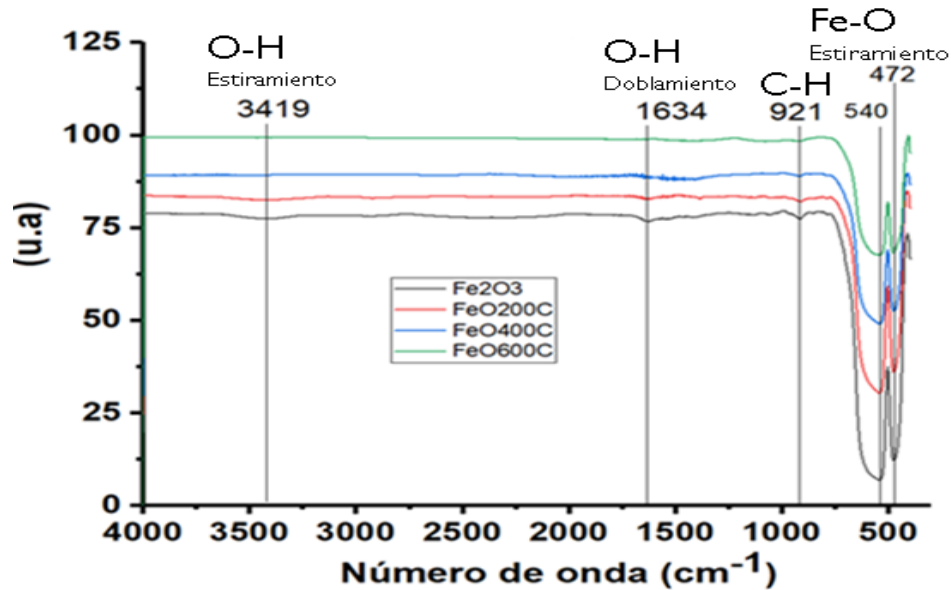


Figura 12: Espectro FT-IR del  $Fe_2O_3$

#### 2.3.4. Microscopía electrónica de transmisión (MET).

En la micrografía obtenida por MET para  $Fe_2O_3$  (Figura 13 a.), se observan cristales aglomerados con morfología esférica y poligonal principalmente y el tamaño medido está en un intervalo de 120.67 a 185.38 nm. Por otra parte,  $ZnO$  presenta diferentes tipos de morfologías: esférica, poligonal y tubular. Además, los tamaños de los cristales observados se encuentran entre 0.19 y 0.56  $\mu\text{m}$ . (Figura 13 b.).

La diferencia entre el tamaño calculado por la ecuación de Scherrer y el que se obtiene por la medición de los cristales en las micrografías radica en que la técnica de DRX maneja un promedio de áreas para el cálculo, en cambio MET determina el tamaño de los cristales en un área específica o puntual.

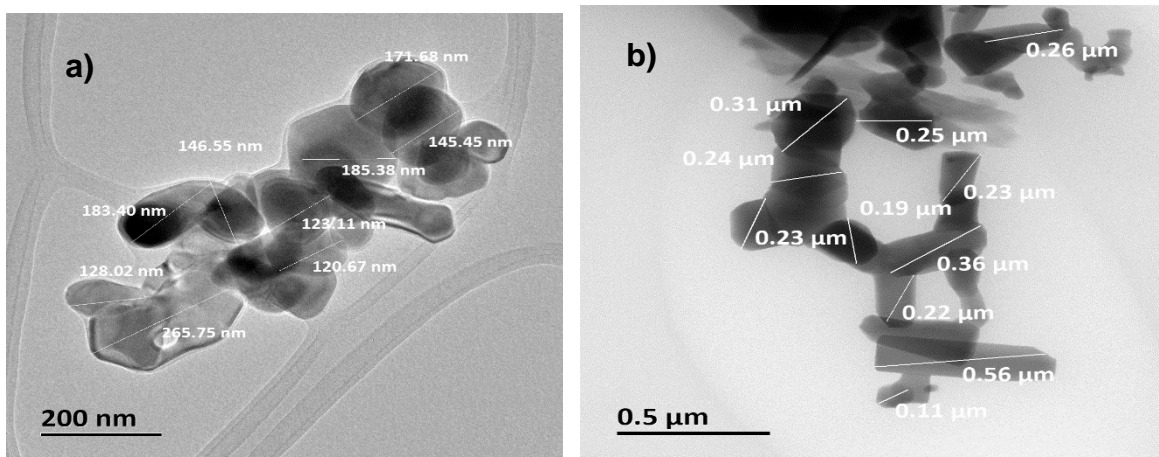


Figura 13: Micrografías de a)  $Fe_2O_3$  y b)  $ZnO$

## 2.4. Síntesis del compuesto $ZnFe_2O_4$ .

Previamente al proceso de síntesis, se caracterizó a la mezcla ZFO para confirmar que no hubo contaminación durante la preparación. Los resultados se muestran a continuación:

### 2.4.1. Caracterización de la mezcla estequiométrica ZFO.

#### 2.4.1.1. Difracción de Rayos-X (DRX).

En la figura 14, se observa la presencia de los reactivos  $ZnO$  y  $Fe_2O_3$  en ZFO, cada uno con sus respectivas intensidades de difracción características, los cuales se presentan con mayor claridad en las figuras 6 y 7. La muestra contiene 37.8% de  $ZnO$  y 62.2% de  $Fe_2O_3$ , producto de la mezcla estequiométrica, lo que indica que ZFO es idónea para realizar la síntesis ya que no presenta contaminantes o impurezas aparentes, tal como se observa en los difractogramas de los reactivos por separado.

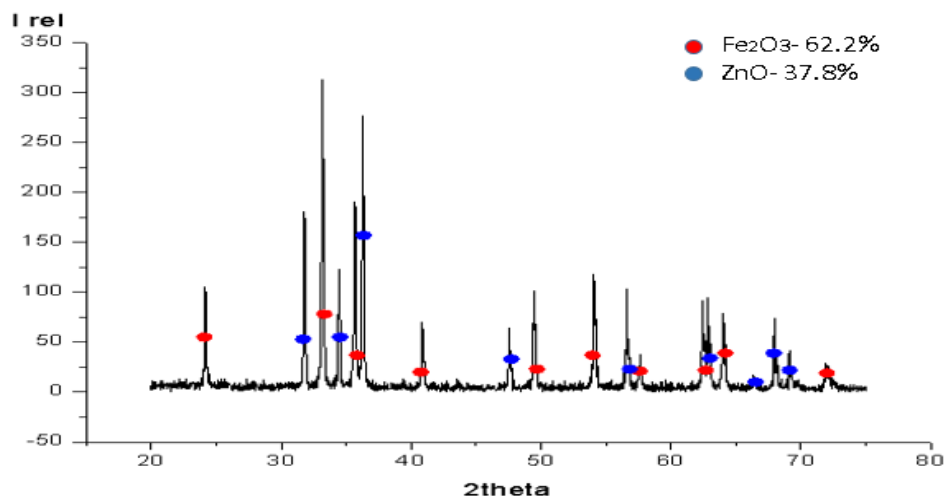


Figura 14: Difractograma de ZFO.

Nuevamente, haciendo uso de la ecuación de Scherrer, se realizó el cálculo de tamaño de cristal para ZFO, cuyo promedio es 55.46 nm y que es similar al tamaño de cristal de los reactivos por separado. (Tabla 6)

Tabla 6: Datos para el cálculo de tamaño de cristal de ZFO

Muestra ZFO	2-theta (grados)	Theta(grados)	Cos( $\theta$ )	FWHM	$\beta = \pi/180 * \text{FWHM}$	D (nm)
I roja	31.805	15.9025	0.9617	0.147	<b>0.0025656</b>	56.23
I Azul	33.189	16.5945	0.9583	0.165	<b>0.002879</b>	50.29
I Verde	34.447	17.2235	0.9551	0.139	<b>0.002426</b>	59.886

Promedio= **55.46 nm**

#### 2.4.1.2. Análisis térmico diferencial simultaneo SDT (DSC/TGA).

El termograma de la mezcla de los reactivos ZFO (Figura 15), presenta varias similitudes al comportamiento del  $ZnO$ , se observa la evaporación de agua y la descomposición de restos orgánicos alrededor de los mismos intervalos de temperatura, igualmente después de los 470 °C aproximadamente hasta los 800 °C se dan incrementos de masa muy similares a los que presenta el  $ZnO$  y el  $Fe_2O_3$  donde se está dando la formación de estos óxidos en su totalidad. (Tabla 7)

Se puede afirmar con base a estos resultados que los reactivos a emplear para la síntesis de la espinela contienen impurezas procedentes de los procesos de fabricación y además agua, igualmente a 800 °C es posible tener  $ZnO$  y  $Fe_2O_3$  puros, también se puede apreciar que los reactivos no reaccionan entre sí en todo el intervalo de temperatura evaluado, lo cual indica que la formación de  $ZnFe_2O_4$  se da posterior a 800 °C.

Tabla 7: Análisis SDT del ZFO

Temperatura °C	Proceso Endotérmico	Proceso Exotérmico	Pérdida o ganancia de peso	Cantidad perdida o ganada (%)	Fenómeno que ocurre
25-120	X		Pérdida	0.15	Pérdida de agua superficial e intermolecular
120-230	-	-	Estable	0	línea base, no hay cambios
230-470		X	pérdida	0.29	Descomposición restos orgánicos (Combustión)
470-800		X	Ganancia	0.18	Ganancia de oxígeno (Oxidación) $ZnO$ y $Fe_2O_3$



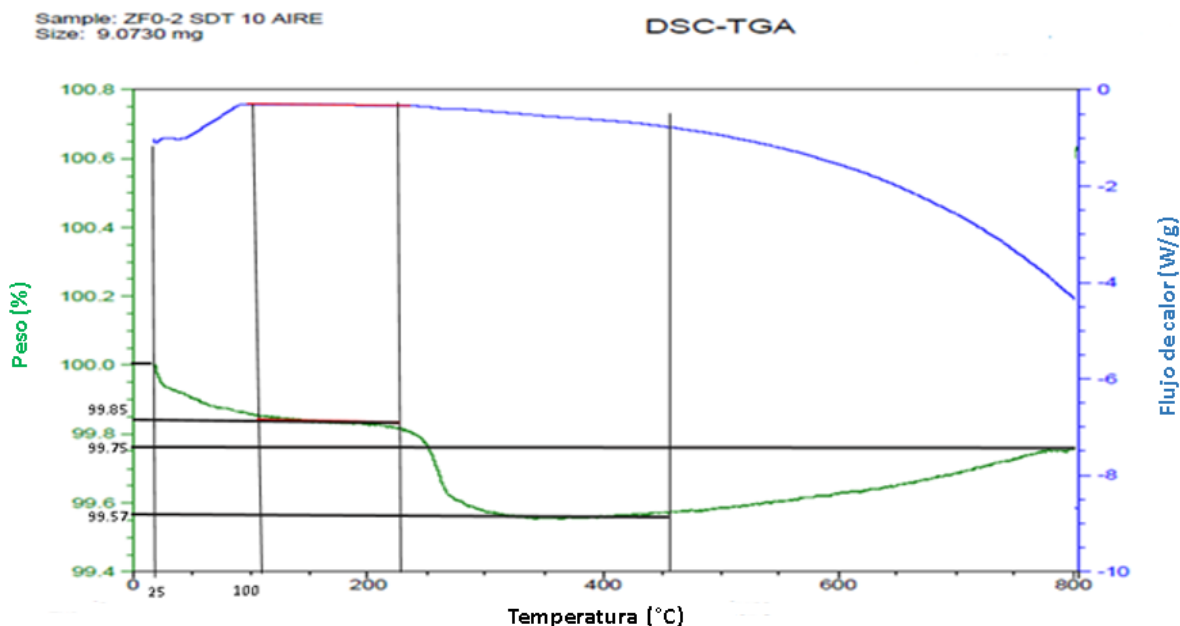


Figura 15: Termograma de ZFO.

#### 2.4.2. Síntesis por reacción en estado sólido de la espinela normal $ZnFe_2O_4$ a escala micrométrica.

Para llevar a cabo el proceso de síntesis, se partió de óxido de zinc ( $ZnO$  - 99.99% de pureza) y de óxido de hierro (III) ( $Fe_2O_3$  - 99.7% de pureza), los cuales fueron sometidos a una caracterización previa y se determinó que su grado de pureza era la adecuada para proceder con la síntesis. Posteriormente se realizó una mezcla estequiométrica (ZFO), la cual fue molida manualmente al aire (Temperatura: 21,6 °C y humedad: 44%) en un mortero durante 2 h y luego en alcohol por espacio de 1h, seguidamente se llevó a una mufla thermolyne 48000 a 960 °C por 4 h (Figura 16), tal como se mencionó en la metodología, para obtener una monofase de espinela normal  $ZnFe_2O_4$ . Finalmente se obtuvieron polvos (policristales) color rojizo café, que se llevaron a caracterización por DRX, FT-IR, Raman y MET para comprobar la formación del material. Este proceso se esquematiza en la figura 17.

Es importante agregar que, debido al calentamiento lento propio de la mufla utilizada antes de alcanzar la temperatura de síntesis, ZFO atravesó por los cambios de temperatura que se observaron en la caracterización previa por SDT y FT-IR, para luego, iniciar con la formación de la espinela normal  $ZnFe_2O_4$ .

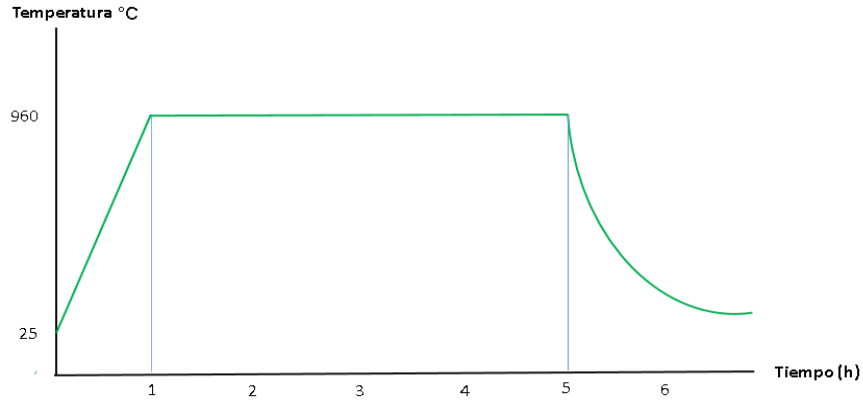


Figura 16: Gráfica del tratamiento térmico para la reacción en estado sólido de la síntesis de  $ZnFe_2O_4$ .



Figura 17: Esquema de la síntesis de  $ZnFe_2O_4$

### 2.4.3. Reducción del tamaño de cristales de la espinela normal $ZnFe_2O_4$ a escala nanométrica.

Posterior a la síntesis de la espinela, los análisis MET que se presentan más adelante, evidenciaron que el tamaño de cristal se encontraba en el orden de las micras, por lo que fue necesario someter al material a tres ciclos de molienda manual de 1 h en mortero para reducir los cristales a escala nanométrica. Las mediciones de temperatura y humedad para cada ciclo se muestran en la tabla 8.

Tabla 8: Temperatura y humedad medida por ciclo de molienda

Ciclo de molienda	Temperatura (°C)	Humedad (%)
1	22	49
2	21	47
3	20	52

## Capítulo III. Resultados Experimentales, interpretación y discusión.

En este capítulo final, se da a conocer el análisis de los resultados de las caracterizaciones de ZFO-RES por DRX, FT-IR, Raman y MET, igualmente se presenta la discusión e interpretación de la evaluación de la adsorción de  $Cr(VI)$  por parte de  $ZnFe_2O_4$  realizada por la isoterma de adsorción, UV-Vis, MET, y XPS. Finalmente, se podrán encontrar las conclusiones del trabajo y algunas recomendaciones para futuras investigaciones.

### 3.1. Caracterizaciones de ZFO-RES

#### 3.1.1. Difracción de Rayos-X

Una mezcla estequiométrica de  $Fe_2O_3$  y  $ZnO$  (ZFO), se sometió a molienda manual durante 2 h en aire y 1 hora en alcohol, posteriormente se llevó a una mufla thermolyne 48000 a  $960\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\pm 4\text{ }^\circ\text{C}$ ) por 4 h (ZFO-RES) y se caracterizó por difracción de rayos-X, el espectro obtenido se observa en la figura 18. Teniendo como referencia al powder diffraction file (022-1012) (Apéndice A), se realizó la indexación del difractograma y se observa que la posición en 2-theta y las distancias interplanares tanto de la muestra como las del PDF coinciden con la espinela  $ZnFe_2O_4$ , la cual presenta una estructura cúbica y un parámetro de red de  $8.441\text{ \AA}$ . El grupo espacial al que pertenece este compuesto es  $Fd3m$ .

Es importante recalcar que el ión positivo de menor número de oxidación, es decir  $Zn^{2+}$ , va a tener la tendencia de ocupar los sitios tetraédricos de la estructura, ya que estos tienen un número de coordinación más pequeño, por el contrario, los iones  $Fe^{3+}$ , van a preferir acomodarse en los sitios octaédricos ya que es el ión con el estado de oxidación más grande. Este posicionamiento es termodinámicamente más estable. [97].

Mohanty [42], Mohsen [43], y Chang [44], han obtenido espinelas normales  $ZnFe_2O_4$ , cuyas bandas de difracción coinciden igualmente con el PDF (022-1012), por lo que es posible afirmar que la síntesis de  $ZnFe_2O_4$  fue exitosa y que su estructura corresponde a la de una espinela normal.

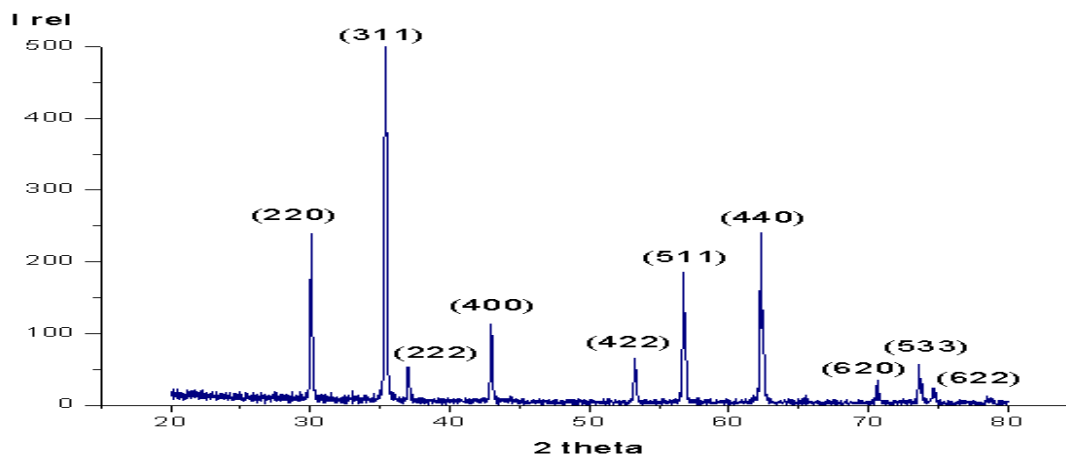


Figura 18: Difractograma de ZFO-RES

Con el fin de estimar el tamaño de cristal, se tomaron las tres señales de difracción más intensas y cercanas entre sí. (Figura 19) y se aplicó una vez más la ecuación de Scherrer (Ec. 3), donde el tamaño de cristal tiene un tamaño promedio de 45.32 nm.

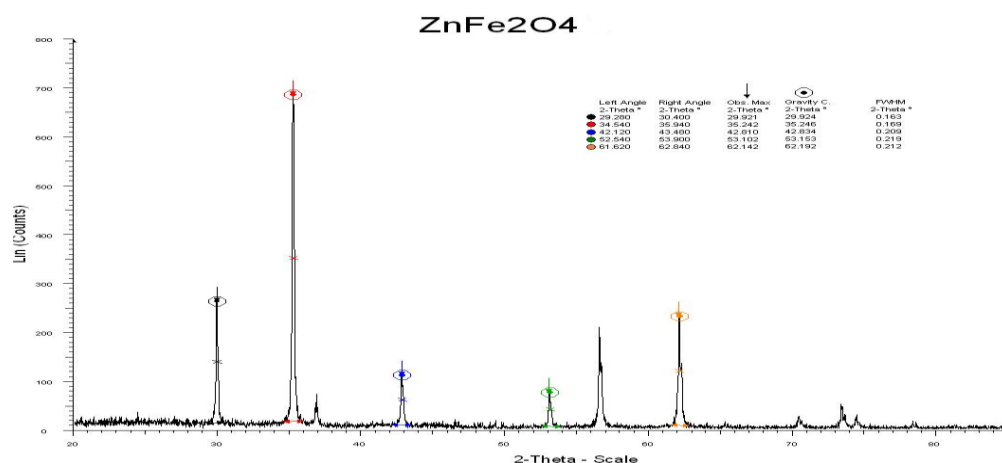


Figura 19: Difractograma de  $ZnFe_2O_4$  con datos para el cálculo de tamaño de cristal

Tabla 9: Datos para el cálculo de tamaño de cristal por Scherrer.

Muestra	2-theta (grados)	Theta(grados)	Cos( $\theta$ )	FWHM	$\beta = \pi/180 * FWHM$	D (nm)
I negra	29.921	14.9605	0.9661	0.163	<b>0.0028448</b>	50.48
I roja	35.242	17.621	0.9530	0.169	<b>0.0029496</b>	49.36
I azul	42.810	21.405	0.9310	0.209	<b>0.0036477</b>	40.86
I verde	53.102	26.551	0.8945	0.219	<b>0.0038227</b>	40.58

Promedio: 45.32 nm

### 3.1.2. Espectroscopía infrarroja (FT-IR)

Para el espectro de la ferrita de zinc, figura 20, se observan los modos de vibración específicos del  $Fe-O$  a  $417\text{ cm}^{-1}$  y del  $Zn-O$  a  $558\text{ cm}^{-1}$ , que corresponden a los enlaces que vibran en la red cristalina y son propios de  $ZnFe_2O_4$ , además de grupos  $O-H$  a  $3454$  y  $1632\text{ cm}^{-1}$ . [98]

La diferencia en las bandas de vibración de los reactivos y en la espinela se deben al cambio del entorno atómico. Los átomos de zinc en las posiciones tetraédricas de la celda cúbica ostentan el número de onda más alto y las vibraciones que corresponden a los sitios octaédricos ocupados por el hierro el más bajo. [99]

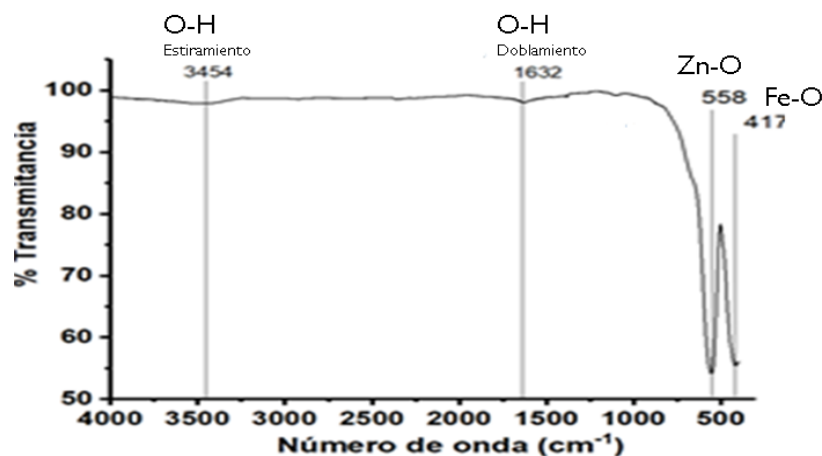


Figura 20: Espectro FT-IR de  $ZnFe_2O_4$

### 3.1.3. Espectroscopía Raman

En la figura 21, se presenta el espectro Raman de la espinela  $ZnFe_2O_4$ . Según la teoría de grupos de simetría, la espinela normal con estructura cúbica centrada en las caras, pertenece al grupo  $Fd3m$  (Apéndice A), y posee cinco modos de vibración activos en Raman ( $A_{1g}$ ,  $E_g$  y  $3F_{2g}$ ) [100], donde  $A_{1g}$  y dos de los modos  $F_{2g}$ , presentan las mayores intensidades a  $655$ ,  $346$  y  $467\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente y los cuales se observan claramente en el espectro.

La banda a  $655\text{ cm}^{-1}$ , corresponde a la vibración de los sitios tetraédricos formados Fig. 1 a) y las bandas a  $346$  y  $467\text{ cm}^{-1}$  a los sitios octaédricos. Cuando los átomos de  $Zn^{+2}$  y  $Fe^{+3}$  ocupan los sitios tetraédricos y octaédricos respectivamente, se genera una distorsión en la red y las bandas de vibración en Raman se tornan menos simétricas [101]. Por otro lado, la banda que aparece alrededor de los  $1297\text{ cm}^{-1}$ , hace referencia a un sobretono. [102].

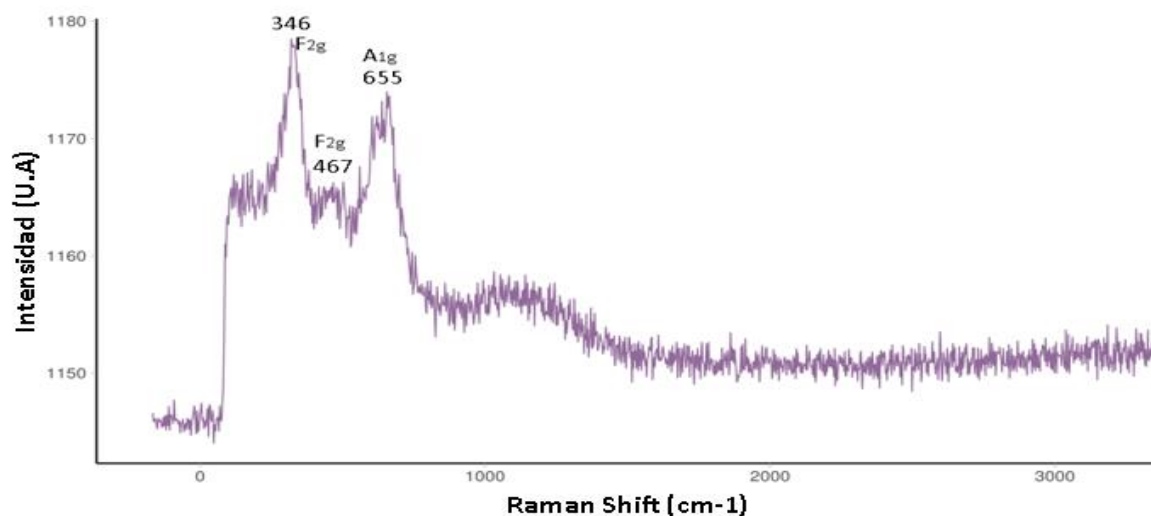


Figura 21: Espectro Raman de  $ZnFe_2O_4$ .

### 3.1.4. Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Los análisis MET de la espinela  $ZnFe_2O_4$  (Figura 22), muestran que los cristales del compuesto se encuentran aglomerados. El tamaño de cristal medido en un principio osciló entre 0.18 y 0.51 micras (Figura 22 a). Con el fin de disminuir el tamaño de cristales, se procedió a moler manualmente la muestra en un mortero de ágata en tres ciclos de 1h, logrando así tamaños entre 38.68 y 56.02 nm (Figura 22 b), lo cual concuerda con el tamaño promedio calculado por la ecuación de Scherrer (Tabla 9). También se encontraron tamaños entre 3.63 nm y 14.76 nm en otras regiones (Figura 22 c y d). Según los resultados logrados por Mohanty y colaboradores, se obtuvieron tamaños de cristal nanométricos (10-50 nm) una vez terminada la síntesis por reacción en estado sólido bajo las condiciones aplicadas, sin embargo, en este trabajo se observaron tamaños en el orden de las micras en gran parte de las regiones analizadas por MET y fue necesario realizar los ciclos de molienda posteriores mencionados con anterioridad. Por otra parte, el material presenta morfología esférica y un ordenamiento cristalino tal como se evidencia en las figuras 23 y 24 respectivamente. Las tonalidades que se observan, se deben a la diferencia en el número atómico del Zn, Fe y O, elementos que componen la muestra.

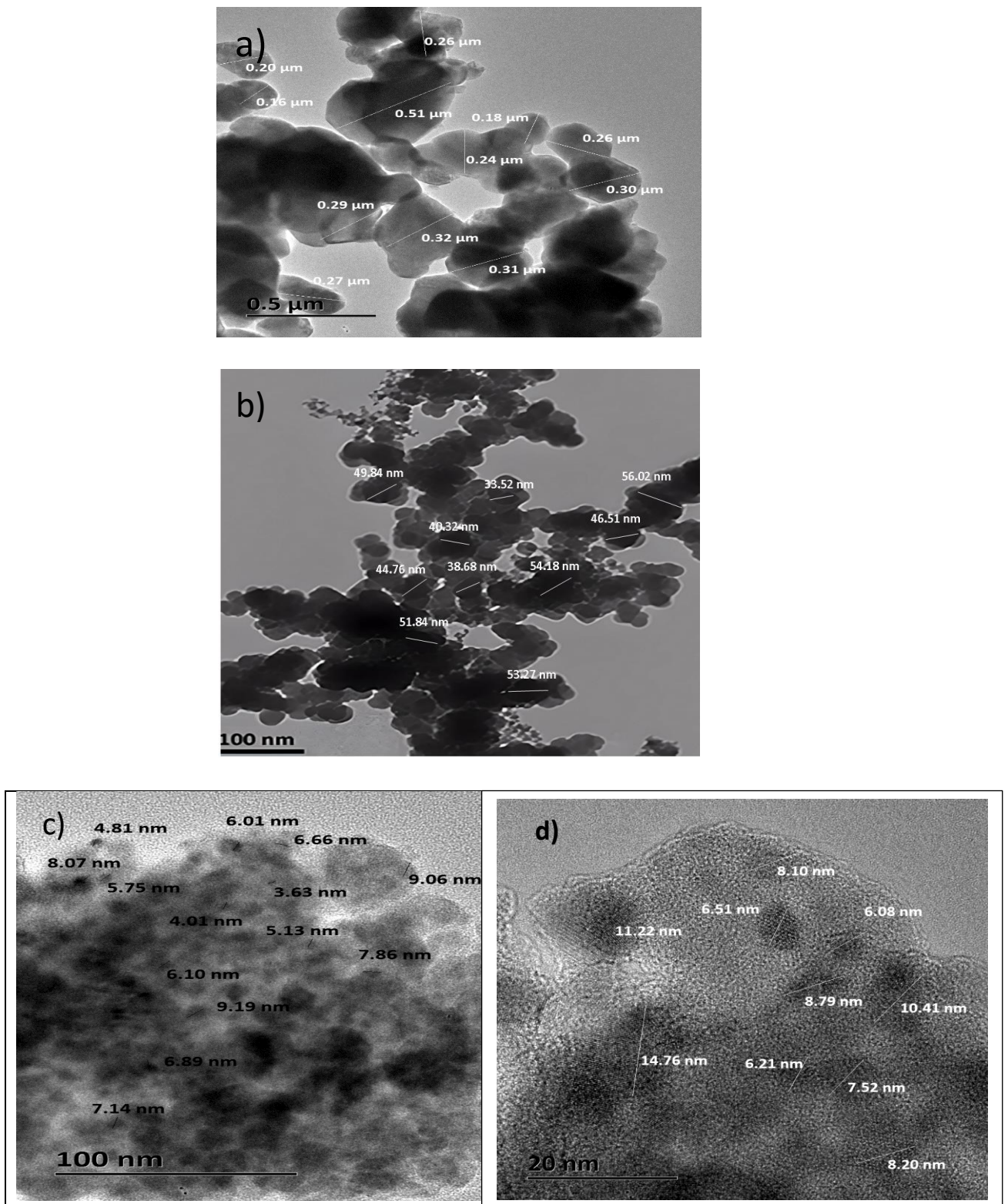


Figura 22. Distribución y tamaño de los cristales  $ZnFe_2O_4$  a a) escala micrométrica, b), c) y d) a escala nanométrica.

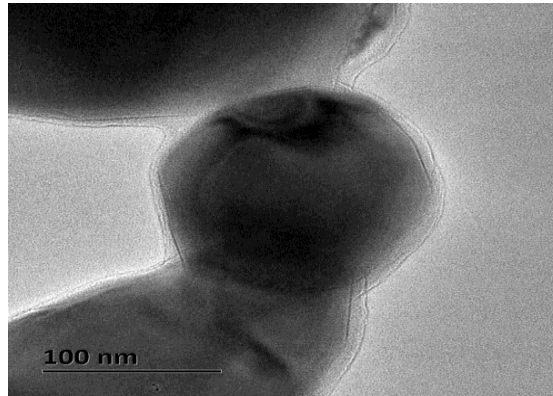


Figura 23: Cristal de  $ZnFe_2O_4$

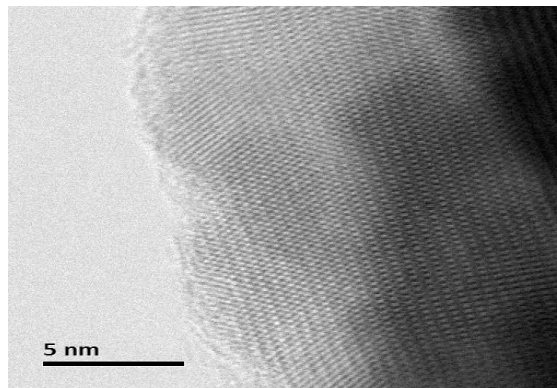


Figura 24: Ordenamiento cristalino de  $ZnFe_2O_4$

Por medio del análisis Selected Area Electron diffraction (SAED) (Figura 25), se confirmó que las distancias interplanares y los planos medidos concuerdan con las señales de difracción más intensas reportadas en el análisis de DRX para  $ZnFe_2O_4$ , (Tabla 10) y por lo tanto se demuestra una vez más que la síntesis de la espinela de zinc fue favorable.

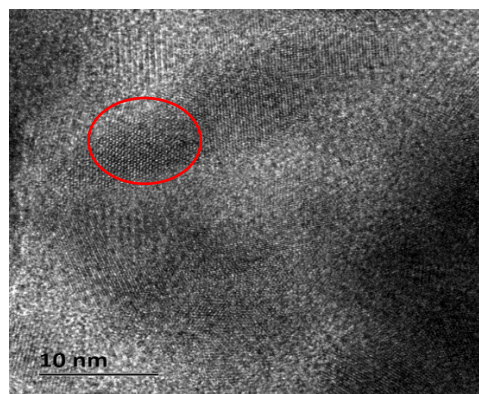


Figura 25 a): Área seleccionada para aplicar el SAED y el análisis EDS



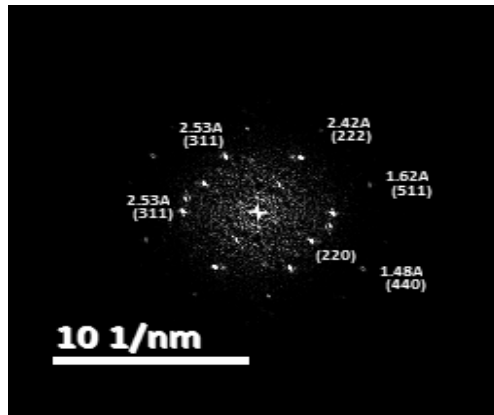


Figura 25 b) Análisis SAED

Tabla 10: Comparación de distancias interplanares medidas por DRX Y SAED.

Distancia interplanar DRX (Å)	Distancia interplanar SAED (Å)	Plano
2,5331	2,5601	(311)
2,9682	2,9596	(220)
2,4262	2,3874	(222)
1,6203	1,5959	(511)
1,48914	1,4080	(440)

El análisis EDS (Figura 26), el cuál fue aplicado en el área mostrada en la figura 25 a), comprueba la presencia mayoritaria de los tres elementos *Zn*, *Fe* y *O* en la muestra a un radio aproximado de 1:2:4 correspondiente al peso atómico, lo cual sugiere que los cristales tienen la fórmula química  $ZnFe_2O_4$ . Los porcentajes de cada elemento se pueden visualizar en la tabla 11.

Los cálculos de las proporciones se muestran a continuación:

Relación Fe/Zn:  $25.04 / 14.15 = 1.8$

Relación O/Fe:  $60.81 / 25.04 = 2.4$

Relación O/Zn:  $60.81 / 14.15 = 4.2$

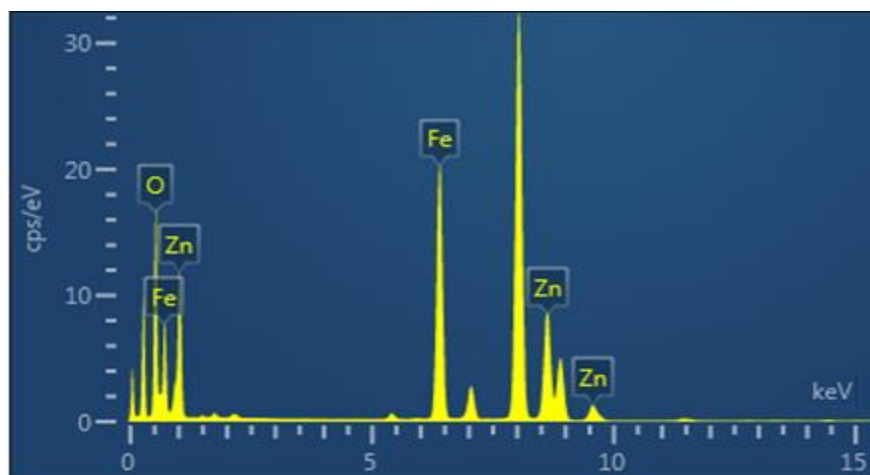


Figura 26: Espectro de EDS para  $ZnFe_2O_4$

Tabla 11: Datos EDS de la muestra  $ZnFe_2O_4$ .

Elemento	Tipo de línea	Factor K	Tipo de factor	Corrección	Peso%	Peso% Sigma	Atómico %
O	K series	2.020	Teórico	1.00	30.61	0.11	60.81
Fe	K series	1.143	Teórico	1.00	46.22	0.11	25.04
Zn	K series	1.277	Teórico	1.00	23.16	0.10	14.15
Total					100.00		100

### 3.2. Evaluación de la adsorción del $Cr(VI)$ por parte de $ZnFe_2O_4$ .

#### 3.2.1. Espectroscopía UV-Vis

Para evaluar la efectividad de la espinela de  $ZnFe_2O_4$  para adsorber  $Cr(VI)$  se realizó un seguimiento utilizando la técnica de UV-Vis, para esto, se prepararon 11 disoluciones de  $Cr(VI)$  y se agregó pesos de ferrita de zinc entre 1 a 10 mg, el pH medido fue de 7.6 y la temperatura 22 °C. Es importante aclarar que cada una de las disoluciones fue agitada manualmente y de forma constante durante 20 minutos y posteriormente se dejaron reposar 24 h antes del análisis UV-Vis.

Los espectros UV-Vis para las diferentes concentraciones de  $ZnFe_2O_4$  se muestran en la (Figura 27), donde se observa una disminución de la absorbancia a medida que la concentración de la espinela aumenta, esto denota que este compuesto,

adsorbe el  $\text{Cr(VI)}$ . Como prueba óptica (Figura 28), se percibe que las disoluciones de cromo(VI) presentan un aclaramiento en su color, lo cual está acorde a lo observado en los espectros mencionados.

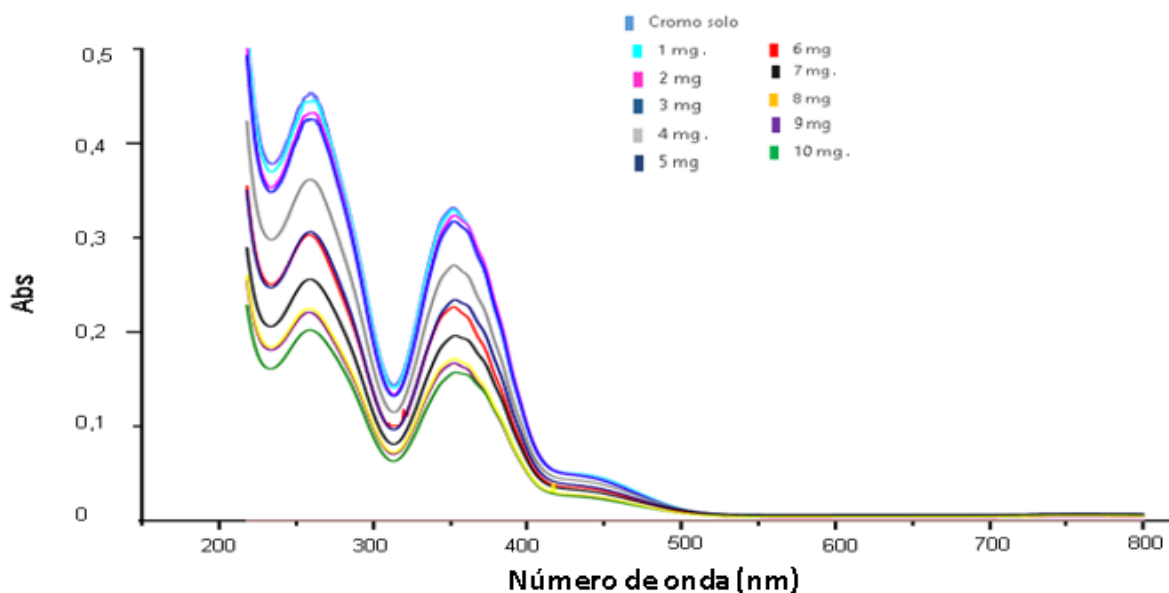


Figura 27: Disoluciones de  $\text{Cr(VI)}$  con diferentes concentraciones de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$



Figura 28: Cambio de coloración en las disoluciones  $\text{Cr(VI)}$  a medida que aumenta la concentración de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ .

Para efectos de una explicación más clara, se graficaron los datos con la adición de peso de ferrita pares e impares, los cuales se representan en la figura 29.

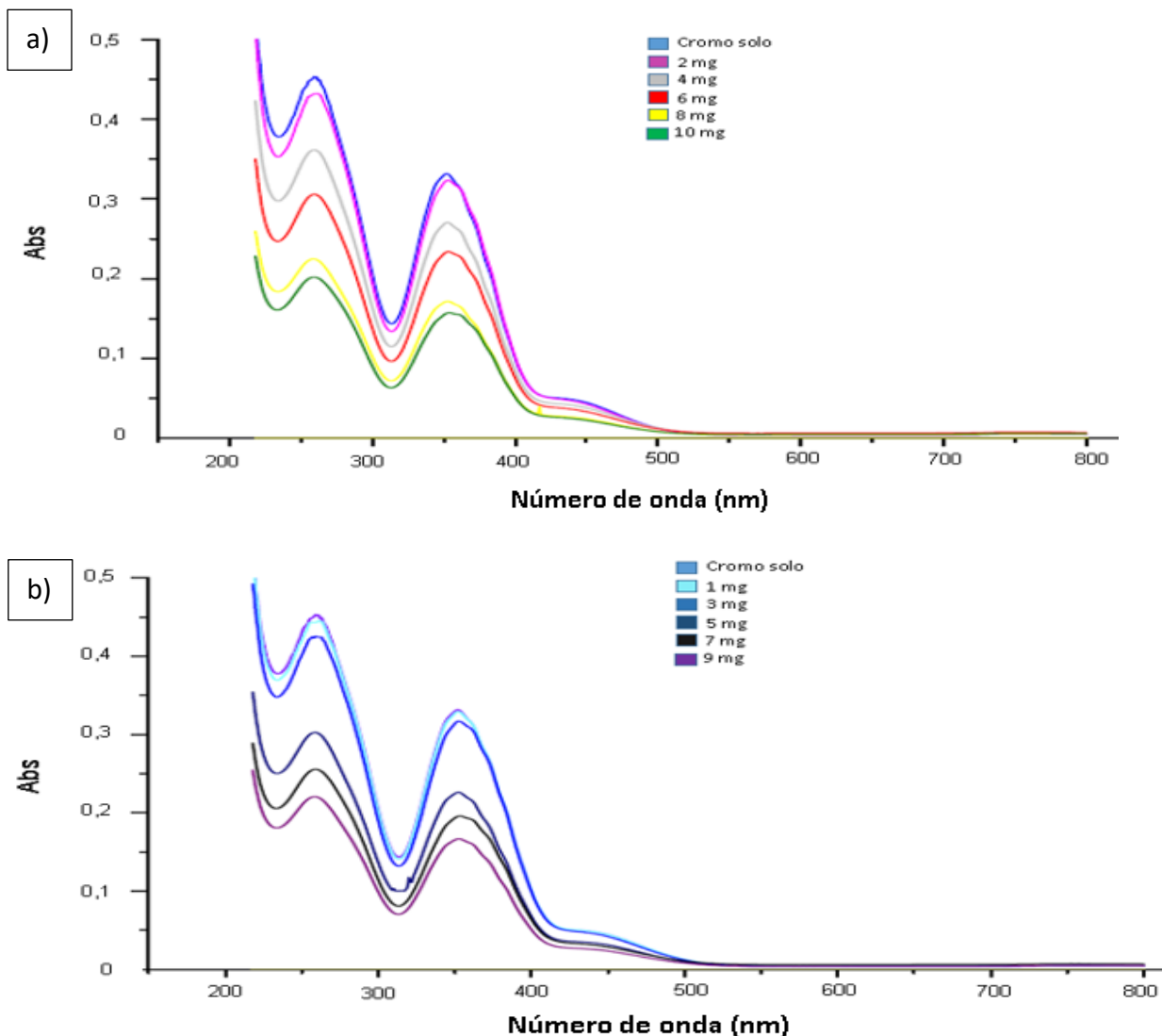


Figura 29: Espectros de las disoluciones de  $Cr(VI)$  a concentraciones a) pares y b) impares de  $ZnFe_2O_4$

Con el objetivo de calcular la cantidad de  $Cr(VI)$  adsorbido por la espinela  $ZnFe_2O_4$ , es necesario obtener la curva de calibración de  $Cr(VI)$ , para ello se prepararon 10 disoluciones adicionales de  $Cr(VI)$ , con concentraciones de 100, 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20 y 10 ppm.

Para realizar esto, se preparó en un matraz aforado una disolución de 50 ml con 100 ppm de  $Cr(VI)$  y siguiendo el cálculo explicado con anterioridad en la metodología, se tomaron alícuotas de esta disolución para obtener las distintas concentraciones que se calcularon de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$V_1C_1=V_2C_2 \quad (E. 4)$$

Se calculó el volumen 1 con una concentración inicial de 100 ppm para preparar 20 ml con la concentración deseada de ppm. Como ejemplo se presenta el cálculo siguiente para preparar 20 ml de disolución con 90 ppm de cromo (VI) a partir de una que contiene 100 ppm.

$$V_1 = \frac{(20 \text{ ml})(90 \text{ ppm})}{100 \text{ ppm}} = 18 \text{ ml}$$

Posteriormente se realizó el mismo cálculo para hallar las alícuotas de las demás concentraciones y cuyos resultados se presentan en la Tabla 12.

Tabla 12: Alícuotas tomadas para la preparación de las disoluciones de Cr(VI) a diferentes concentraciones.

Concentración (ppm)	Alícuotas de Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O (ml)
100	20
90	18
80	16
70	14
60	12
50	10
40	8
30	6
20	4
10	2

Finalmente se realizó el análisis por espectroscopía UV-Vis de estas disoluciones y se obtuvieron los siguientes espectros (Figura 30).

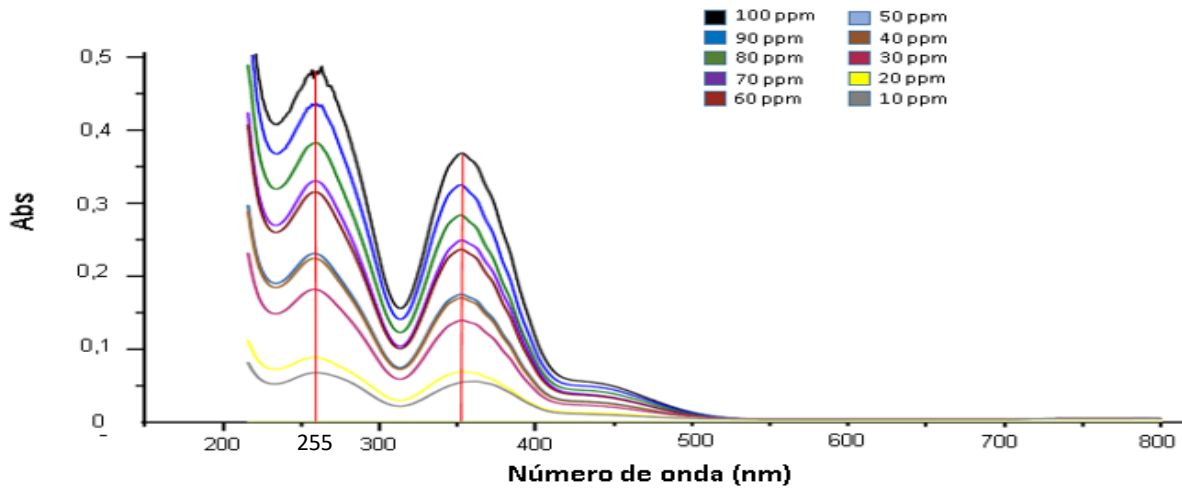


Figura 30: Espectros a diferentes concentraciones de Cr(VI) para construir la línea de calibración

Para poder construir la línea de calibración que permitirá hacer los cálculos de Cr(VI) adsorbido, se toman los valores máximos de absorbancia de cada espectro del Cr(VI) a 255 nm. Los datos tomados para graficar son los mostrados en la tabla 13.

Tabla 13: Datos de absorbancia vs concentración.

Concentración (ppm)	Absorbancia
100	0,4772834778
90	0,4296607494
80	0,3783356667
70	0,3265314817
60	0,3118650198
50	0,2287639618
40	0,2221568346
30	0,1801313996
20	0,0877576589
10	0,0663631737

Al graficar los datos se obtiene la curva mostrada en la figura 31, cuya línea de tendencia tiene como ecuación:

$$\text{Abs}=0,005(\text{C})+0,02 \quad (\text{E. 5})$$

donde Abs es la absorbancia medida y C es la concentración de Cr(VI) en ppm.

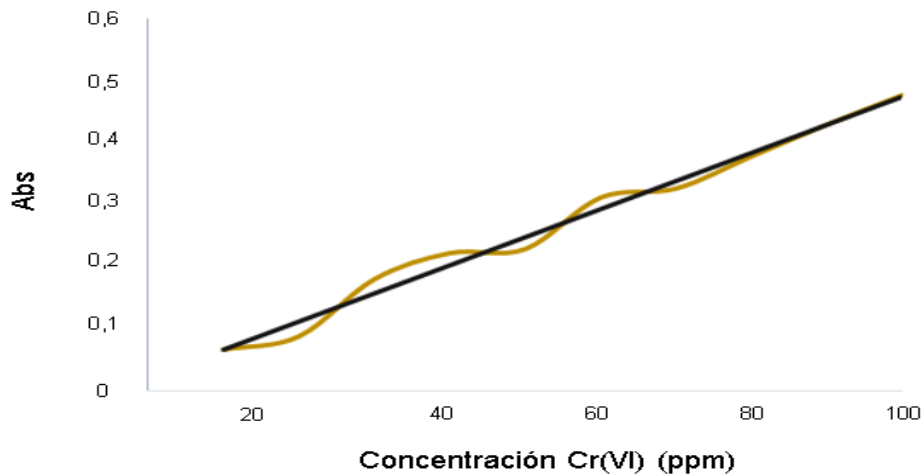


Figura 31: Línea de calibración disoluciones de Cr(VI)

Tomando los valores de la absorbancia a 255 nm para cada uno de los espectros de las disoluciones de Cr(VI) a diferentes concentraciones de  $ZnFe_2O_4$ , y posteriormente reemplazando dichos valores en la ecuación de la recta correspondiente a la línea de calibración de Cr(VI) (E.5), se calcula la concentración de Cr(VI) para cada disolución. (Tabla 14).

A continuación se presenta el cálculo detallado para la disolución con 1 mg de  $ZnFe_2O_4$ .

La absorbancia a 255 nm de esta disolución es 0,4425390244, este valor se reemplaza en la ec 5 y se despeja la concentración.

$$\frac{0,4425390244 - 0,02}{0,005} = 84,50 \text{ ppm}$$

Teniendo en cuenta que la disolución sin presencia de  $ZnFe_2O_4$  tiene una concentración de 85,39 ppm según los cálculos con la línea de calibración, el porcentaje de Cr(VI) restante en la disolución viene dado por la siguiente regla de tres:

100% → 85,39 ppm

X → 84,50 ppm

$$X = \frac{84,50 * 100}{85,39} = 98,95\%$$

Este porcentaje se le resta a los 100% para conocer el porcentaje adsorbido por 1 mg de  $ZnFe_2O_4$

$$100 - 98,95 = 1,042\%$$

Tabla 14: Cálculo del porcentaje adsorbido de  $Cr(VI)$  por  $ZnFe_2O_4$

Cantidad agregada de $ZnFe_2O_4$ (mg)	Absorbancia a 255 nm	Concentración de $Cr(VI)$ (ppm)	Porcentaje adsorbido (%)
0	0,4469734669	85,39	0
1	0,4425390244	84,50	1,042
2	0,4286111355	81,72	4,29
3	0,4218393803	80,36	5,89
4	0,3574743748	67,49	20,9
5	0,3021133900	56,42	33,9
6	0,2997138023	55,94	34,4
7	0,2527653694	46,55	45,48
8	0,2226574421	40,53	52,53
9	0,2187690258	39,75	53,44
10	0,1997333050	35,94	57,91

Los resultados numéricos efectivamente evidencian un decremento en la concentración de  $Cr(VI)$  en las disoluciones de partida a medida que se aumenta la concentración de ferrita de zinc. El porcentaje de  $Cr(VI)$  adsorbido se incrementa en mayor medida cuando se agrega una concentración de 4 mg de  $ZnFe_2O_4$ , se estabiliza a 5 mg y continúa aumentando hasta 57,91% para 10 mg de este compuesto (Figura 32).



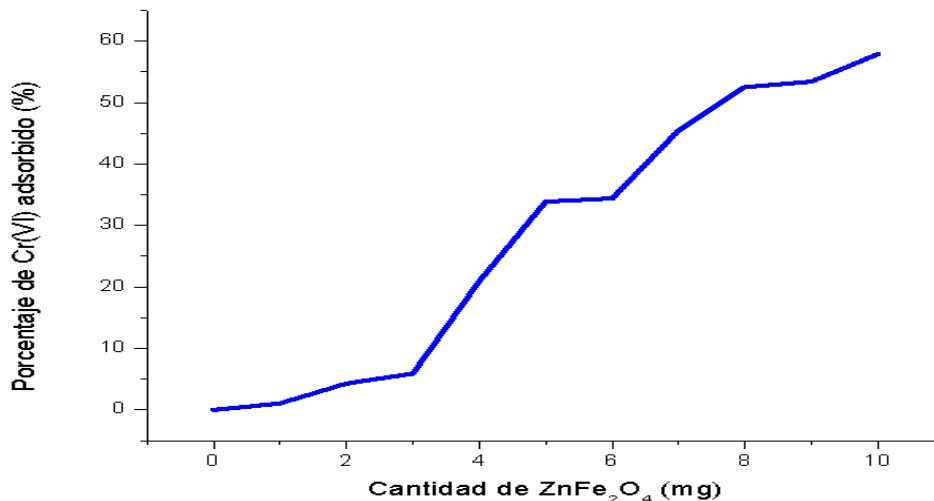


Figura 32: Incremento del porcentaje de  $Cr(VI)$  adsorbido vs concentración de  $ZnFe_2O_4$

Se puede afirmar con base a los resultados obtenidos que  $ZnFe_2O_4$  tiene la capacidad de adsorber  $Cr(VI)$  al aumentar su área superficial cuando se alcanza el tamaño nanométrico, según se ha reportado por varios investigadores. Además, la aparición de fuerzas electrostáticas, propicia la atracción entre la espinela cargada negativamente y el  $Cr(VI)$  cargado positivamente. [103-107]. Esto permite que el  $Cr(VI)$  se adsorba en la superficie de los cristales de la espinela de zinc. Por otro lado, las ferritas tienen la propiedad de desadsorber el  $Cr(VI)$  aplicando un campo magnético externo. Lo que permite reutilizarlas en otros procesos de adsorción. [108-110].

Otro aspecto relevante a considerar, es que cuando  $ZnFe_2O_4$  se encuentra en una disolución acuosa, se da la aparición de sitios activos en la superficie de los nanocristales, debido a la existencia de grupos  $OH$ , tal como ocurre en diversos adsorbentes [111-112].

### 3.2.2. Isoterma de adsorción

Con el fin de entender con mayor detalle la naturaleza del mecanismo de adsorción del  $Cr(VI)$  por parte de la ferrita de zinc, se graficó la isoterma de adsorción de las disoluciones de  $Cr(VI)$  con concentraciones de  $ZnFe_2O_4$  desde 1 a 10 mg. Para ello, se tomó la información de la absorbancia y la concentración en ppm de las disoluciones estándar en la curva de calibración (Figura 31), cuya pendiente corresponde al coeficiente de extinción molar ( $\epsilon$ ).

Para graficar la isoterma, es necesario encontrar a **Ce** que es la concentración de equilibrio después del contacto del *Cr(VI)* y *ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>* y a **Qe**, que hace referencia a la capacidad de adsorción, para ello se aplican las siguientes ecuaciones. [113].

$$C_e = \frac{Abs}{\epsilon}$$

Donde Abs es la absorbancia y  $\epsilon$  el coeficiente de extinción molar que es igual a 0.005 y,

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e) * V}{m}$$

Donde  $C_o$ , es la concentración inicial de las disoluciones, la cual fue de 89,39 ppm,  $C_e$ , la concentración en equilibrio después de la adsorción, V es el volumen de las disoluciones, el cuál fue de 0,004 L y m la cantidad de adsorbente en gramos, es este caso *ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*.

Resolviendo estas ecuaciones para las diferentes disoluciones de *Cr(VI)*, se obtienen los siguientes valores (Tabla 15), posteriormente se realiza la gráfica **Qe** vs **Ce** (Figura 33) y se tiene la isoterma de adsorción.

Tabla 15: Datos para construir la isoterma de adsorción.

Cantidad de <i>ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i> (g)	<b>Ce</b> (ppm)	<b>Qe</b> (mg/g)
0.001	88,50	3,56
0.002	85,72	7,34
0.003	84,36	6,70
0.004	71,49	17,9
0.005	60,42	23,176
0.006	59,94	19,63
0.007	50,55	22,194
0.008	44,53	22,43
0.009	43,75	22,28
0.01	39,94	21,78

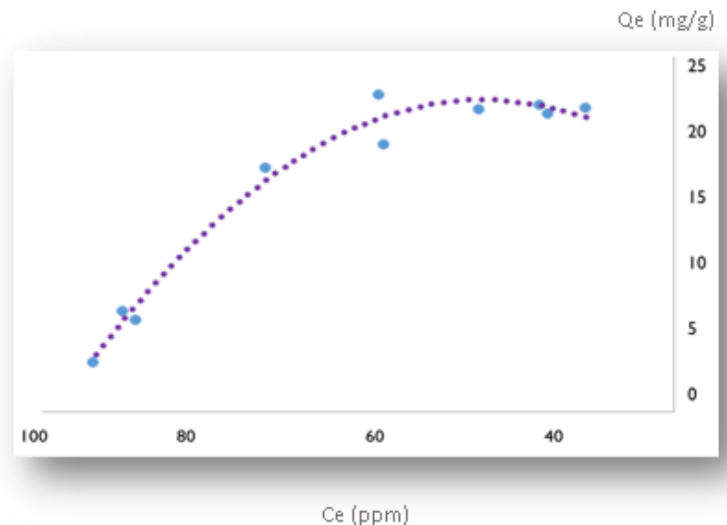


Figura 33: Isotherma de adsorción

Se puede observar que la isoterma obtenida es similar a una isoterma tipo I, donde la cantidad adsorbida incrementa hasta alcanzar un valor máximo, este comportamiento se debe a que se llega a un punto donde existe una saturación en la adsorción y el proceso se detiene a una capacidad de adsorción de 22.43 mg/g, para luego empezar a decrecer. Aunque el aumento de la concentración de  $ZnFe_2O_4$  incrementa el área superficial y por lo tanto la capacidad de adsorción, esta llega a un límite, esto puede deberse a variables como la temperatura, la presión, el pH, la falta de homogeneidad en la superficie o la concentración inicial de adsorbato [113-114].

Este tipo de isoterma sugiere que la adsorción en la superficie se da en monocapa y que existe una adsorción química [115].

Para comprender de forma más clara cómo ocurre la adsorción química, se tomó la disolución con 10 mg de  $ZnFe_2O_4$ , que mostró el mayor porcentaje de adsorción y se realizó una caracterización por XPS y MET con el fin de detectar cambios en el porcentaje de la composición elemental y en el número de oxidación del  $Cr(VI)$ . Para esto se extrajo cuidadosamente el disolvente y los polvos decantados se llevaron a secar a 100 °C durante 2h antes de ser analizados.

### 3.2.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET).

De acuerdo a los resultados MET-EDS, las micrografías tomadas a diferentes aumentos de la muestra de  $ZnFe_2O_4$  después de haber sido agregada a la disolución con  $Cr(VI)$  (Figura 34), no revelan cambios aparentes en la morfología o

coloración comparadas con las imágenes captadas del compuesto antes de la adsorción (Figura 22 b y 25 a).

No obstante, el análisis de composición elemental aplicado al área encerrada en rojo (Figura 34 b.) mostró que, a diferencia de la ferrita de zinc analizada en principio, esta vez aparece cromo en la muestra (1.2%), por lo que se puede afirmar que hubo adsorción de este elemento en la superficie de la espinela. Adicionalmente se evidencia que el porcentaje atómico del oxígeno aumentó de 60.81% a 75.69 % en comparación al análisis EDS realizado únicamente a  $ZnFe_2O_4$  (Tabla 11), este incremento puede atribuirse a la aparición de grupos  $OH$  en la superficie de la ferrita al estar en una disolución acuosa. Los porcentajes atómicos de los elementos se presentan en la figura 35 y la tabla 16.

Por otro lado, la relación  $Fe/Zn$  de 2.3, sigue manteniéndose cercano a 2, que es la relación entre estos dos elementos en la fórmula de  $ZnFe_2O_4$ , por lo que se puede afirmar que la estructura de la ferrita de zinc permanece estable aún después de la adsorción de  $Cr(VI)$ .

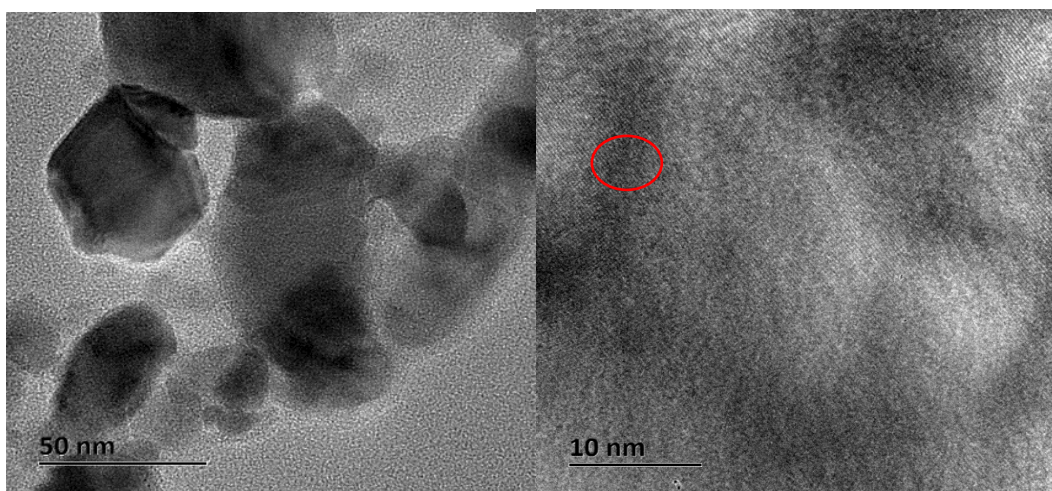


Figura 34: Micrografías de  $ZnFe_2O_4$  después de la adsorción con escala de a) 50 nm y b) 10 nm. Incluyendo área seleccionada para el análisis EDS.

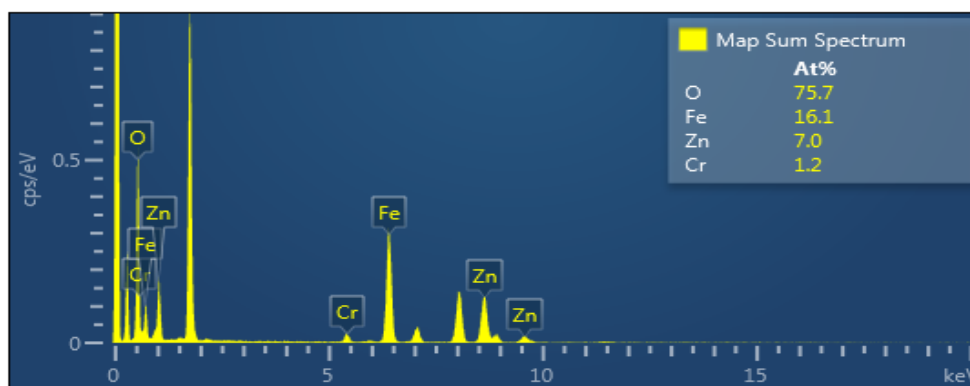


Figura 35: Espectro EDS de  $ZnFe_2O_4$  después de la adsorción de  $Cr(VI)$ .

Tabla 16: Datos EDS de la muestra  $ZnFe_2O_4$  después de la adsorción de  $Cr(VI)$ .

Elemento	Línea tipo	Factor K	Factor tipo	Corrección	Peso %	Peso% Sigma	Atómico %
O	K series	2.020	Teórico	1.00	46.03	0.52	75.69
Fe	K series	1.143	Teórico	1.00	34.21	0.44	16.12
Zn	K series	1.277	Teórico	1.00	17.46	0.37	7.03
<b>Cr</b>	<b>K series</b>	<b>1.114</b>	<b>Teórico</b>	<b>1.00</b>	<b>2.30</b>	<b>0.14</b>	<b>1.16</b>
Total					100.00		100

### 3.2.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS, siglas en inglés).

Para conocer los estados de oxidación de los elementos presentes en  $ZnFe_2O_4$  se utilizó la técnica XPS. Los espectros obtenidos antes y después de la adsorción se muestran en la figura 36, donde se observa la presencia de  $Zn$ , cuyas bandas asignadas a los orbitales  $Zn\ 2p\ 3/2$  y  $1/2$  aparecen a energías de 1021,7 y 1043 eV respectivamente y denota el estado divalente de este elemento en la estructura cúbica de  $ZnFe_2O_4$  [116]. Por otra parte,  $Fe$  presenta sus dos bandas características de sus orbitales  $2p\ 3/2$  a 711 eV Y  $2p\ 1/2$  a 724 eV; adicionalmente la banda del orbital  $1s$  del oxígeno aparece alrededor de los 530 eV. Los valores de energía de las bandas de las diferentes especies concuerdan con las reportadas en la literatura para  $ZnFe_2O_4$  [117].

El espectro después de la adsorción, evidencia la aparición de una pequeña banda en el intervalo de energía del  $Cr\ 2p$ , lo que concuerda con los resultados del análisis de composición elemental por MET-EDS donde igualmente se observa la presencia de  $Cr$  en la superficie de  $ZnFe_2O_4$ .

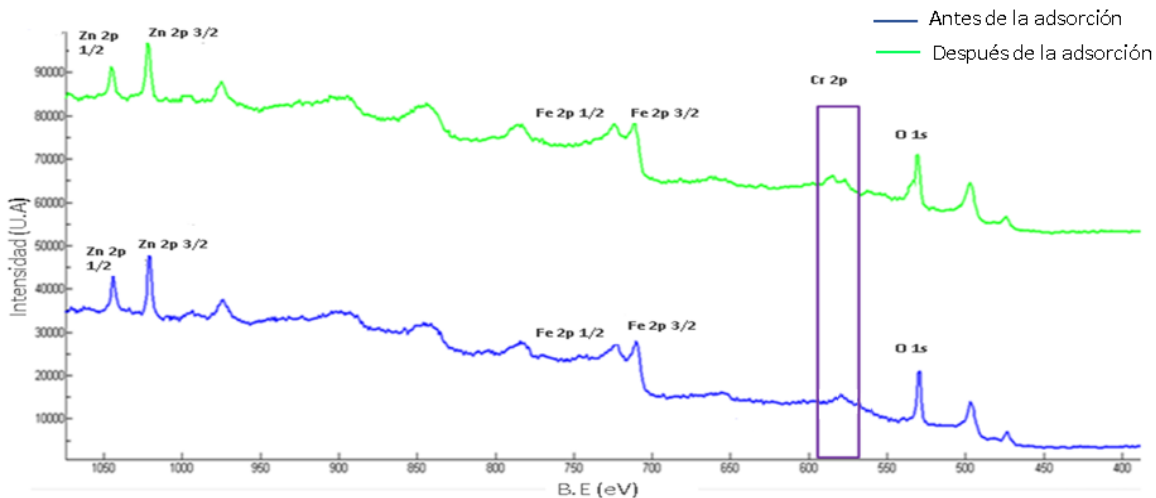


Figura 36: Espectros XPS de  $ZnFe_2O_4$  antes y después de la adsorción.

Un análisis de alta resolución de los espectros de  $Zn\ 2p\ 3/2$  (Figura 37), muestra que las bandas de este orbital no presentan grandes cambios en su forma o posición al compararse antes y después de la adsorción, lo que sugiere que los iones de  $Zn$  siguen posicionados en la estructura de la espinela y que esta no ha atravesado perturbaciones.

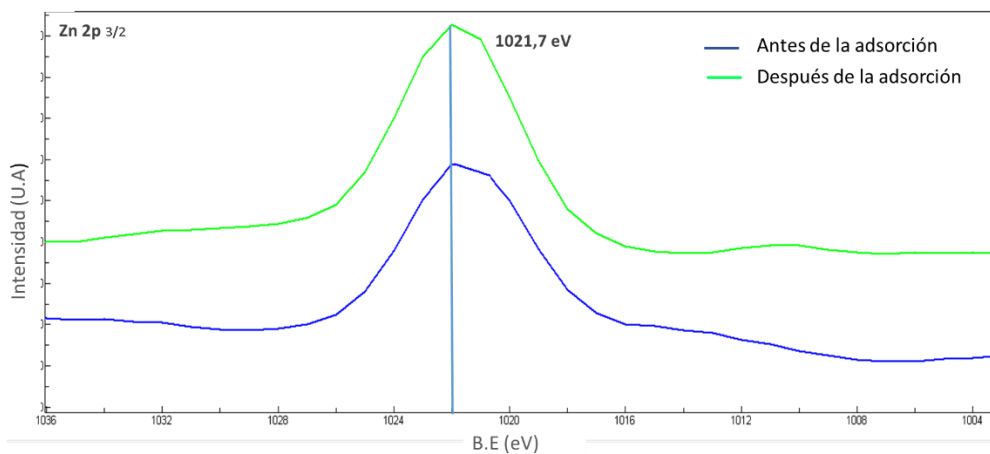


Figura 37: Espectros de alta resolución del  $Zn\ 2p\ 3/2$  antes y después de la adsorción.

El espectro de alta resolución de  $O\ 1s$  (Figura 38), fue sometido a un proceso de deconvolución, utilizando dos picos Gausianos simétricos localizados a 530 y 531,2 eV, el pico con menor energía representa a el estado de oxidación  $O^{2-}$  de los enlaces  $Zn-O$  y  $Fe-O$  y el de mayor energía a la existencia de grupos  $OH^-$  [118].

El porcentaje de área relativa de la banda  $O^{2-}$  antes y después de la adsorción es de 72,3% y 51,6% respectivamente. La curva del espectro posterior a la adsorción cambia sustancialmente en la posición de energía de los grupos  $OH$ , en el que hay un incremento de 27,7% a 48,4% en el porcentaje de área relativa (Tabla 17). Este comportamiento permite explicar el aumento observado en el porcentaje atómico del oxígeno medido por MET-EDS después del proceso de adsorción, que puede atribuirse a la aparición de sitios activos por grupos funcionales  $OH$  en la superficie del adsorbente [119].

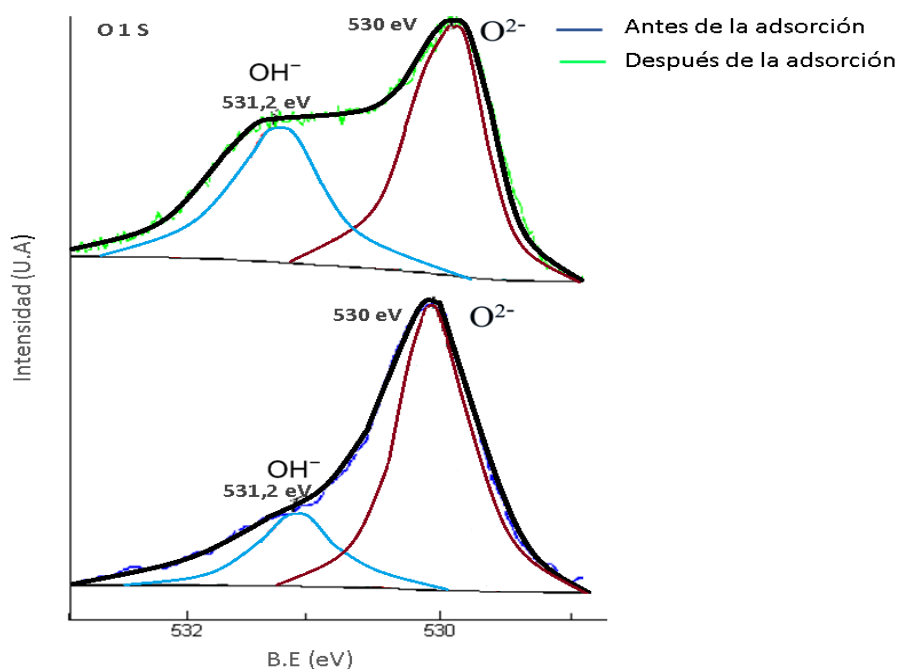


Figura 38: Espectros de alta resolución de  $O\ 1s$  antes y después de la adsorción.

Tabla 17: Porcentajes relativos de las bandas  $O^{2-}$  y  $OH$  antes y después de la adsorción.

O 1s (% A rel)	Banda $O^{2-}$	Banda $OH$
Antes de la adsorción	72,3%	27,7%
Después de la adsorción	51,6%	48,4%

En cuanto al espectro de alta resolución del hierro antes de la adsorción (Figura 39), se evidencian picos característicos de  $Fe\ 2p\ \frac{1}{2}$  a 724 eV y del satélite alrededor de los 718 eV. La deconvolución de la banda  $Fe\ 2p\ \frac{3}{2}$ , reveló dos picos localizados a 711 y 714 eV que pertenecen al estado de oxidación  $Fe(III)$ , sin embargo, después

de la adsorción, esta misma banda exhibe un cambio en su anchura y presenta distorsión en su lado derecho, lo cual es un indicio del cambio en el estado de oxidación. Efectivamente se observa un pico a 709 eV que hace referencia a un estado de oxidación adicional  $Fe(II)$  [120]. Los porcentajes de área relativos de estos picos se presentan en la tabla 18. Cabe mencionar que la reducción de  $Fe(III)$  a  $Fe(II)$  pudo ser causada por acción fotocatalítica, tal como se ha observado en trabajos anteriores [121].

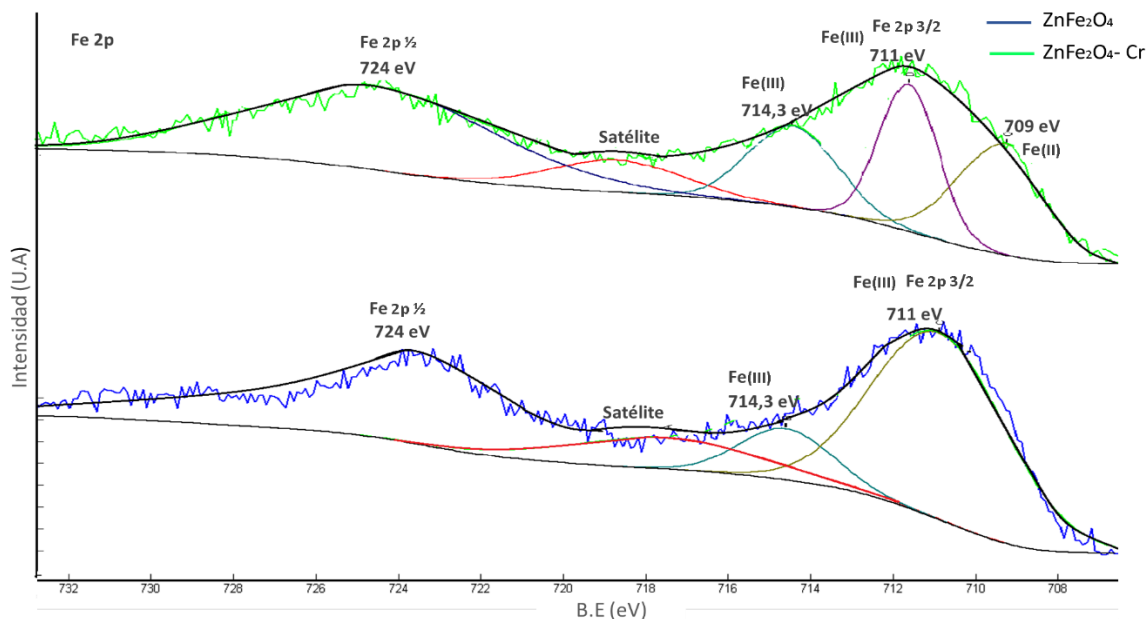


Figura 39: Espectros de alta resolución de  $Fe\ 2p$  antes y después de la adsorción.

Tabla 18: Porcentajes relativos de las bandas  $Fe(III)$  y  $Fe(II)$  antes y después de la adsorción.

Fe 2p 3/2 (% A rel)	Banda $Fe(III)$ 714,3 Ev	Banda $Fe(III)$ 711 Ev	Banda $Fe(II)$ 709 Ev
Antes de la adsorción	21,7%	78,3%	X
Después de la adsorción	21,5%	51,5%	26,9%

Para realizar la deconvolución del cromo, se escogió la banda  $Cr\ 2p\ 3/2$ , ya que la otra banda característica a  $2p\ 1/2$  se solapa con la señal de los electrones Auger del zinc. El espectro obtenido, el cual se muestra en la figura 40, revela un pico a 577 eV, correspondiente al  $Cr(III)$ , y otro a 580 eV que pertenece a la señal del  $Cr(VI)$  [122]. El porcentaje relativo de cada pico fue de 66% para el  $Cr(III)$  y 34% para el  $Cr(VI)$  (Tabla 19).



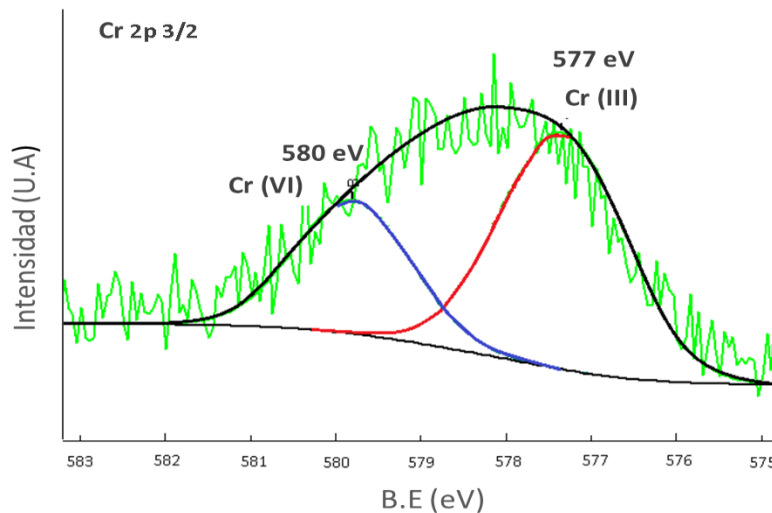
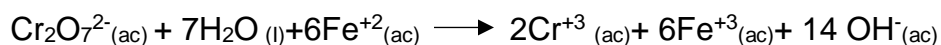


Figura 40: Espectro de alta resolución de  $Cr\ 2p\ 3/2$ .

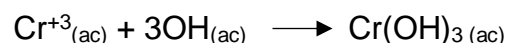
Tabla 19: Porcentajes relativos de las bandas  $Cr(III)$  y  $Cr(VI)$

Cr 2p 3/2	% Rel
Cr(III)	66%
Cr(VI)	34%

El hecho de que se observe una mayor cantidad de  $Cr(III)$  que  $Cr(VI)$ , denota que el proceso de adsorción es principalmente químico, tal como sugería el comportamiento de la isoterma de adsorción, este proceso de reducción del cromo puede ser causado por el  $Fe(II)$  presente en los sitios octaédricos de la estructura de la espinela. Posteriormente el  $Cr(III)$  obtenido, pudo haber interactuado con los grupos funcionales  $OH$  en la superficie formando compuestos  $Cr(OH)_3$ , este planteamiento es plausible por el aumento de oxígeno en los análisis MET-EDS y sobre todo por el incremento del porcentaje de grupos funcionales  $OH$  en el análisis XPS de alta resolución. Las ecuaciones químicas que representan lo explicado con anterioridad se proponen a continuación.



A un pH neutro, la reacción que posiblemente esté ocurriendo entre los grupos funcionales  $OH$  y el  $Cr(III)$  es la siguiente:



Cabe resaltar, que a la par de este mecanismo de adsorción, se está dando una adsorción física por la presencia de  $Cr(VI)$ , aunque en menor medida. Este proceso se lleva a cabo mediante fuerzas electrostáticas, que para las ferritas ha sido ampliamente reportado en la literatura [123].

Estos resultados muestran otra perspectiva en el uso de  $ZnFe_2O_4$  para remover  $Cr(VI)$  de una disolución acuosa. A un pH de 7.6, es decir cercano al neutro, se demostró que esta ferrita tiene la capacidad de adsorber a este tóxico ion en su superficie siguiendo dos mecanismos, reduciendo al  $Cr(VI)$  en  $Cr(III)$  y posteriormente formando compuestos  $Cr(OH)_3$ , y atrayendo al  $Cr(VI)$  que no se reduce, por fuerzas electrostáticas.

El mecanismo de adsorción química por reducción de  $Cr(VI)$ , representaría la mejor solución ya que el resultante  $Cr(III)$  no representa peligro para el cuerpo humano y es incluso uno de los componentes de varios vegetales, levaduras y granos [124], al contrario de la remoción del  $Cr(VI)$ , que requiere de procesos de desorción o de utilización de otras sustancias para poder retirarlo, lo que conlleva al uso de más recursos [125].

## Conclusiones

- La caracterización previa de los reactivos  $ZnO$  y  $Fe_2O_3$  permite concluir que estos poseen un pequeño porcentaje de impurezas que se combustionan durante el calentamiento lento de la mufla antes de alcanzar la temperatura de síntesis, por lo que no se afecta la estequiometría del material final.
- La mezcla estequiométrica ZFO, presenta las mismas características de pureza, tamaño y comportamiento en el análisis SDT de los reactivos por separado, además, no se genera alguna reacción o cambios de fase en el intervalo de temperatura evaluado.
- De los análisis de DRX, FT-IR, Raman y MET, se concluye que  $ZnFe_2O_4$  con estructura de espinela normal se sintetizó de manera exitosa bajo las condiciones utilizadas por Montahy y colaboradores, sin embargo, fue necesario realizar tres ciclos de molienda de 1 h adicionales para lograr el tamaño nanométrico deseado.
- Según los resultados de la técnica de espectroscopía UV-Vis, el compuesto  $ZnFe_2O_4$  obtenido por reacción en estado sólido, tiene la capacidad de adsorber  $Cr(VI)$  de una disolución acuosa. Se encontró que para un pH de 7.6 el porcentaje máximo adsorbido fue 57.91% al agregar 10 mg de  $ZnFe_2O_4$  a la disolución.

- El comportamiento que describe la isoterma de adsorción graficada, muestra que el mecanismo de adsorción de  $Cr(VI)$  por parte de  $ZnFe_2O_4$  es de tipo químico y que este proceso tiende a detenerse al llegar a una capacidad de adsorción de 22.43 mg/g para luego comenzar a disminuir, lo cual puede deberse a la saturación de los sitios activos  $OH$ , a la temperatura y el valor de pH usados, a la falta de homogeneidad de la superficie del adsorbente o bien a la concentración inicial de  $Cr(VI)$ .
- De los análisis MET y XPS realizados a  $ZnFe_2O_4$  después de la adsorción, se deduce que, en primer lugar, hay un incremento de grupos funcionales  $OH$  en la superficie de la ferrita, los cuales actúan como sitios activos en la adsorción. Adicionalmente, la presencia de iones  $Fe(II)$ , sugiere que hubo una reducción de  $Fe(III)$ , proceso que pudo ser ocasionado por fotocatalisis. Finalmente,  $Fe(II)$  participa en la reducción de  $Cr(VI)$  a  $Cr(III)$ , para que posteriormente se formen compuestos  $Cr(OH)_3$ .
- Se concluye que hay dos mecanismos de adsorción, el primero consiste en la reducción de  $Cr(VI)$  a  $Cr(III)$  por parte de  $Fe(II)$ , seguida de la generación de  $Cr(OH)_3$ , y el segundo, se da por la atracción de  $Cr(VI)$  a la superficie de  $ZnFe_2O_4$  por fuerzas electrostáticas.
- El ratio de los iones  $Fe/Zn$  cercano a la proporción estequiométrica de  $ZnFe_2O_4$  después de la adsorción, aparte de la posición inalterada de los espectros XPS, denotan que la estructura de la espinela normal de la ferrita de zinc, permanece estable y que el proceso de adsorción se lleva a cabo enteramente de manera superficial.
- Las técnicas de MET y XPS, permiten evaluar el proceso de adsorción desde una perspectiva cualitativa y semicuantitativa, y se pueden emplear para complementar este tipo de trabajos.
- La espinela de zinc sigue presentando mejor desempeño a pH ácidos, comparándola con la literatura. Sin embargo, el procedimiento realizado en este trabajo podría resultar conveniente cuando no se tienen altas concentraciones de  $Cr(VI)$  en el agua.

### Recomendaciones:

- Llevar a cabo el estudio con mayores concentraciones de  $Cr(VI)$  y  $ZnFe_2O_4$ , con el fin de tener más claridad en el comportamiento en la adsorción y tener suficiente material para las caracterizaciones.
- Asegurarse de que el tamaño obtenido por MET y DRX con la ecuación de Scherrer concuerde para tener seguridad del tamaño de cristal real y de la homogeneidad de este.
- Antes de realizar la prueba por UV-Vis, cerciorarse de que las disoluciones no estén agitadas, ya que esto afecta el valor de la absorbancia medida.

### Futuros trabajos:

- Profundizar en el estudio cinético, partiendo de diferentes concentraciones de  $Cr(VI)$  y medidas de tiempo.
- Realizar un mapa de composición para determinar si existen áreas en la superficie donde no se da la adsorción.
- Estudiar las propiedades magnéticas de  $ZnFe_2O_4$ , sintetizada bajo el método y condiciones utilizados en este trabajo para evaluar la capacidad de desadsorción y reciclaje de este compuesto.

### Referencias

[1] Yadav M, Singh G, Jadeja R.N. *Physical and Chemical Methods for Heavy Metal Removal. Pollutants and Water Management: Resources, Strategies and Scarcity. Capítulo 15. Editorial John Wiley & Sons Ltd. 2021.*

[2] Senthil Rathi B, Senthil Kumar P. *Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater. Environmental Pollution. Volume 280, 116995. (2021). <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116995>*

[3] Crini G, Lichtfouse E, Wilson L D. *Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. Environ Chem Lett 17, 195–213 (2019). <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0786-8>*

[4] Das K.C., Dhar S.S. *Removal of cadmium(II) from aqueous solution by hydroxyapatite-encapsulated zinc ferrite (HAP/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanocomposite: kinetics*

and isotherm study. *Environ Sci Pollut Res* 27, 37977–37988 (2020). <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09832-8>

[5] Hosseini S.A., Abbasian A.R., Gholipoor O. Adsorptive removal of arsenic from real sample of polluted water using magnetic GO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite and ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanospinel. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 16, 7455–7466 (2019). <https://doi.org/10.1007/s13762-018-2140-x>

[6] Zhao X, Baharinikoo L, Farahani M.D. Experimental modelling studies on the removal of dyes and heavy metal ions using ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Sci Rep* 12, 5987 (2022). <https://doi.org/10.1038/s41598-022-10036-y>

[7] Gaoqian Y, Kezhuo L, Zhang J, Huang Z, Li F, Zhang H, Wang J, Zhang S, Jia Q, A novel insight into the microwave induced catalytic reduction mechanism in aqueous Cr(VI) removal over ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst, *Journal of Hazardous Materials, Volume 443, Part A, 130211, ISSN 0304-3894.* (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.130211>.

[8] Xiaowei X, Njud S, Alharbi X, Chen C. A comprehensive review on emerging natural and tailored materials for chromium-contaminated water treatment and environmental remediation. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2022, 10 (2) , 107325. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107325>

[9] Nazeer A, Dash S, Gummadi S, Deepa V. Nano-remediation of toxic heavy metal contamination: Hexavalent chromium [Cr(VI)]. *Chemosphere.* 266-269, 129204.(2021). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129204>

[10] Hu J, Lo M, Chen G. Comparative study of various magnetic nanoparticles for Cr(VI) removal. *Separation and Purification Technology.* Vol 56 pág. 249–256. (2007).

[11] Lei D, Xue J, Peng X., Li S., Bi Q., Tang C, Zhang L. Oxalate enhanced synergistic removal of chromium(VI) and arsenic(III) over ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Z-scheme charge transfer pathway and photo-Fenton like reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 282, 119578. (2021). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119578>

[12]. Shen X, Ting Z, Yang J, Zhun S, Xue Q, Wanpeng L, Wong M. Removal of Cr(VI) from Acid Wastewater by BC/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Nanocomposite via the Synergy of Absorption-Photocatalysis. *ChemCatChem.* Vol 12. (2020). [10.1002/cctc.202000619](https://doi.org/10.1002/cctc.202000619).

[13] Islam J, Furukawa M, Tateishi K, Katsumata H, Kaneco S. Formic acid motivated photocatalytic reduction of Cr(VI) to Cr(III) with ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles under UV irradiation. *Environmental Technology.* Vol 42. 2740-2748. (2021) <https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1713902>

[14] Paswan K, Kishore S, Shukla S, Kumar L. Spinel Ferrite Magnetic Nanoparticles. An Alternative for Wastewater Treatment. *Pollutants and Water*

Management: Resources, Strategies and Scarcity. Chapter 13. (2021).  
<https://doi.org/10.1002/9781119693635.ch11>

[15] Ibrahim R and El-Masry M.M., *Physical Investigation of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Triplelayers Nanocomposite Material, Application, and Prospects in Water Treatment.* Available at SSRN:<https://ssrn.com/abstract=4289923> or <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4289923>

[16] Hang C.L., Yang L.X., Sun C.M. *Nonstoichiometric Zn Ferrite and ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Spheres: Preparation, Magnetic Properties, and Chromium Removal.* *Russ. J. Phys. Chem.* 92, 496–501 (2018).  
<https://doi.org/10.1134/S0036024418030044>

[17] Ramadan R, Ismail A.M. *Tuning the Physical Properties of PVDF/PVC/Zinc Ferrite Nanocomposites Films for More Efficient Adsorption of Cd (II).* *J Inorg Organomet Polym* 32, 984–998 (2022). <https://doi.org/10.1007/s10904-021-02176-x>

[18]. Gogotsi Y. *Nanomaterials Handbook.* CRC Press. ISBN 9781498703062. Pennsylvania, USA. (2017).

[19] Goldman A, *Handbook of Modern Ferromagnetic Material,* Kluwer Academic Pub., Boston, USA, (1999).

[20] Pileni M. P. . *Nanocrystals: fabrication, organization and collective properties.* *Comptes Rendus Chimie.* Volume 6, Issues 8–10, pág. 965-978. 2003.  
<https://doi.org/10.1016/j.crci.2003.07.007>

[21] Asmin L. O, Mutmainnah S. E. *Sintesis nanopartikel zinc ferrite (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) dengan metode kopresipitasi dan karakterisasi sifat kemagnetannya.* Vol. 216(3). pág 62-6. (2015).

[22] Klingshirn C. *ZnO: Physics and Applications».* *ChemPhysChem* . 782-803. (2007). PMID 17429819. doi:10.1002/cphc.200700002.

[23] Fierro, J. L. G. *Metal Oxides: Chemistry & Applications.* CRC Press. p. 182. ISBN 0824723716. (2006).

[24] Moezz A; McDonagh B, Andrew M.; Cortie, Michael B. «Review: Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications». *Chemical Engineering Journal.* 185–186: 1-22. (2012). doi:10.1016/j.cej.2012.01.076.

- [25] Greedan, J. E. "Magnetic oxides". In King, R. Bruce (ed.). *Encyclopedia of Inorganic chemistry*. New York: John Wiley & Sons. ISBN 978-0-471-93620-6. (1994).
- [26] Chan K. *Synthesis and Processing of Iron (III) Oxide/Silica Nanopowder and Nanocomposite Structures*. UC Riverside. (2014).  
<https://escholarship.org/uc/item/3gv6j8m8>
- [27] Donald R. A. *Ciencia e ingeniería de los materiales*. Tercera Edición. International Thompson Editors. (1998)
- [28] Kefeni K.K, Msagati TAM, Mamba B.B. Ferrite nanoparticles: synthesis, characterization and applications in electronic device. *Mater. Sci. Eng. B*, pág. 37-55. (2017).
- [29] Anthony R. West. *Solid State Chemistry and its applications*. Second Edition. Student Edition. Wiley. (2014).
- [30] Yang S, Han D, Wang Z, Liu Y, Chen G, Luan H, Bayanheshig L. Synthesis and magnetic properties of  $ZnFe_2O_3$  nanoparticles. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 27, 854–859. (2014).
- [31] Pelecky D. L, Rieke R. D, *Magnetic properties of nanostructured Materials*, *Chem. Mater.* 8. 1770- 1783. (1996).
- [32] Pileni M. P. *Nanocrystals: fabrication, organization and collective properties*. *Comptes Rendus Chimie*. Volume 6, Issues 8–10, pág. 965-978. (2003).  
<https://doi.org/10.1016/j.crci.2003.07.007>
- [33] Sasanka D. *Superparamagnetic nanocrystalline  $ZnFe_2O_4$  with a very high curie temperature*, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. (2008).
- [34-35] Oscar F. Odio and Reguera E. *Nanostructured Spinel Ferrites: Synthesis, Functionalization, Nanomagnetism and Environmental Applications*. Intechopen. (2017). DOI: 10.5772/67513

- [36] Bokov D, Turki Jalil A, Chupradit S. Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application. *Advances in Materials Science and Engineering*. ID 5102014. (2021).
- [37] Ehrhardt H, Campbell SJ, Hofmann M. Structural evolution of ball-milled ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *J. Alloys Compd.* 339 :255-260. (2022).
- [38] Ashik U, Hayashi J-I. *An Overview of Metal Oxide Nanostructures. Synthesis of Inorganic Nanomaterials.* (2018)
- [39] Cai Z, Wang X. *Novel Nanomaterials for Biomedical, Environmental and Energy Applications.* (2019)
- [40] Feng S.H, Li G-H.. *Hydrothermal and Solvothermal Syntheses. Modern Inorganic Synthetic Chemistry (Second Edition),* (2017).
- [41] Anaka, S.. *Solid State Reactions and Sintering.* In: Hojo, J. (eds) *Materials Chemistry of Ceramics.* Springer, Singapore. (2019) [https://doi.org/10.1007/978-981-13-9935-0\\_3](https://doi.org/10.1007/978-981-13-9935-0_3)
- [42] Mohanty D, Mallicka P, Biswala S.K. Investigation of structural, dielectric and electrical properties of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite. *Materialstoday: Proceedings.* Vol 33. Pag 4971-4975. (2020). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.827>
- [43] Mohsen E H, Gharbi S, Dhahri E, Khirounib K. Impedance spectroscopy and giant permittivity study of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel ferrite as a function of frequency and temperature. *Journal of alloys and compounds.* Vol 906. 164361. (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164361>
- [44] Chang Y, Shi J, Tang Y. Investigation of significant magnetic transformation for hydrogenated ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Journal of Materials Science* volume 55, pag 1464–1474. (2020). <https://doi-org.pbidi.unam.mx:2443/10.1007/s10853-019-04053-y>
- [45] Bini, M. ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, a Green and High-Capacity Anode Material for Lithium-Ion Batteries: A Review. *Applied Science* 2021, 11(24), 11713. (2021). <https://www.mdpi.com/2076-3417/11/24/11713>



- [46] Vadiyar, M.M.; Bhise, S.C.; Patil, S.K.; Patil, S.A.; Pawar, D.K.; Ghule, A.V.; Patil, P.S.; Kolekar, S.S. Mechanochemical growth of a porous ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano-flake thin film as an electrode for supercapacitor application. *RSC Adv.* 5, 45935–45942. (2015).
- [47] Ding, Y.; Yang, Y.; Shao, H. High capacity ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> anode material for lithium ion batteries. *Electrochim. Vol* 56, 9433–9438. (2011).
- [48] Saraf, M.; Natarajan, K.; Gupta, A.K.; Kumar, P.; Rajak, R.; Mobin, S.M. Electrochemical energy storage properties of solvothermally driven ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> microspheres. *Mater. Res* 6, 095534. (2019).
- [49] Naef A. A.Qasem, Ramy H. Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review. *Nature. Art* 36. (2021). <https://www.nature.com/articles/s41545-021-00127-0>
- [50] Hu, J., Lo, I.M.C., Chen, G.: Comparative study of various magnetic nanoparticles for Cr(VI) removal. *Separation and Purification Technology*, Vol 56(3), pág. 249–256. (2007).
- [51] Camarillo, R., Pérez, Á., Cañizares, P. and De Lucas, A. ‘Removal of heavy metal ions by polymer enhanced ultrafiltration: batch process modeling and thermodynamics of complexation reactions’, *Desalination*, Vol. 286, pp.193–199. (2012).
- [52] Assaad, E, Azzouz, A., Nistor, D., Ursu, A.V., Sajin, T., Miron, D.N. and Hausler, R. ‘Metal removal through synergic coagulation–flocculation using an optimized chitosan-montmorillonite system’, *Applied Clay Science*, Vol. 37, No. 3, pp.258–274. (2007).
- [53] Blöcher, C, Dorda, J, Mavrov, V, Chmiel, H, Lazaridis, N.K. ‘Hybrid flotation-membrane filtration process for the removal of heavy metal ions from wastewater’, *Water Research*, Vol. 37, No. 16, pp.4018–4026. (2003).
- [54] Fu, F. and Wang, Q. ‘Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review’, *Journal of Environmental Management*, Vol. 92, No. 3, pp.407–418. (2011)

- [55] Carrera, N; Domínguez, L. Remoción de metales pesados por métodos fisicoquímicos presentes en agua proveniente de una industria minera. *Revista Sistemas Ambientales*. 5(1), 27-40. (2012).
- [56] García N, Villanueva D. P. Análisis de la adsorción como método de pulimento en el tratamiento de aguas residuales. *Quivera*. pág. 109-129, ISSN 1405-8626. (2012). <https://www.redalyc.org/pdf/401/40123894007.pdf>
- [57] Unidad 3. Fenómenos de Superficie. (s.f.). Adsorción. [PDF]. Recuperado de: [depa.fquim.unam.mx](http://depa.fquim.unam.mx)
- [58] Wang j, Guo X. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere*. Volume 258. (2020). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>
- [59] Ugwu E, Tursunov O, Kodirov D, Shaker L , Al-Amiery. *Earth and Environmental Science*, Volume 614, 1st International Conference on Energetics, Civil and Agricultural Engineering 2020 14-16. (2020).
- [60] Lowell S., Shields J.E. Adsorption isotherms. In: *Powder Surface Area and Porosity*. Springer, Dordrecht. (1984).
- [61] Al-Ghouti, M.A., Al-Absi, R.S. Mechanistic understanding of the adsorption and thermodynamic aspects. *Sci Rep* 10, 15928. (2020). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-72996-3>
- [62] Belhaj, Fatih A , Abdalla K, Shuhili J.A , Mahmood, Syed Mohammad. "Static Adsorption Evaluation for Anionic-Nonionic Surfactant Mixture on Sandstone in the Presence of Crude Oil at High Reservoir Temperature Condition." *SPE Res Eval & Eng* 25 : 261–272. (2022) doi: <https://doi.org/10.2118/209208-PA>
- [63] Mahmoud M E, Mohamed F, Seleim M, and Asmaa K. Adsorption Isotherm Models, Kinetics Study, and Thermodynamic Parameters of Ni(II) and Zn(II) Removal from Water Using the LbL Technique. *Journal of Chemical & Engineering Data*. Vol 62, 2, pág 839–850. (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00865>

- [64] Rouquerol F, Rouquerol J and K. Sing, "Adsorption by Powder & Porous Solid", Academic Press, London, (1999).
- [65] Zhao Y-T, Li-Qing Y, Yang X-Y, Hu W, Kai Y. Evaluation of the adsorption and desorption properties of zeolitic imidazolate framework-7 for volatile organic compounds through thermal desorption-gas chromatography. *Analytical methods*. Issue40,(2018).<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/ay/c8ay01856a#!divCitation>
- [66] Benkő, M., Puskás, S. & Király, Z. Application of mass spectrometry for study of the adsorption of multicomponent surfactant mixtures at the solid/solution interface. *Adsorption* 19, 71–76 (2013). <https://doi.org/10.1007/s10450-012-9419-x>
- [67] Ghemati D, Aliouche D, "Study of the Kinetics Adsorption of Organic Pollutants using Ultraviolet-Visible Spectroscopy", *Journal of Spectroscopy*, vol. 2013, Article ID 639717, (2013) . <https://doi.org/10.1155/2013/639717>
- [68] Dinh V-P, Thuy Huynh T-D, Hung M. L, Nguyen V-D, Dao V-A, Quang N H.. Insight into the adsorption mechanisms of methylene blue and chromium(iii) from aqueous solution onto pomelo fruit peel. *RCS Advances*. Issue 44, (2019). <https://doi.org/10.1039/C9RA04296B>
- [69] Chen y, Dong A, Sainan S, Gao J, and Qian L. Reduction and Removal of Chromium VI in Water by Powdered Activated Carbon. *Materials (Basel)*. Vol 11(2): 269. (2018).
- [70] Ezeonyeka, N. L. Evaluation of Measurement Techniques for the Adsorption of Asphaltenes onto Metal Oxide Nanoparticles (Unpublished master's thesis). University of Calgary, Calgary, AB. (2018). doi:10.11575/PRISM/31961
- [71] Richard F.C., Bourg A.C.M. Aqueous geochemistry of chromium: A review. *Water Res* ;25:807–816. (1991). doi: 10.1016/0043-1354(91)90160-R.
- [72] Sharma D.C., Forster C.F. olumn studies into the adsorption of chromium (VI) using sphagnum moss peat. *Bioresour. Technol*. 1995;52:261–267. (2011). doi: 10.1016/0960-8524(95)00035-D.

- [73] *United States Environmental Agency, Drinking Water Contaminants-Standards and Regulations. online: <http://www.epa.gov/safewater/contaminants/index.html>*
- [74] *Kozłowski C.A., Walkowiak W. Removal of chromium (VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes. Water Res. 6:4870–4876. (2022). doi: 10.1016/S0043-1354(02)00216-6.*
- [75] *Nardo A., Natale M., Erto A., Musmarra D., Bortonea I. Permeable reactive barrier for groundwater PCE remediation: The case study of a solid waste landfill pollution. Comput. Aided Chem. Eng. 1015–1020. (2020). doi: 10.1016/S1570-7946(10)28170-1.*
- [76] *Rengaraj S., Yeon K.H., Moon S.H. Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins. J. Hazard. Mater. 87:273–287. doi:*
- [77] *[Shekari, H., Sayadi, M.H., Rezaei, M.R., Allahresani, A.: Synthesis of nickel ferrite/titanium oxide magnetic nanocomposite and its use to remove hexavalent chromium from aqueous solutions. Surfaces and Interfaces, 8, pp. 199–205- 2017*
- [78] *Hang, C.L., Yang, L.X., Sun, Ch.M., Liang, Y.: Nonstoichiometric Zn ferrite and ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite spheres: preparation, magnetic properties, and chromium removal. Russian Journal of Physical Chemistry A, 92(3), pp. 496–501. 2018.*
- [79] *Cullity A. Elements of X-Ray Diffraction. Addison- Wesley Publishing Company. (1956)*
- [80] *Gill, P., Moghadam, T. T., & Ranjbar, B. Differential Scanning Calorimetry Techniques: Applications in Biology and Nanoscience. Journal of Biomolecular Techniques, 21(4), 167–193. (2010).*
- [81] *Scanning Electron Microscopy. Nanotechnology in Eco-efficient Construction (Second Edition), (2019). <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/scanning-electron-microscopy>*

- [82] *Infrared Spectroscopy*. ACS Reagent Chemicals. Part 2. ISBN: 9780841230460. American Chemical Society. (2017).  
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsreagents.2008>
- [83] *Wolverson D, Characterization of Semiconductor Heterostructures and Nanostructures*,(2008) . <https://www.sciencedirect.com/topics/neuroscience/raman-spectroscopy>
- [84] *Sanda, F. M., Victor, M. E., Monica, T. A., & Alina, C. Spectrophotometric Measurements Techniques Process (Part One): Base Theory for UV-Vis Spectrophotometric Measurements. Hungary-Romania Cross-Border Co-Operation Programme*. (2012).
- [85] *Skoog, Douglas A.; Holler, F. James; Crouch, Stanley R. Principles of Instrumental Analysis (6th ed.)*. Belmont, CA: Thomson Brooks/Cole. pp. . 169–173. ISBN 978-0-495-01201-6. (2017)
- [86] *Drago R.S . Physical Methods for Chemists, 2nd Edition*. W. B. Saunders. ISBN 0030751764. (1992).
- [87] *Prasada T R, Biju V.M . spectrophotometry of organic Compounds. Encyclopedia of Analytical Science, Pages 358-366*. (2005).
- [88] *Stevie F.A. and Donley C.L. Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 38(6), p.063204*. (2020).
- [89] *Baer, D.R., Artyushkova, K., Richard Brundle, C., Castle, J.E., Engelhard, M.H., Gaskell, K.J., Grant, J.T., Haasch, R.T., Linford, M.R., Powell, C.J. and Shard, A.G., Practical guides for x-ray photoelectron spectroscopy: First steps in planning, conducting, and reporting XPS measurements. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 37(3), p.031401*. (2019).  
[10.1116/1.5065501](https://doi.org/10.1116/1.5065501)

- [90] Hu, J., Lo, I.M.C., Chen, G.: Comparative study of various magnetic nanoparticles for Cr(VI) removal. *Separation and Purification Technology*, 56(3), pp. 249–256. 2007
- [91] Wang, M., Li, AD., Kong, JZ. et al. Fabrication and Characterization of ZnO Nano-Clips by the Polyol-Mediated Process. *Nanoscale Res Lett* 13, 47 (2018). <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2458-9>
- [92] Dudziak T. Steam Oxidation of Fe-Based Materials. *High Temperature Corrosion. InTech*. (2016). DOI: 10.5772/62935.
- [93] Elhamdi I, Souissi H, Taktak O, Elghoulb J, Kammouna S, and Costa B. Experimental and modeling study of ZnO: Ni nanoparticles for near-infrared light emitting diodes. *Royal Society of chemistry*. 12, 13074-13086. (2022).
- [94] Nagaraju G, Udayabhanu G, Shivaraj P, Prashanth A, Mahesh S, Yathish K.V. Anupama C, Dinesh R. Electrochemical heavy metal detection, Photocatalytic, Photoluminescence, Biodiesel production and Antibacterial activities of Ag-ZnO nanomaterial. *Materials Research Bulletin*. 94. (2017). 10.1016/j.materresbull.2017.05.043
- [95] Jahagirdar A, Dhananjaya N, Monika D L, Kesavulu C R, Nagabhushana H, Sharma S, Nagabhushana B, Shivakumara C, Chakradhar R. Structural, EPR, optical and magnetic properties of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. Volume 104. ISSN 1386-1425. (2013). <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.09.069>.
- [96] Manzo M, Ahmed H, and Nasrazadani S. Study on emission spectral lines of hematite and magnetite for purity's differentiation. *AIP Advances*. Volume 10, Issue 10. (2020). <https://doi.org/10.1063/1.5143413>

- [97] Sagayaraj, R., Aravazhi, S., Praveen, P. et al. Structural, morphological and magnetic characters of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *J Mater Sci: Mater Electron* 29, 2151–2158 (2018). <https://doi.org/10.1007/s10854-017-8127-4>
- [98] Matli, P.R., Zhou, X., Shiyu, D. et al. Fabrication, characterization, and magnetic behavior of porous ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hollow microspheres. *Int Nano Lett* 5, 53–59 (2015). <https://doi.org/10.1007/s40089-014-0135-2>
- [99] Lazarević Z, Jovalekić, A, Milutinović D, Sekulić, V, Ivanovski N. Nanodimensional spinel NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrites prepared by soft mechanochemical synthesis. *Ferroelectrics*. Vol. 448(1):1-11. (2013). DOI:10.1080/00150193.2013.822257.
- [100] Galinetto, P., Albini, B., Bini, M., & Cristina Mozzati, M.. Raman spectroscopy in Zinc Ferrites Nanoparticles. In (Ed.), *Raman Spectroscopy*. IntechOpen. (2018). <https://doi.org/10.5772/intechopen.72864>
- [101-102] Fernandez L, Mueller F, Passerini S and Hardwick L.J. In situ Raman spectroscopy of carbon-coated ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> anode material in Li-ion batteries – investigation of SEI growth. *Royal society of chemistry*. Vol 52, 3970-3973. (2016). DOI: 10.1039/C5CC09350C.
- [103] Kirankumar V.S , Lakshmi V, Priya K , Sumathi. S. Adsorption of chromium (VI) on bismuth incorporated cobalt ferrite nanoparticles. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Volume 263, Issue 2. (2022)
- [104] Kundan Kumar D, Suraj P Tripathy, Kulamani P. Adsorption study of hexavalent chromium by porous and non-porous ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> . *Materials Today: Proceedings*. Vol 35. (2020). DOI:[10.1016/j.matpr.2020.05.765](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.765)
- [105] Han L, Fan Z , Zhiyuan P. Adsorption mechanism of Cr(VI) onto GO/PAMAMs composites. *Scientific reports*. Vol 9. (2019). <https://doi.org/10.1038/s41598-019-40344-9>
- [106] Animesh D, Mrinmoy M, Manish P, Nirmalya S. D, Kalyan K. . Enhanced Adsorption of Hexavalent Chromium onto Magnetic Calcium Ferrite Nanoparticles:

*Kinetic, Isotherm, and Neural Network Modeling. Journal of Dispersion Science and Technology* Volume 37, Issue 12. Pages 1806-1818. (2016).  
<https://doi.org/10.1080/01932691.2016.1141100>

[107] Tripathy, S.P.; Parida, K.M.; Acharya, R.; Acharya, R.; Das, M. Determination of Cr (VI) adsorbed on ferrites by neutron activation analysis. *Proceedings of the fifteenth international conference on modern trends in activation analysis*. (2019).

[108] Tatarchuk T, Myslin m, Lapchuk I. Magnesium-zinc ferrites as magnetic adsorbents for Cr(VI) and Ni(II) ions removal: Cation distribution and antistructure modeling. *Chemosphere* 270:129414. (2020). DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.129414

[109] Haizhen L, Zhang L, Sun Z, Liu y, Yanga B , Shiqiang Y. One-step synthesis of magnetic 1,6-hexanediamine-functionalized reduced graphene oxide–zinc ferrite for fast adsorption of Cr(VI). *RSC Advances*. Issue 40. (2015). DOI:10.1039/C5RA00856E

[110] Wenjie,W, Xiuxian F ,Wang L, ,Li J, ,Yang J ,Rana M. A, Mohsin M J. The Adsorption Potential of Cr from Water by ZnO Nanoparticles Synthesized by *Azolla pinnata*. *Bioinorganic Chemistry and Applications*. Volume 2022. Article ID 6209013. (2022). <https://doi.org/10.1155/2022/6209013>

[111] Khoso W.A, Haleem N, Baig M-A, and Jamal Y, “Synthesis, characterization and heavy metal removal efficiency of nickel ferrite nanoparticles (NFN’s),” *Scientific Reports*, vol. 11, no. 1, p. 3790, (2021). <https://doi.org/10.1038/s41598-021-83363->

[112] Abdel Salam OE, Reiad NA, El Shafei MM. A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents. *Journal of Advanced Research*. Vol. 2:297-303. (2011). DOI: 10.1016/j.jare.2011.01.008

[113] Ayawei N, Ebelegi AN, Wankasi D. Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *Journal of Chemistry*. Vol:1. Pág-11. (2017)



- [114] Das, A., Banerjee, M., Bar, N. et al. Adsorptive removal of Cr(VI) from aqueous solution: kinetic, isotherm, thermodynamics, toxicity, scale-up design, and GA modeling. *SN Appl. Sci.* 1, 776 (2019). <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0813-9>
- [115] Dakiky M, Khamis M, Manassra A, Mer'eb M . Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. *Adv Environ Res* 6:533–540, (2002)
- [116] Song H, Zhu Li, Li Ya, Lou Zi, & Xiao M , Ye Z. Preparation of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanostructures and high efficient visible-light-driven hydrogen generation with the assistance of nanoheterostructures. *J. Mater. Chem. A.* 3. (2015) 10.1039/C5TA00737B.
- [117] Sun H, Cai H, Li L, et al. Photothermal synergic catalytic degradation of the gaseous organic pollutant isopropanol in oxygen vacancies utilizing ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Journal of Chemical Research.* 45(7-8):773-780. (2021). doi:10.1177/1747519821999335
- [118] Hao H, Wang L, Xu L, Pan H, Cao L, Chen K. Synthesis of hollow core–shell ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@C nanospheres with excellent microwave absorption properties. *RSC advances.* 12, 10573. (2022). DOI: 10.1039/d2ra01022d
- [119] Lei D, Zhang L, Yan H, Liu Y, Peng X, Xiao W, Bi Q, Xue J, Wang Y. Simultaneous removal of Arsenic(III) and Chromium(VI) over ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> {100}/{111} Z-scheme photocatalyst: Facet-dependent active site and overlooked As(III)/Cr(VI) complex. *Journal of Cleaner Production.* Volume 383. 135493. ISSN 0959-6526. (2023) <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135493>.
- [120] Kong H, Song J, Janga J. One-step fabrication of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/polyrhodanine magnetic nanoparticles using in-situ chemical oxidation polymerization and their antibacterial properties. *School of Chemical and Biological Engineering, Seoul National University, Seoul, Korea* 151-742. (2010). <https://www.rsc.org/suppdata/cc/c0/c0cc00736f/c0cc00736f.pdf>
- [121] Dong-hyo K, Dongwoo L, Monllor-Satoca D, Kitae K, Woojin L, Wonyong C. Homogeneous photocatalytic Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> redox cycle for simultaneous Cr(VI) reduction and organic pollutant oxidation: Roles of hydroxyl radical and degradation intermediates. *Journal of Hazardous Materials.* Volume 372. Pag 121-128. ISSN 0304-3894. (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.03.055>.
- [122] ThermoFisher Scientific website. Chromium X-ray photoelectron spectra, chromium electron configuration, and other elemental

information. <https://www.thermofisher.com/mx/es/home/materials-science/learning-center/periodic-table/transition-metal/chromium.html>

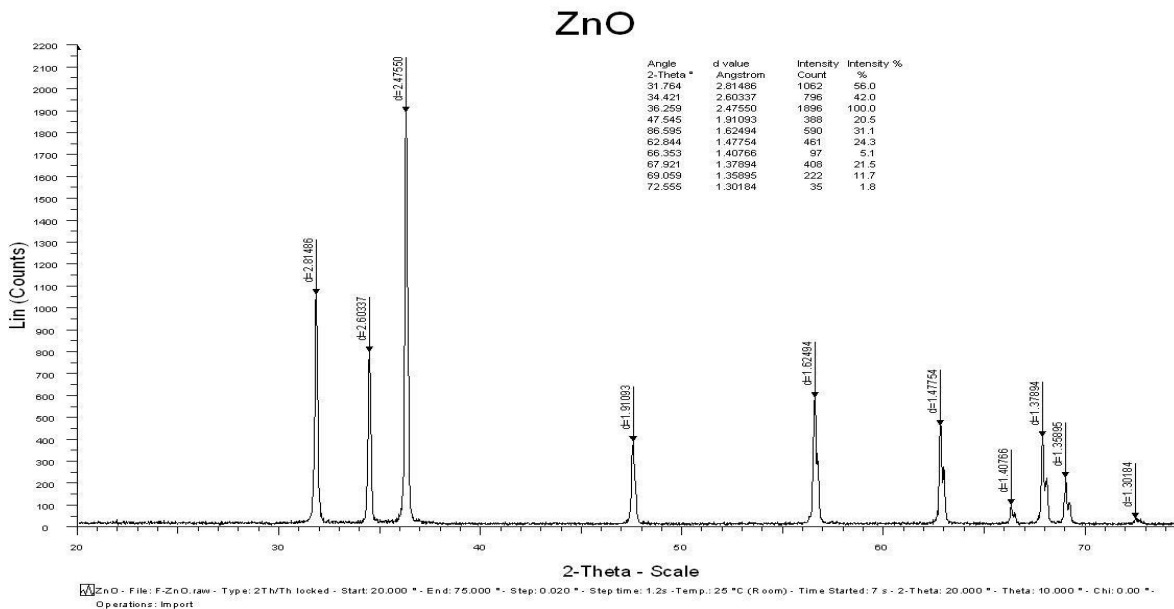
[123] Xie X, Wang B, Wang Y. Spinel structured  $MFe_2O_4$  ( $M=Fe, Co, Ni, Mn, Zn$ ) and their composites for absorption: A review, *Chem. Eng. J.*, 2022, 428, 131160. (2022).

[124] European Food Safety Authority NDA Panel. Scientific Opinion on Dietary Reference Values for chromium. *EFSA Journal*. 12(10):3845. (2014).

[125] Erdem M, Tumen F. Chromium removal from aqueous solution by ferrites. *Journal of Hazardous Materials*. Volume 109, Issues 1–3. Pages 71-77. ISSN 0304-3894. (2014) <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.02.031>.

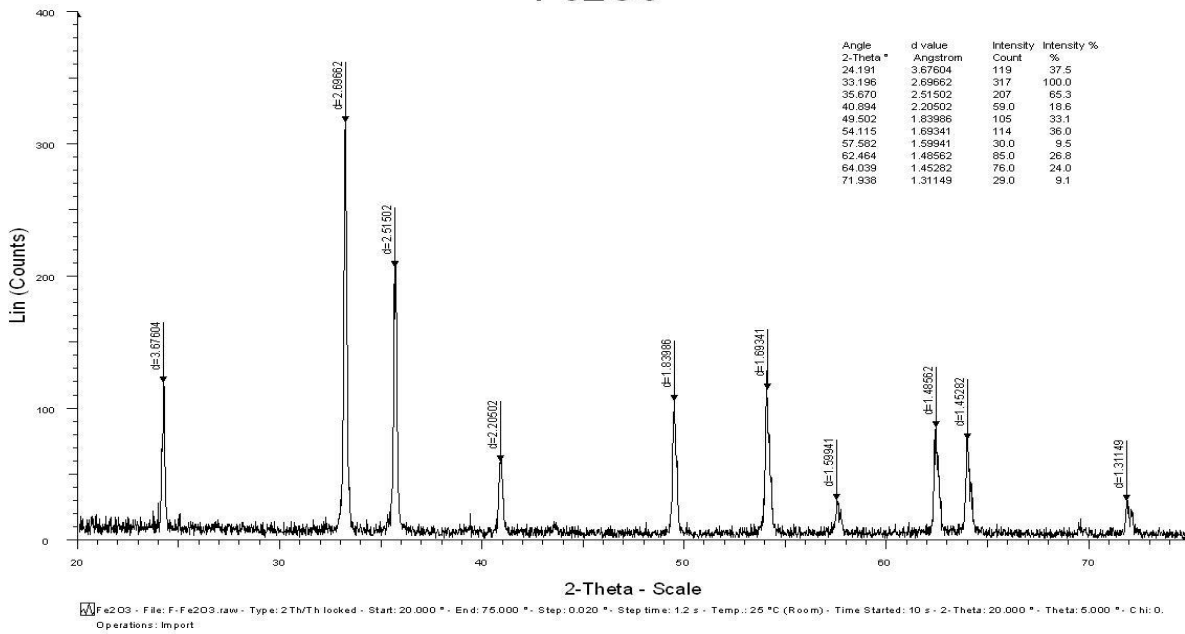
## Appendices:

### A. Difractogramas.

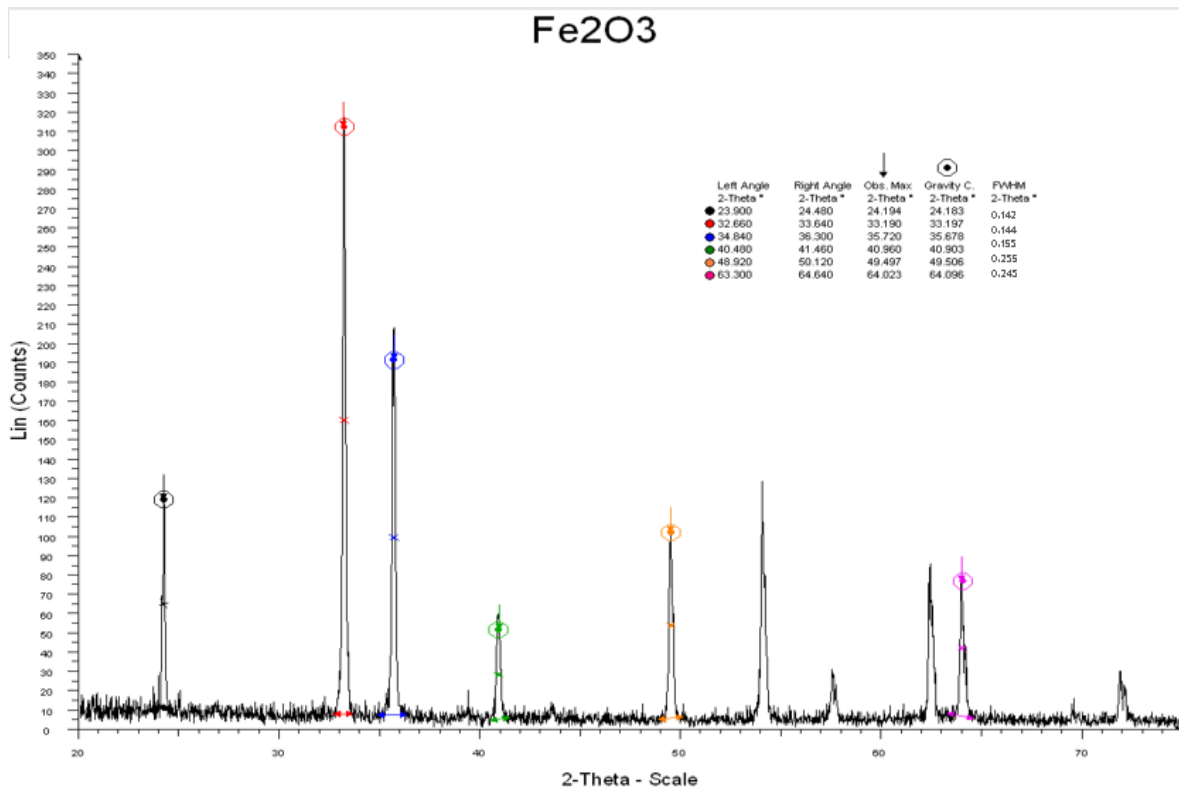


Difractograma de ZnO con distancias interplanares

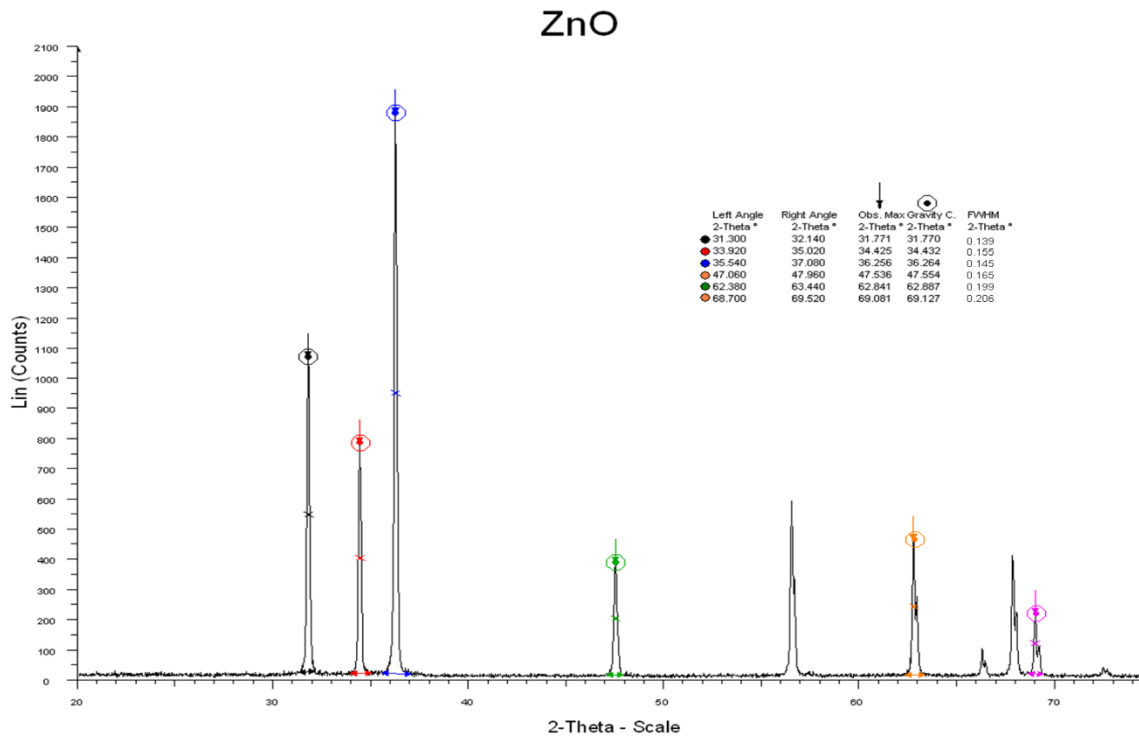
# Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



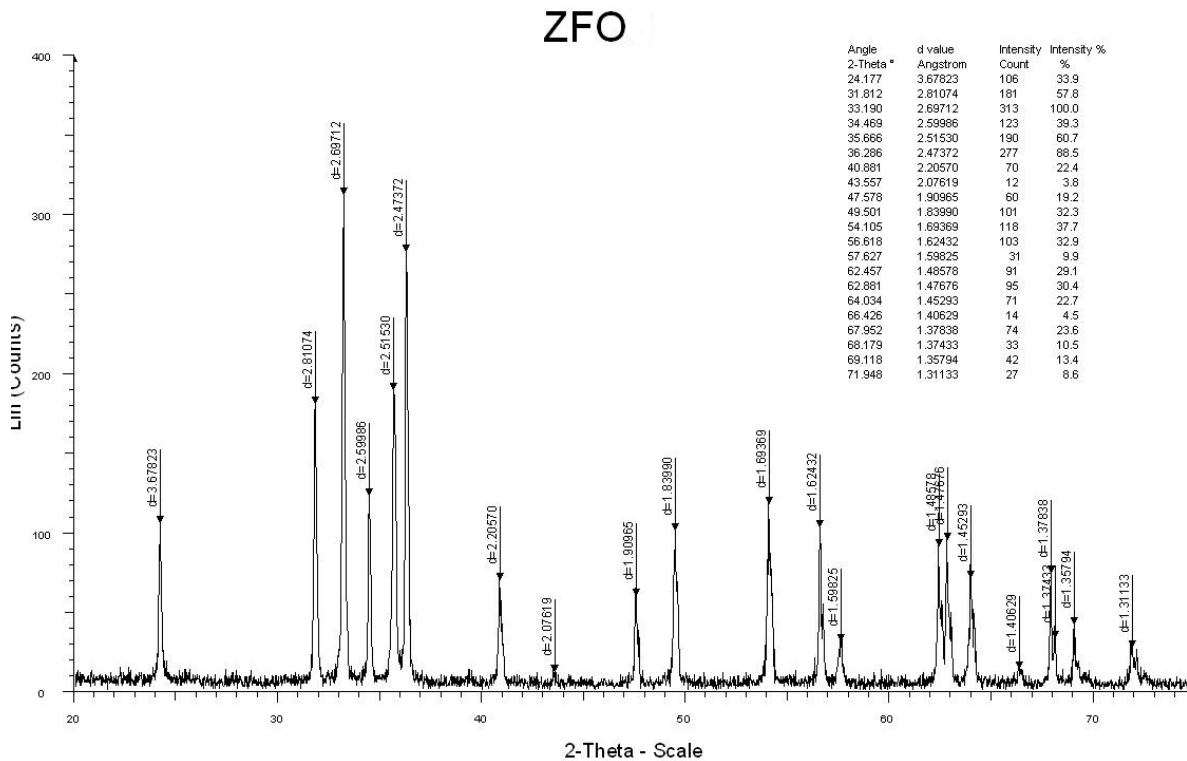
*Difractograma de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con distancias interplanares*



*Difractograma de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con datos para cálculo de tamaño de cristal*



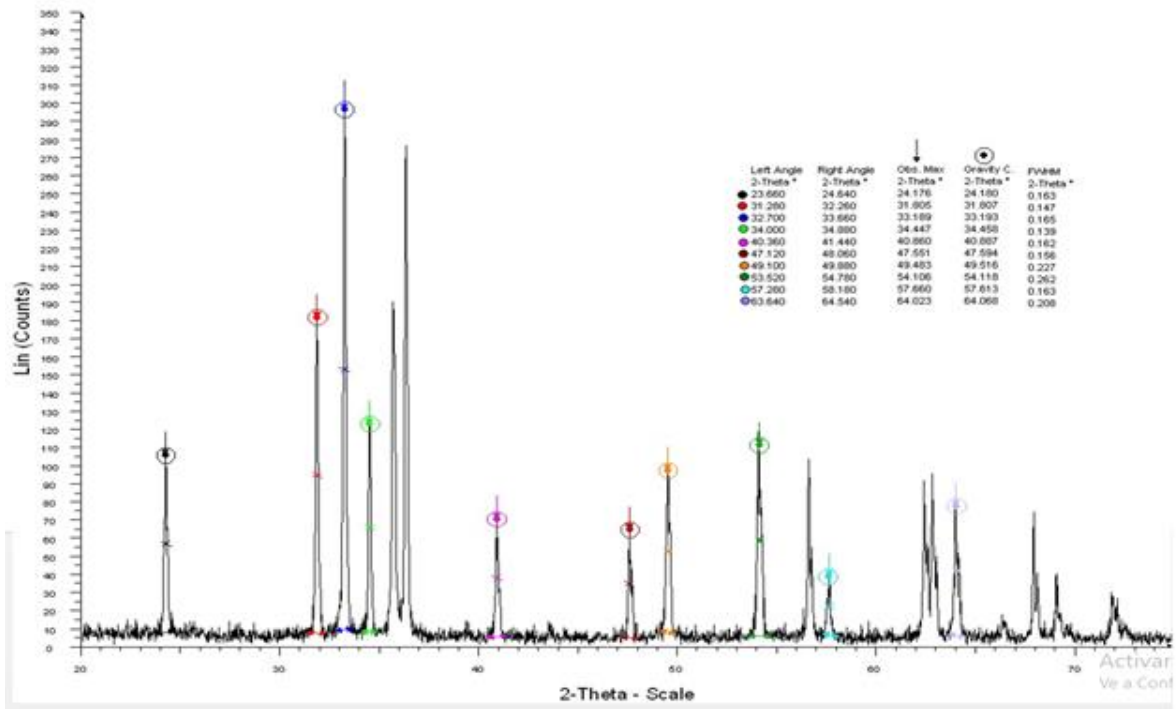
*Difractograma de ZnO con datos para cálculo de tamaño de cristal*



ZFO6 - File: F-ZFO6.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 20.000 ° - End: 75.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1.2 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 7 s - 2-Theta: 20.000 ° - Theta: 10.000 ° - Chi: 0.00  
Operations: Import

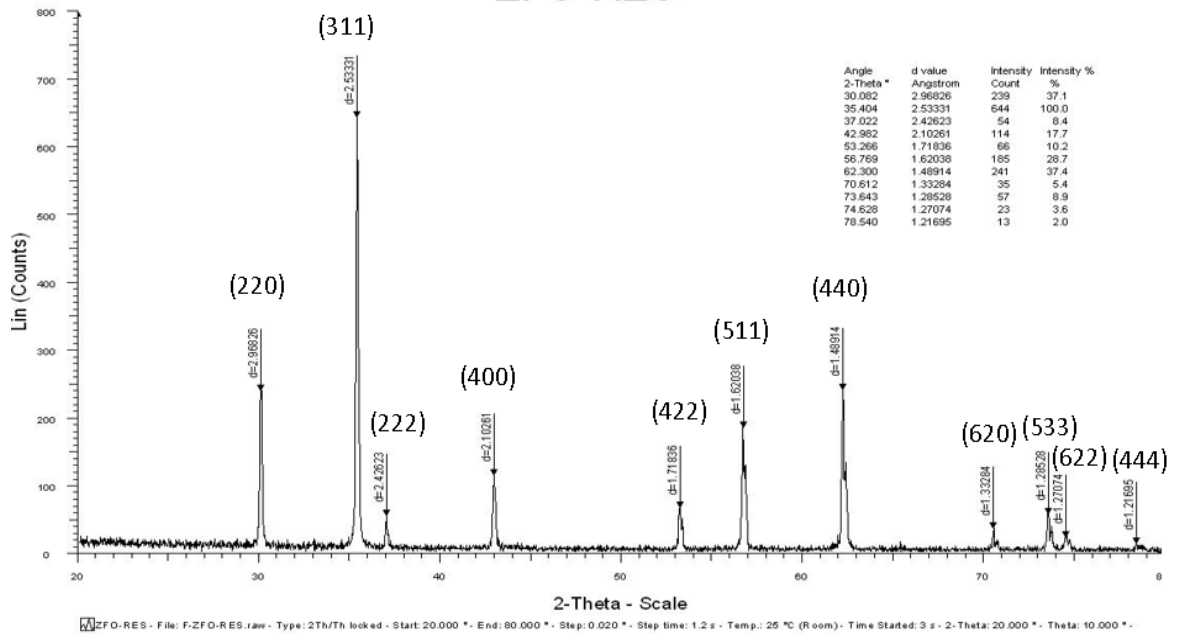
*Difractograma de ZFO con distancias interplanares*

## ZFO



Difractograma de ZFO con datos para cálculo de tamaño de cristal

## ZFO-RES



Difractograma de ZFO-RES con indexación y distancias interplanares

## B. Powder Diffraction Files

01-079-5604

Feb 24, 2022 9:20 AM (Rayos X)

Status Alternate Quality Mark: Star Environment: Ambient Temp: 300.0 K Chemical Formula: Zn O  
 Empirical Formula: O Zn Weight %: O19.66 Zn80.34 Atomic %: O50.00 Zn50.00 Compound Name: Zinc Oxide  
 Entry Date: 09/01/2012

Radiation: CuK $\alpha$ 1 (1.5406 Å) d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated - Peak I/c: 5.17

Crystal System: Hexagonal SPGR: P63mc (186)  
 Author's Cell [ a: 3.2485(5) Å c: 5.2054(5) Å Volume: 47.57 Å<sup>3</sup> Z: 2.00 MolVol: 23.79 c/a: 1.602 ]  
 Calculated Density: 5.681 g/cm<sup>3</sup> Structural Density: 5.68 g/cm<sup>3</sup> SS/FOM: F(27) = 999.9(0.0003, 29)  
 R-factor: 0.0385

Space Group: P63mc (186) Molecular Weight: 81.38 g/mol  
 Crystal Data [ XtlCell a: 3.249 Å XtlCell b: 3.249 Å XtlCell c: 5.205 Å XtlCell  $\alpha$ : 90.00° XtlCell  $\beta$ : 90.00°  
 XtlCell  $\gamma$ : 120.00° XtlCell Vol: 47.57 Å<sup>3</sup> XtlCell Z: 2.00 c/a: 1.602 a/b: 1.000 c/b: 1.602 ]  
 Reduced Cell [ RedCell a: 3.248 Å RedCell b: 3.249 Å RedCell c: 5.205 Å RedCell  $\alpha$ : 90.00°  
 RedCell  $\beta$ : 90.00° RedCell  $\gamma$ : 120.00° RedCell Vol: 47.57 Å<sup>3</sup> ]

Crystal (Symmetry Allowed): Non-centrosymmetric - Pyro / Plezo (p), Plezo (2nd Harm.)

Subfiles: Ceramic (Semiconductor), Common Phase, Forensic, Inorganic, Metal & Alloy, Pharmaceutical (Excipient), Thermoelectric Material

Pearson Symbol: hP4.00 Prototype Structure [Formula Order]: Gd Sn3 ANX: AX

### References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Calculated from ICSD using POWD-12++.
Structure	10.1016/j.jallcom.2010.02.005	"Electronic and magnetic properties of Co-doped Zn O diluted magnetic semiconductor". Singhal, R.K., Samariya, A., Xing, Y.-T., Kumar, S., Dola, S.N., Deshpande, U.P., Shripathi, T., Saifovitch, E.B. J. Alloys Compd. 496, 324 (2010).

Database Comments: ANX: AX. Analysis: O1 Zn1. Formula from original source: Zn O. ICSD Collection Code: 167690. Calculated Pattern Original Remarks: Prototype: 2H polytype. Temperature of Data Collection: 300 K. Wyckoff Sequence: b2 (P63MC). Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

### d-Spacings (27) - Zn O - 01-079-5604 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu Ko(Avg) 1.54184 Å

2 $\theta$ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2 $\theta$ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
31.80830	2.813280	567	1	0	0		95.45966	1.041810	59	2	1	1	
34.45903	2.602700	427	0	0	2		98.76735	1.015590	31	1	1	4	
36.29799	2.474950	999	1	0	1		103.10589	0.984342	22	2	1	2	
47.59651	1.910500	217	1	0	2		104.29198	0.976371	40	1	0	5	
56.67070	1.624250	303	1	1	0		107.61446	0.955250	6	2	0	4	
62.93435	1.476830	258	1	0	3		110.58828	0.937761	24	3	0	0	
66.46774	1.406640	39	2	0	0		116.49306	0.906623	57	2	1	3	
68.03870	1.377940	212	1	1	2		121.81107	0.882242	31	3	0	2	
69.18178	1.357940	102	2	0	1		125.39568	0.867567	4	0	0	6	
72.65504	1.301350	16	0	0	4		134.21985	0.836817	25	2	0	5	
77.06753	1.237480	32	2	0	2		136.83650	0.829041	5	1	0	6	
81.49218	1.181110	16	1	0	4		138.86488	0.823406	8	2	1	4	
89.74393	1.092690	60	2	0	3		143.34065	0.812125	16	2	2	0	
92.93973	1.063320	20	2	1	0								

Status Alternate Quality Mark: Star Environment: Ambient Temp: 298.0 K (Assigned by ICDD editor) Phase:  $\alpha$   
 Chemical Formula: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Empirical Formula: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Weight %: Fe69.94 O30.06 Atomic %: Fe40.00 O60.00  
 Compound Name: Iron Oxide Mineral Name: Hematite, syn Alternate Name: iron(III) oxide,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 Entry Date: 09/01/2010 Last Modification Date: 09/01/2011 Last Modifications: Reflections

Radiation: CuK $\alpha$ 1 (1.5406 Å) d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated - Peak  $\lambda$ /c: 3.28

Crystal System: Rhombohedral SPGR: R-3c (167)  
 Author's Cell [ a: 5.03594(5) Å c: 13.74439(15) Å Volume: 301.87 Å<sup>3</sup> Z: 6.00 MolVol: 50.31 c/a: 2.729 ]  
 Calculated Density: 5.271 g/cm<sup>3</sup> Structural Density: 5.27 g/cm<sup>3</sup> SS/FOM: F(30) = 999.9(0.0000, 32) R-factor: 0.02

Space Group: R-3c (167) Molecular Weight: 159.69 g/mol  
 Crystal Data [ XtlCell a: 5.036 Å XtlCell b: 5.036 Å XtlCell c: 13.744 Å XtlCell  $\alpha$ : 90.00° XtlCell  $\beta$ : 90.00°  
 XtlCell  $\gamma$ : 120.00° XtlCell Vol: 301.87 Å<sup>3</sup> XtlCell Z: 6.00 c/a: 2.729 a/b: 1.000 c/b: 2.729 ]  
 Reduced Cell [ RedCell a: 5.036 Å RedCell b: 5.036 Å RedCell c: 5.426 Å RedCell  $\alpha$ : 62.35°  
 RedCell  $\beta$ : 62.35° RedCell  $\gamma$ : 60.00° RedCell Vol: 100.62 Å<sup>3</sup> ]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Subfiles: Common Phase, Forensic, Inorganic, Metal & Alloy, Mineral Related (Mineral, Synthetic), Pharmaceutical (Excipient)  
 Mineral Classification: Corundum (Supergroup), corundum (Group) Pearson Symbol: hR10.00  
 Prototype Structure [Formula Order]: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Prototype Structure [Alpha Order]: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ANX: A2X3

#### References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Calculated from ICSD using POWD-12++.
Structure	10.1016/j.jssc.2008.06.049	"Impact of structural features on pigment properties of alpha - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> hematite". Palhe, N., Wattiaux, A., Gaudon, M., Demourgues, A. J. Solid State Chem. 181, 2697 (2008).

Database Comments: ANX: A2X3. Analysis: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Formula from original source: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. ICSD Collection Code: 173653.  
 Calculated Pattern Original Remarks: R-value=R(p). Precipitated compound, thermal treatment at 1073 K.  
 Sample Source or Locality: synthetic. Wyckoff Sequence: e c (R3-CH). Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

#### d-Spacings (63) - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 01-076-9682 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu Ko (Avg) 1.54184 Å

2 $\theta$ (*)	d (Å)	I	h	k	l	*	2 $\theta$ (*)	d (Å)	I	h	k	l	*
24.16936	3.682320	297	0	1	2		101.16562	0.997899	1	3	2	1	
33.19272	2.699040	999	1	0	4		101.46643	0.995754	1	1	2	11	
35.65681	2.517970	729	1	1	0		102.42112	0.989052	23	3	1	8	
39.33230	2.290730	21	0	0	6		105.04450	0.971434	3	2	2	9	
40.89642	2.206660	192	1	1	3		106.73980	0.960643	52	3	2	4	
43.54252	2.078500	19	2	0	2		107.20243	0.957776	27	0	1	14	
49.50688	1.841160	352	0	2	4		108.20019	0.951703	44	4	1	0	
54.12571	1.694450	425	1	1	6		110.16074	0.940197	1	2	3	5	
56.20230	1.636670	5	2	1	1		111.65192	0.931811	5	1	4	3	
57.49418	1.602930	25	1	2	2		113.73914	0.920580	11	0	4	8	
57.66886	1.598490	79	0	1	8		116.20674	0.908030	51	1	3	10	
62.49131	1.486230	274	2	1	4		117.93686	0.899679	2	3	0	12	
64.05112	1.453750	265	3	0	0		118.89635	0.895201	26	2	0	14	
66.09318	1.413700	2	1	2	5		119.71380	0.891470	1	3	2	7	
69.67557	1.349520	27	2	0	8		120.05394	0.889940	1	2	1	13	
72.04367	1.310880	92	1	0	10		122.60565	0.878872	58	1	4	6	
72.37072	1.305760	17	1	1	9		125.01198	0.869074	1	3	1	11	
75.51664	1.258990	59	2	2	0		126.16039	0.864608	10	2	3	8	
77.81596	1.227440	22	3	0	6		127.10000	0.861052	3	1	1	15	
78.84519	1.213980	9	2	2	3		128.98292	0.854185	25	4	0	10	
79.55374	1.204940	1	1	3	1		130.99344	0.847223	3	2	2	12	
80.65201	1.191280	15	3	1	2		131.52758	0.845436	22	0	5	4	
80.80174	1.189450	36	1	2	8		132.12128	0.843480	46	1	2	14	
83.06035	1.162750	46	0	2	10		133.41617	0.839323	32	3	3	0	
84.60969	1.145370	2	0	0	12		138.06626	0.825584	1	3	3	3	
85.01343	1.140960	70	1	3	4		139.11953	0.822721	1	2	4	1	
88.64898	1.103330	62	2	2	6		140.80059	0.818335	3	4	2	2	
91.43557	1.076840	6	0	4	2		144.74260	0.808907	33	3	2	10	
93.82205	1.056630	65	2	1	10		145.28554	0.807700	5	4	1	9	

00-022-1012

Mar 7, 2022 1:26 PM (Rayos X)

Status Primary Quality Mark: Indexed Environment: Ambient Temp: 298.0 K Chemical Formula: Zn Fe2 O4  
 Empirical Formula: Fe2 O4 Zn Weight %: Fe46.33 O26.55 Zn27.12 Atomic %: Fe28.57 O57.14 Zn14.29  
 Compound Name: Zinc Iron Oxide Mineral Name: Franklinite, syn Entry Date: 09/01/1972

Radiation: CuK $\alpha$ 1 (1.5406 Å) Intensity: Diffractometer - Peak  $\lambda$ /c: 3.8

Crystal System: Cubic SPGR: Fd-3m (227)  
 Author's Cell [ a: 8.4411 Å Volume: 601.45 Å<sup>3</sup> Z: 8.00 MoVol: 75.18 ] Calculated Density: 5.325 g/cm<sup>3</sup>  
 Measured Density: 5.07 g/cm<sup>3</sup> Color: Brown SS/FOM: F(2 $\theta$ ) = 51.9(0.0159, 34)

Space Group: Fd-3m (227) Molecular Weight: 241.07 g/mol  
 Crystal Data [ XtlCell a: 8.441 Å XtlCell b: 8.441 Å XtlCell c: 8.441 Å XtlCell  $\alpha$ : 90.00° XtlCell  $\beta$ : 90.00°  
 XtlCell  $\gamma$ : 90.00° XtlCell Vol: 601.45 Å<sup>3</sup> XtlCell Z: 8.00 a/b: 1.000 c/b: 1.000 ]  
 Reduced Cell [ RedCell a: 5.969 Å RedCell b: 5.969 Å RedCell c: 5.969 Å RedCell  $\alpha$ : 60.00°  
 RedCell  $\beta$ : 60.00° RedCell  $\gamma$ : 60.00° RedCell Vol: 150.36 Å<sup>3</sup> ]

$\tau\omega\beta$ : =>2.00

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Subfiles: Common Phase, Educational Pattern, Inorganic, Mineral Related (Mineral, Synthetic), NBS Pattern, Pigment/Dye  
 Mineral Classification: Spinel (Supergroup), 1C-oxide (Group) Pearson Symbol: cF56.00

Cross-Ref PDF #'s: 00-001-1108 (Deleted), 00-010-0467 (Deleted), 01-074-2397 (Alternate), 01-086-0507 (Alternate)

## References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Natl. Bur. Stand. (U. S. ) Monogr. 25 9, 60 (1971).
Optical Data		Dana's System of Mineralogy, 7th Ed. I, 608.

Additional Patterns: To replace 00-001-1108 and 00-010-0467. See PDF 01-074-2397 and 01-086-0507.  
 Sample Preparation: The sample was prepared by coprecipitation of the hydroxides, followed by heating at 800 C for 17 hours and one hour at 800 C. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 298 K.  
 Warning: Not enough reflections above the intensity cut off to meet higher quality mark criteria. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

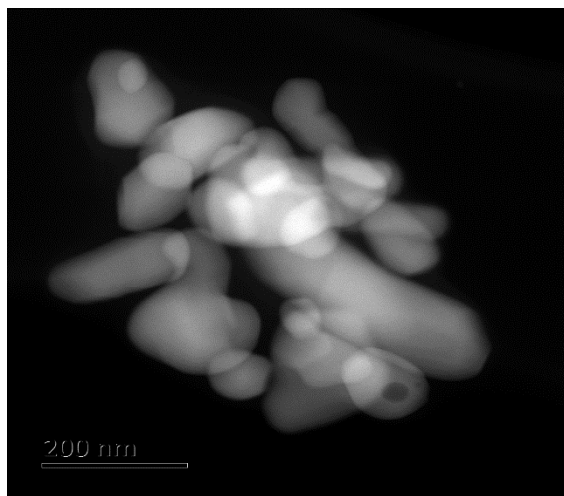
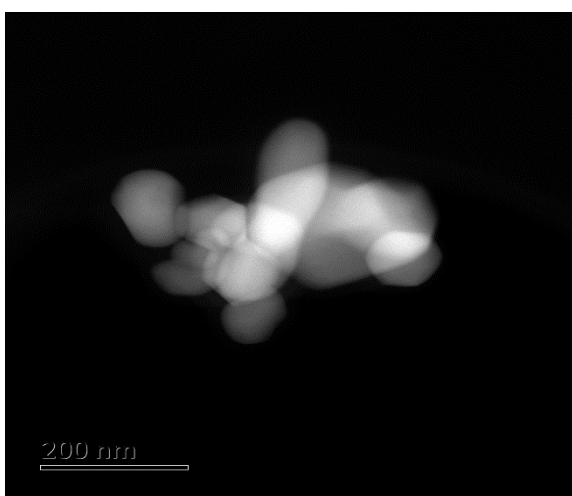
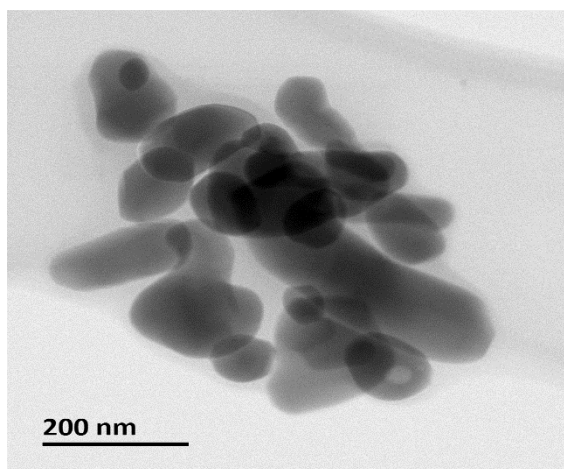
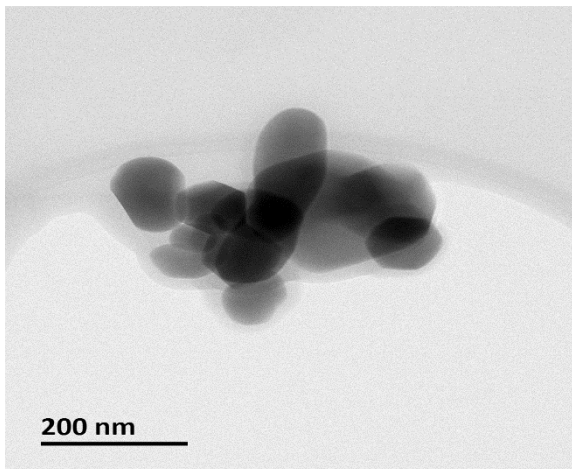
d-Spacings (2 $\theta$ ) - Zn Fe2 O4 - 00-022-1012 (Stick, Fixed Silt Intensity) - Cu K $\alpha$ (Avg) 1.54184 Å

2 $\theta$ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2 $\theta$ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
18.20514	4.873000	7	1	1	1		81.41786	1.182000	1	5	5	1	
29.94450	2.984000	35	2	2	0		86.22605	1.128000	5	6	4	2	
35.29425	2.543000	100	3	1	1		89.09078	1.099000	11	5	5	3	
36.89911	2.436000	6	2	2	2		93.86037	1.055300	4	8	0	0	
42.88141	2.109000	17	4	0	0		101.58683	0.994900	2	6	6	0	
46.90603	1.937000	<1	3	3	1		104.54511	0.974700	6	7	5	1	
53.15789	1.723000	12	4	2	2		105.51401	0.968400	2	6	6	2	
56.68021	1.624000	30	5	1	1		109.51936	0.943900	2	8	4	0	
62.26902	1.491000	35	4	4	0		117.89010	0.899900	1	6	6	4	
65.39972	1.427000	1	5	3	1		121.21848	0.884800	5	9	3	1	
70.55747	1.334800	4	6	2	0		126.95368	0.861600	8	8	4	4	
73.58408	1.287200	9	5	3	3		137.30831	0.827700	4	10	2	0	
74.60477	1.272100	4	6	2	2		141.77262	0.815900	6	9	5	1	
78.50387	1.218400	2	4	4	4		143.30873	0.812200	2	10	2	2	

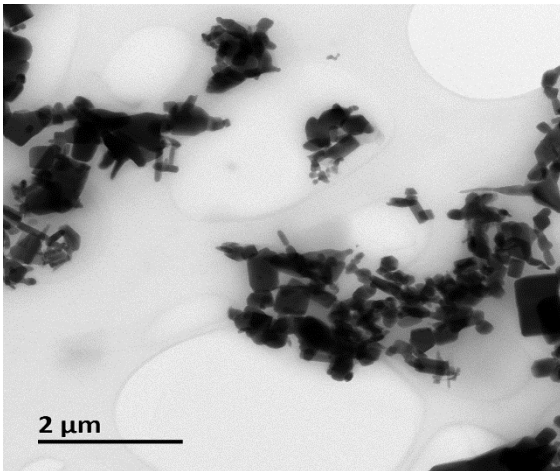
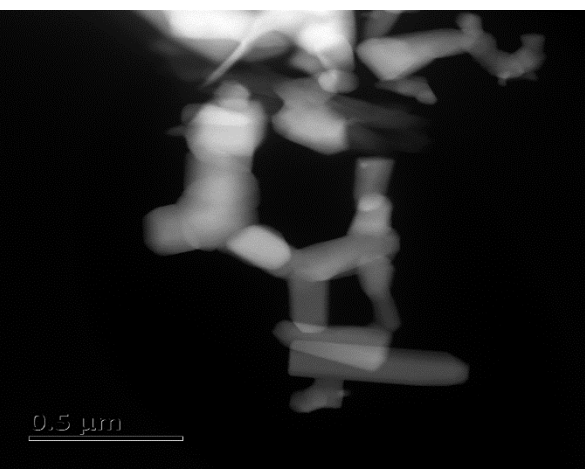
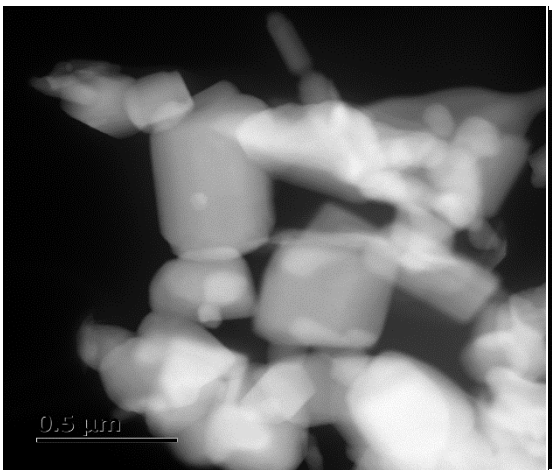
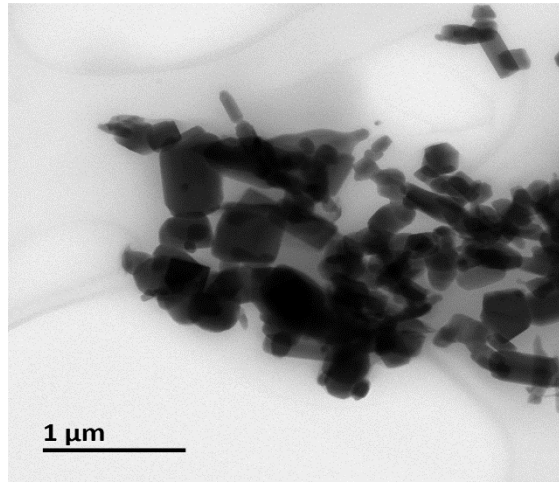
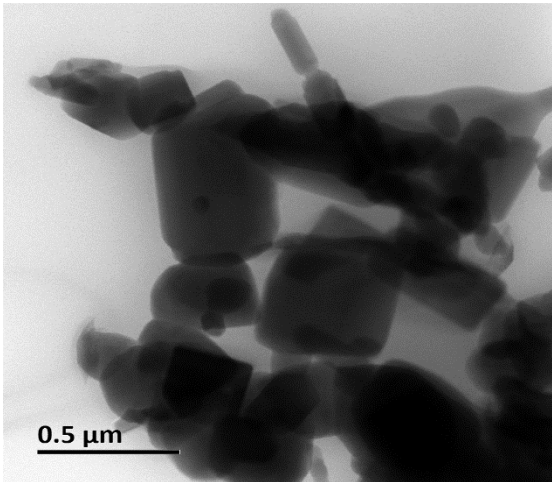


### C: Micrografías

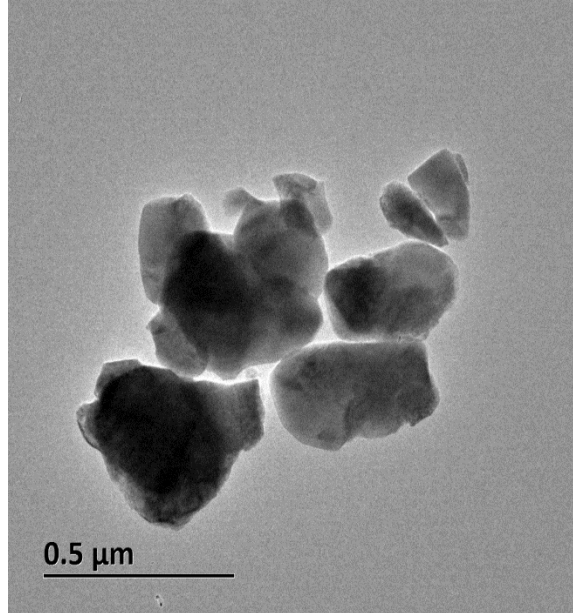
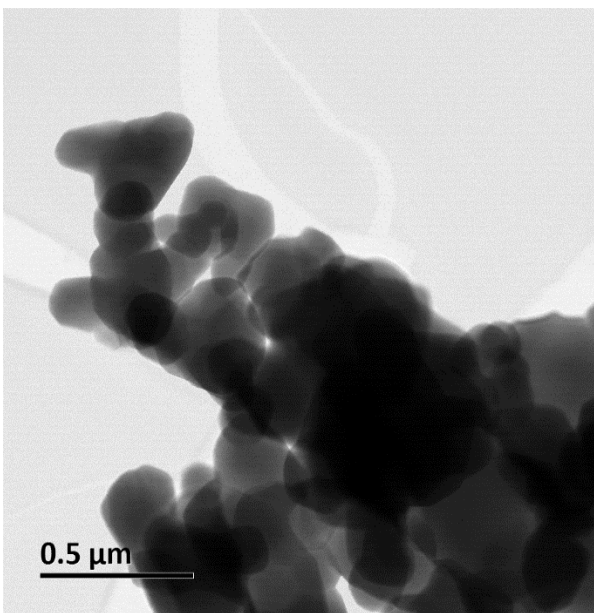
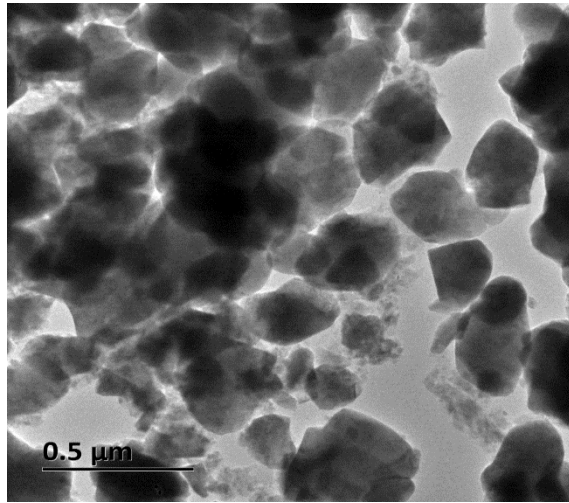
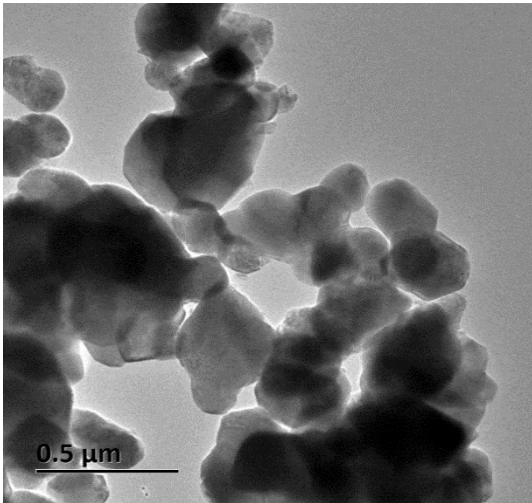
- $Fe_2O_3$

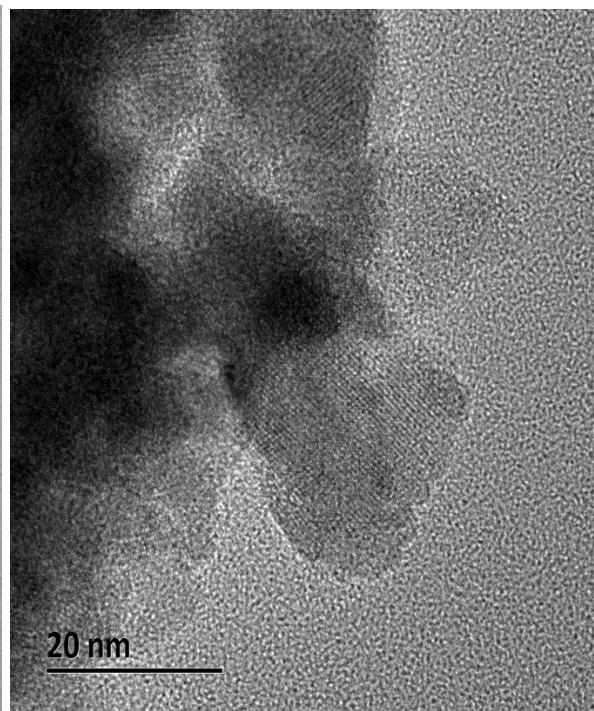
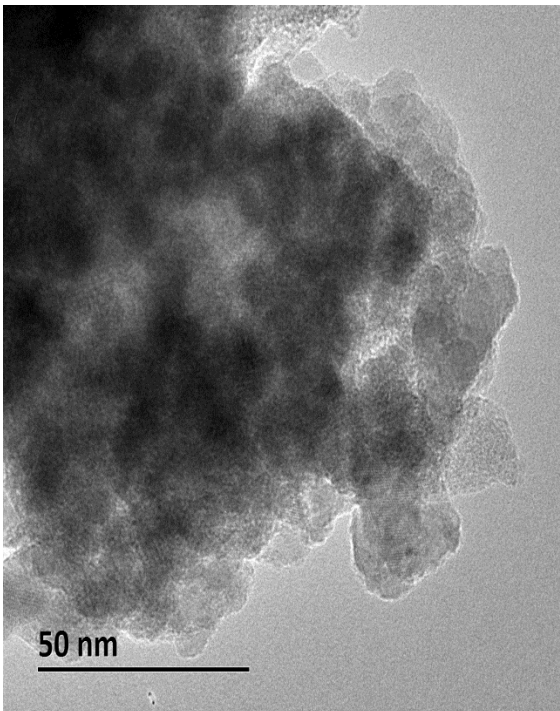
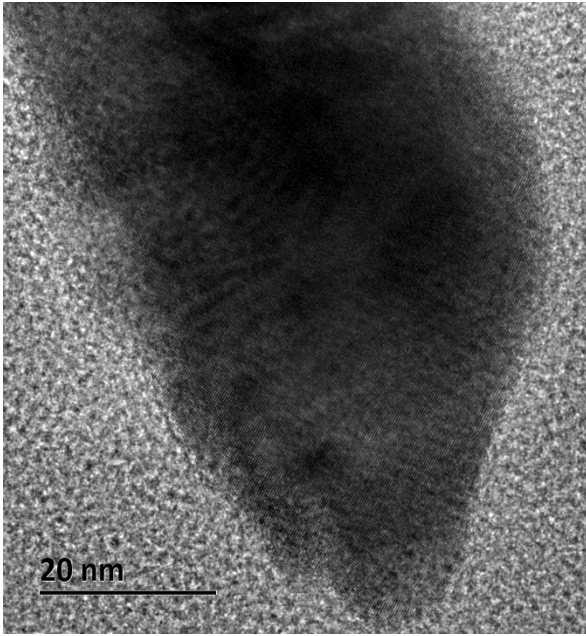


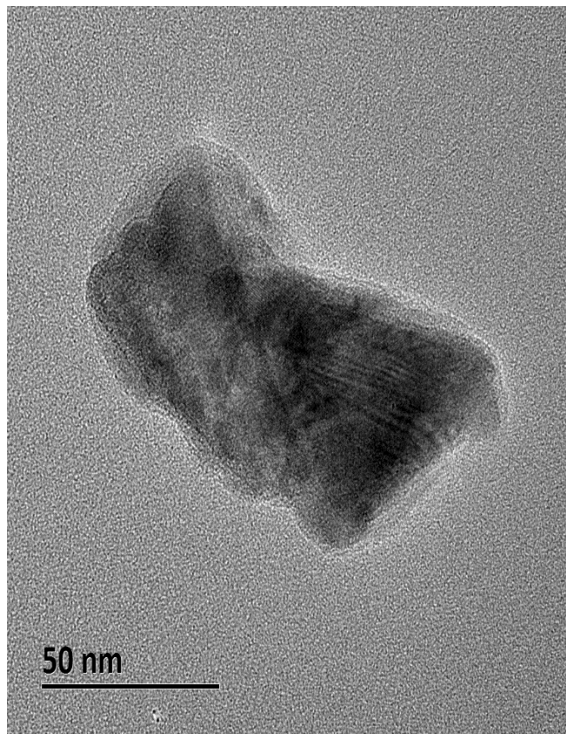
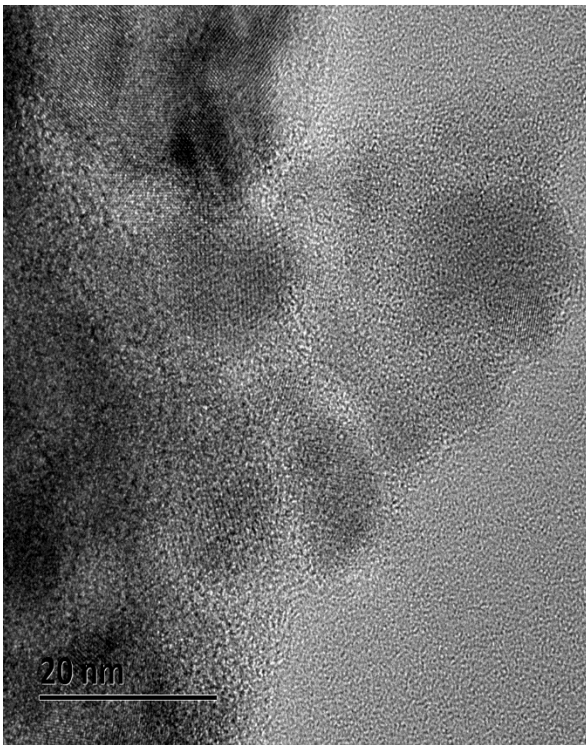
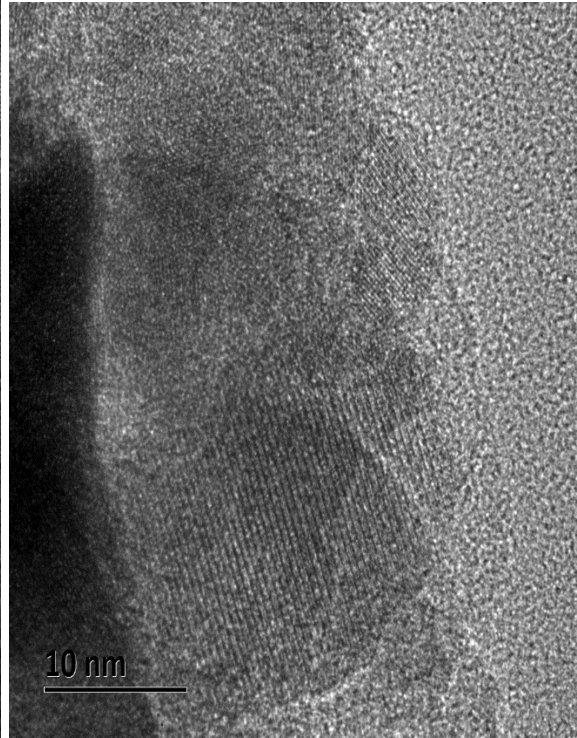
- $ZnO$

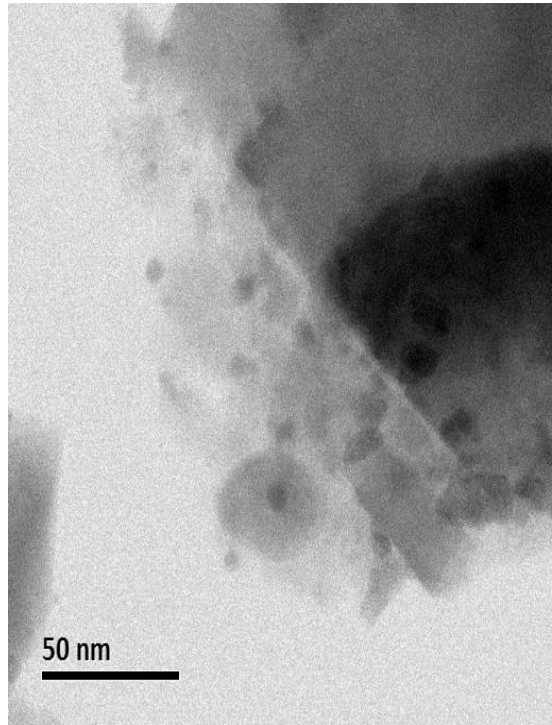
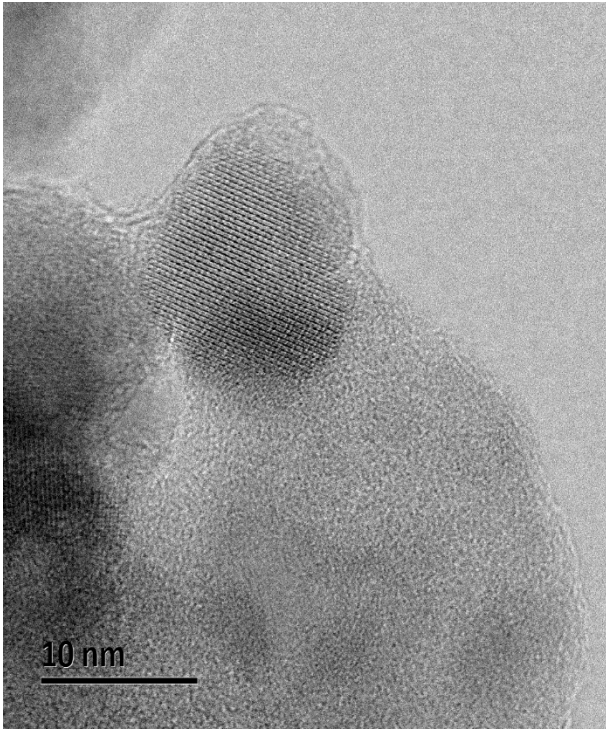


• **ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**









- Muestra de disolución de Cr(VI) con 10 mg de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$

