



**Adsorción de Cromo (III) mediante nanopartículas de hierro recubiertas con Titania
en aguas simuladas del sector curtiembre**

Sergio Andres Hernandez Peña

Código: 11821715762

Universidad Antonio Nariño

Programa de Bioquímica

Facultad de Ciencias

Bogotá, Colombia

2022

**Adsorción de Cromo (III) mediante nanopartículas de hierro recubiertas con Titania
en aguas simuladas del sector curtiembre**

Sergio Andres Hernandez Peña

Proyecto de grado presentado como requisito parcial para optar al título de:

Bioquímica

Director (a):

Dr. Sci. Q. Javier Rincón

Línea de Investigación:

Desarrollo de Nuevos Materiales

Grupo de Investigación:

Grupo de Investigación Fundamental y Aplicada en Materiales

GIFAM – COL 0014369

Universidad Antonio Nariño

Programa de Bioquímica

Facultad de Ciencias

Bogotá, Colombia

2022

NOTA DE ACEPTACIÓN

El trabajo de grado titulado Adsorción de Cromo (III) mediante nanopartículas de hierro recubiertas con Titania en aguas simuladas del sector curtiembre,

Cumple con los requisitos para optar

Al título de Bioquímico.



Firma del Tutor

Firma Jurado

Firma Jurado

Bogotá, 02 de Diciembre de 2022.

Contenido

Pág.

Resumen.....	9
Abstract.....	10
Introducción	11
1. Matertiales y metodos	17
1.1. Materiales	17
1.2. Metodología	17
1.2.1. <i>Síntesis de nanocompuesto de Fe₃O₄@TiO₂</i>	17
1.2.2. <i>Eficiencia de remoción</i>	178
1.2.2.1. <i>Ensayo de remoción de Cr (III)</i>	179
1.2.3. <i>Caracterización fisicoquímica del nanocompuesto producido</i>	17
2. Resultados y Discusión	217
2.1. <i>Caracterización del nanocompuesto de Fe₃O₄@TiO₂</i>	217
2.1.1. <i>Característica morfológica</i>	217
2.1.2. <i>Caracterización química</i>	22
2.2. <i>Eficiencia de remoción</i>	23
2.2.1. <i>Efecto de la dosificación de las nanopartículas</i>	23
2.3. <i>Cinética de adsorción</i>	28
Conclusiones	30
Referencias Bibliográficas.....	31

Lista de Figuras

	Pág.
<i>Figura 1:</i> Curva de calibración de Cr (III).....	19
<i>Figura 2</i> Montaje de los ensayos de remoción de Cr (III) irradiado con UVA.	20
<i>Figura 3:</i> SEM. A) Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ . B) Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ @Cr	22
<i>Figura 4:</i> Distribución de tamaño para A) Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ . B) Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ @Cr..	22
<i>Figura 5:</i> FTIR. Bandas características de Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ y Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ @Cr..	24
<i>Figura 6:</i> Porcentajes de remoción a los diferentes tiempos y diferentes condiciones. Luz ultravioleta (UV), nanocompuesto (NC).....	25
<i>Figura 7:</i> Comparación irradiando con diferente luz UV a 30 mg del nanocompuesto. A) Con luz UVA. B) Con luz UVC.....	27
<i>Figura 8:</i> Cinética de remoción del Cr irradiado con luz UVC y UVA.	28

Lista de tablas

	Pág.
<i>Tabla 1:</i> Composición química de $Fe_3O_4@TiO_2$ y $Fe_3O_4@TiO_2@Cr$	23
<i>Tabla 2:</i> Composición química de $Fe_3O_4@TiO_2$ y $Fe_3O_4@TiO_2@Cr$	26
<i>Tabla 3:</i> Composición química de $Fe_3O_4@TiO_2$ y $Fe_3O_4@TiO_2@Cr$	29
<i>Tabla 4:</i> Composición química de $Fe_3O_4@TiO_2$ y $Fe_3O_4@TiO_2@Cr$	30

Abreviaturas

Abreviatura Término

Cr	Cromo
----	-------

Abreviatura Término

Cr ₂ (SO ₄) ₃	Sulfato de cromo
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
Fe ₃ O ₄	Óxido de hierro
FeCl ₂ ·4H ₂ O	Cloruro de hierro (II) tetrahidratado
FeCl ₃ ·6H ₂ O	Cloruro de hierro (III) hexahidratado
FTIR	fourier transform infrared spectroscopy
NaOH	Hidróxido de sodio
SEM	Scanning Electron Microscopy
TiO ₂	Dióxido de titanio
TTIP	Isopropóxido de titanio
UV	Ultravioleta

Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Antonio Nariño por el soporte económico brindado para el desarrollo de la presente propuesta a través de los proyectos 2019227 y 2022205. De igual forma agradezco a mi tutor Javier Rincón, por todos los consejos que me dio a lo largo del desarrollo del proyecto, así como al profesor Daniel Llamosa y al semillero NanoMat. Finalmente agradecerles a mis compañeros que me apoyaron durante el proceso de formación. Esta publicación refleja únicamente las opiniones de los autores, y la Universidad Antonio Nariño no se hace responsable del uso que pueda hacerse de la información contenida en ella.

Resumen

En Colombia en 2015 se produjeron 406.078 toneladas de residuos peligrosos, de los cuales alrededor del 28% fueron desechados sin tratar. En este sentido, el sector de curtiembres emplea sales de cromo para estabilizar las fibras de colágeno, añadiendo cromo al efluente del proceso. El cromo es un metal pesado, que debido a su bioacumulación y persistencia en el agua genera problemas ambientales y de salud. Por esta razón, se desarrolló un nanocompuesto con toxicidad reducida y bajo costo, con un núcleo de óxido de hierro recubierto con óxido de titanio para eliminar el cromo de los efluentes. Las nanopartículas de hierro se sintetizaron a través de una vía directa de coprecipitación asistida por ultrasonidos y luego se recubrieron con isopropóxido de titanio como precursor de la Titania. El nanocompuesto se caracterizó a través de SEM, EDX y FTIR. Su potencial aplicación como agente adsorbente fotocatalítico se evaluó en agua simulada en el laboratorio mediante espectroscopia UV-VIS.

Palabras clave: remediación, metales pesados, fotocatalisis, cromo, nanoparticulas, oxido de hierro.

Abstract

In Colombia in 2015, 406,078 tons of hazardous waste were produced, of which about 28% were discarded untreated. In this sense, the tannery sector uses chromium salts to stabilize the collagen fibers, adding chromium to the process effluent. Chromium is a heavy metal, which due to its bioaccumulation and persistence in water generates environmental and health problems. For this reason, a nanocomposite with reduced toxicity and low cost, with an iron oxide core coated with titanium oxide was developed to remove chromium from effluents. The iron nanoparticles were synthesized via a direct ultrasonically assisted coprecipitation pathway and then coated with titanium isopropoxide as a precursor to Titania. The nanocomposite was characterized through SEM, EDX and FTIR. Its potential application as a photocatalytic adsorbent agent was evaluated in simulated water in the laboratory by UV-VIS spectroscopy.

Keywords: remediation, heavy metals, photocatalysis, chromium, nanoparticles, iron oxide.

Introducción

Actualmente más del 50 % de la humanidad vive a menos de 3 km de una fuente de agua (Kummu et al., 2011) donde es vulnerable a la contaminación antropomórfica que puede alterar la calidad del agua (Américo-Pinheiro et al., 2021), al mismo tiempo la creciente actividad humana representa una amenaza para el ambiente debido a la descarga de contaminantes tanto orgánicos como inorgánicos en el agua, por ejemplo, residuos de industrias relacionadas con metales pesados, fertilizantes o el empleo de pesticidas en la agricultura, los cuales presentan efectos tóxicos en los seres humanos y el ambiente (Bhateria & Singh, 2019; Dey et al., 2021). Los vertimientos constantes de metales pesados como el cromo (Cr) en los cuerpos de agua son un problema ambiental y de sanidad, ya que son contaminantes no biodegradables que se bioacumulan fácilmente en seres vivos (Bhateria & Singh, 2019).

En Colombia en el año 2015 se produjeron 406.078 ton de residuos peligrosos, de los cuales cerca del 28% fueron desechados sin un debido tratamiento que disminuyera su toxicidad (IDEAM, n.d.). El sector curtiembre es una actividad que comenzó a desarrollarse alrededor de los años 50, y donde más del 50 % de las empresas dedicadas al curtido del cuero están ubicadas en la ciudad de Bogotá, en zonas aledañas al río Tunjuelito según un informe proporcionado en el año 2013 por la corporación autónoma regional (CAR). El curtido de cuero es el proceso por el cual se estabilizan las fibras de colágeno para transformar las pieles en cuero, que se obtienen como subproductos de las industrias cárnicas, permitiendo que estas pieles no terminen en botaderos o rellenos sanitarios (Montenegro et al., 2019). Infortunadamente el sector curtiembre produce agentes

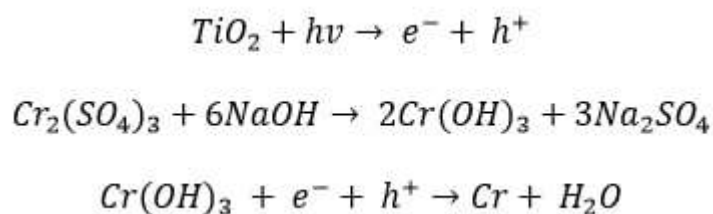
contaminantes del ambiente, entre los que se encuentran sólidos suspendidos o iones metálicos como el cromo (Cr), entre otros. Este proceso se caracteriza por el uso excesivo de agua, donde se emplean aproximadamente 100 m³ de agua por cada tonelada de cuero curtido, generando 696 kg de residuos totales, de los cuales el 21% corresponden a contaminantes que contienen cromo. Debido a la generación de estos contaminantes recalcitrantes se causa un daño a los cuerpos de agua, afectando la vida acuática (Hernandez et al., 2018; Montenegro et al., 2019; Secretaría Distrital de Ambiente, 2012).

El Cr, como varios metales pesados, tiene carácter de oligoelemento esencial, hasta llegar a ser un elemento altamente tóxico para los seres vivos, ya que puede causar genotoxicidad y carcinogénesis (DesMarias & Costa, 2019), por esta razón, el Cr presenta una preocupación ambiental debido a que tiene amplias aplicaciones industriales como en la industria del curtido de cuero. Generalmente, el Cr es estable como, Cr (III) y Cr (VI). Siendo éste último 1000 veces más tóxico que el Cr (III), pues es de fácil absorción por los tejidos celulares, con una alta afinidad para penetrar las membranas biológicas, por lo que tiene carácter mutagénico y carcinógeno (Hiller & Leggett, 2020), sin dejar de lado su alta movilidad en el ambiente y cancerígeno para los organismos. La ingestión accidental de cromo causa malestar estomacal, ulceraciones, daños renal y hepático, e incluso puede causar la muerte (Khaligh et al., 2018; Li et al., 2021; Shukla et al., 2022; Singh et al., 2018). Tradicionalmente se remueve el Cr (VI) mediante la acidificación de aguas residuales agregando agentes reductores con el fin de reducir el Cr (VI) a Cr (III) y posteriormente se alcaliniza el agua para que este se precipite como parte de los lodos.

Sin embargo, esta tecnología implica riesgos ambientales, además de ser costosa en términos económicos y técnicos, con una complejidad inherente a la disposición de los lodos (Hoang et al., 2020; López-Téllez et al., 2011). Dentro de los métodos que se emplean para la eliminación de cromo del ambiente tenemos: filtración por membrana (Aroua et al., 2007), floculación (Alyüz & Veli, 2009), precipitación (Sommella et al., 2015) e intercambio iónico (Alyüz & Veli, 2009; Khalaf et al., 2019). El desarrollo de nuevas tecnologías que permitan eliminar las especies de cromo de los efluentes industriales es un tópico de investigación de gran relevancia. Entre estas, la técnica de adsorción a través de nanopartículas representa una tecnología prometedora, ya que ofrece [versatilidad](#) en el diseño, reversibilidad y la posibilidad de tratar cuerpos de agua contaminadas, produciendo efluentes con características fisicoquímicas adecuadas para su reutilización (Rajendran et al., 2022; Rosales et al., 2021; Singh et al., 2018). A pesar de reconocer el impacto ambiental y a la salud que puede representar el cromo, la legislación ambiental en Colombia carece de asistencia y observación en la aplicación de leyes ambientales, por tal motivo, su concentración puede llegar a sobrepasar los niveles permitidos (Montenegro et al., 2019) por el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. En su resolución 631 de 2015 los valores máximos permisibles de cromo para los vertimientos no domésticos es de 0,5 mg/L (Ministerio de ambiente, 2015), y el Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial de Colombia, según el decreto 1076 de 2015 indica que la concentración máxima permitida de cromo presente en agua para consumo humano y domestico es de 0,05 mg/L, para uso agrícola es de 0,1 mg/L, para uso pecuario es de 1 mg/L, para la preservación de la fauna y flora es de 0,01 mg/L (Departamento administrativo de la Función Pública, 2015); lo cual sugiere no sólo un riesgo ambiental, considerando que en muchas regiones del país

el agua no es tratada y aun así es usada en el sector agropecuario, suponiendo un alto riesgo para la salud humana (García-Perez et al., 2020; Gualdrón Durán, 2018), generando una alerta a la salud pública ya que esta agua es empleada en cultivos como cereales, granos y legumbres, capturando y bioacumulando metales pesados presentes en las aguas no tratadas o parcialmente tratadas como ha sido ampliamente demostrado a nivel mundial (Xiang et al., 2021; Xie et al., 2022).

En las últimas décadas, gracias al progreso de la nanotecnología ha surgido un gran interés en las aplicaciones de los nanomateriales en el ámbito ambiental. Los nanomateriales ofrecen diferentes ventajas que les han permitido ser una alternativa prometedora para la remoción de contaminantes e iones metálicos en agua. Al poseer un área de superficie específica extremadamente alta en función de su volumen, y una gran variedad de composiciones químicas superficiales en comparación con otros materiales, las nanopartículas han servido para potenciar tecnologías de remediación ya existentes, donde resaltan principalmente nanomateriales con base en hierro y con propiedades fotocatalíticas (Khaligh et al., 2018; Rajendran et al., 2022). Los nanocompuestos con base en hierro han surgido como un tratamiento para la remediación de iones metálicos presentes en aguas residuales, debido a que posee una alta reactividad, un tamaño reducido, susceptibilidad magnética y alta área superficial (Bhateria & Singh, 2019; Lin et al., 2017; Puthukkara P et al., 2021). Al combinar las propiedades magnéticas del óxido de hierro con la Titania, se obtiene una alta capacidad de adsorción que permite la remoción de metales pesados, así como propiedades fotocatalíticas con la capacidad de reducir especies metálicas Ecuación 1; que, como en el caso del cromo, puede ser reducido de la especie hexavalente, más tóxica que el cromo trivalente (Anucha et al., 2022; Rajendran et al., 2022; Singh et al., 2018).



Ecuación 1 Fotoreducción

Se han utilizado nanopartículas de hierro recubiertas con sílice y con Titania para la eliminación de Cr (VI) obteniendo un tamaño superior a los 250 nm de diámetro (Khalaf et al., 2019), de igual forma para la eliminación de metales pesados como Hg (II), Cd (II) y Ni (II), en aguas residuales del sector médico o de la industria electrónica que mostraron una eliminación superior al 92% de los iones metálicos (Sobhanardakani & Zandipak, 2017), también se ha reportado que este nanocompuesto tiene la capacidad de eliminar *Escherichia coli* del agua, mostrando que causa un daño significativo a la membrana de la bacteria (Esfandiari et al., 2020), y una eliminación aproximadamente de 84 % de paraquat (Pourzad et al., 2020). Aunque se han empleado otros materiales nanoestructurados para la remoción de metales pesados en aguas, como hierro cerovalente (nZVI) (Wang et al., 2022), óxido de magnesio (Rayaroth et al., 2022), poliglicerilmetacrilatotrietilentetraminaditiocarbamato de sodio (Rayaroth et al., 2022), tiamina (Tran-Nguyen et al., 2022), ácido húmico (Xue et al., 2021), proantocianidinas (Shi et al., 2020), quitosano y bentonita (Feng et al., 2019) hay varias dificultades al incorporar de forma directa las nanopartículas al agua, haciendo que éstos terminen causando una contaminación secundaria al dificultarse su separación (Hou et al., 2022).

Por todo esto, desarrollar nuevos materiales que sirvan de alternativa para adelantar los tratamientos de cuerpos de agua contaminados con metales pesados como el Cr (III), que

tengan una mayor eficiencia de remoción y faciliten su posterior separación efluentes de las curtiembres, con la facilidad de ser implementados por mipymes, es sumamente significativo y relevante la industria local. En el presente ejercicio de investigación, se produce un nanocompuesto con núcleo de óxido de hierro recubierto con Titania, como alternativa prometedora para la remediación ambiental de metales pesados, empleando como modelo Cr (III). Para la síntesis del mismo se empleó una ruta sintética de coprecipitación directa de sales de hierro, asistiendo el proceso por ultrasonidos, funcionalizado éste último con Titania, de modo que se incremente la capacidad de adsorción del material y, en combinación con el hierro se logre disminuir la diferencia entre la banda de valencia y la de conducción del dióxido de titanio de modo que los procesos de fotoreducción propios de la Titania puedan ser iniciados con una radiación menos energética, esto es UVA. Dicha capacidad se validó empleando Cr(III) como metal modelo con una carga de 800 ppm en agua Tipo I, dada la coloración inherente a sus disoluciones acuosas, para así poder hacer seguimiento a la concentración del analito, a valores de pH en los que la especie predominante es Cr(III) a través de espectrofotometría UV-VIS.

1. Materiales y métodos

1.1 Materiales

Se empleó cloruro de hierro (II) tetrahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y cloruro de hierro (III) hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de la empresa Sigma – Aldrich (CAS N° 13478-10-9 y 10025-77-1 respectivamente) como precursores para la síntesis del Fe_3O_4 , hidróxido de sodio (NaOH) Merck (CAS N° 1310-73-2), isopropóxido de titanio (TTIP) Aldrich (CAS N° 546-68-9), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) Merck (CAS N° 64-17-5), así como agua tipo I como disolventes, y sulfato de cromo (III) ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$) empleado en el sector curtiembre para producir el agua simulada. Los equipos que se emplearon fueron un homogeneizador ultrasónico, UP400St de 45 kHz de frecuencia, así como un espectrofotómetro Merck, Spectroquant® Prove 600, para hacer seguimiento a la remoción del Cr (III) presente en agua simulada.

1.2. Metodología

1.2.1. Síntesis de nanocompuesto de $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2$

El núcleo del nanocompuesto de Fe_3O_4 se sintetizó a través del método de coprecipitación en medio alcalino, mezclando en el medio de reacción $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en una relación molar 2:1 en medio acuoso (según como se reporta en Pourzad et al., 2020). La reacción se adelantó en un reactor de fondo redondo de tres bocas, asistida por

ultrasonidos directos empleando una sonda de titanio de 22 mm de diámetro, a una frecuencia de 45 kHz, con una amplitud de 60 μm , el NaOH 0,8 M se agregó gota a gota. La velocidad del goteo fue controlada mediante una bomba peristáltica, irradiando el medio de reacción con ultrasonidos directos durante 15 minutos; Posteriormente se adelantaron dos lavados con agua (Esfandiari et al., 2020; Smolkova et al., 2015) y se secó a 80 °C durante 24 horas. Posteriormente se moltureo el sólido obtenido y se masaron 70,0 mg de las nanopartículas de hierro para resuspender las mismas en 40,0 ml de etanol en el reactor; Para generar el recubrimiento con Titania se adicionaron 5,0 ml de TTIP y NaOH 0,1 M (Esfandiari et al., 2020; Pourzad et al., 2020; Sobhanardakani & Zandipak, 2017), este proceso tuvo una duración de 12 min en los que, bajo las condiciones de reacción se suministró una energía de 54,720 J/ml a la mezcla de reacción para finalmente llevarlo a secado en la estufa a 80 °C durante 24 horas.

1.2.2. Eficiencia de remoción

La eficiencia en la remoción del Cr (III) presente en el agua simulada se siguió a través de espectrofotometría UV-VIS. El medio de reacción era muestreado cada 10 min (Tamaño de la alícuota de 3,0 mL), a temperatura ambiente y se leyó en el espectrofotómetro UV-VIS, interpolando la absorción con la curva de calibración que se realizó a partir de una disolución de 800 ppm de Cr (III), con diluciones sucesivas 1:2 hasta llegar a una concentración final de 25 ppm. Se realizó un barrido espectral determinando el valor de mayor absorbancia a 589 nm (Dasque et al., 2021). Los ensayos fotocatalíticos fueron evaluados en un lugar oscuro y con irradiación de luz ultravioleta UVC y UVA con una longitud de onda de 256 nm y 385 – 405 nm respectivamente. El coeficiente de correlación lineal cuadrado correspondiente (r^2) de 0,9994, haciendo pasar la misma por el origen, se

puede ver en la *Figura 1* y se graficó $(C_{Cr_t}/C_{Cr_0}) \times 100$ en función del tiempo en minutos (t (min)) para así determinar el porcentaje de Cr (III) removido del agua simulada luego de ser sometida al tratamiento.

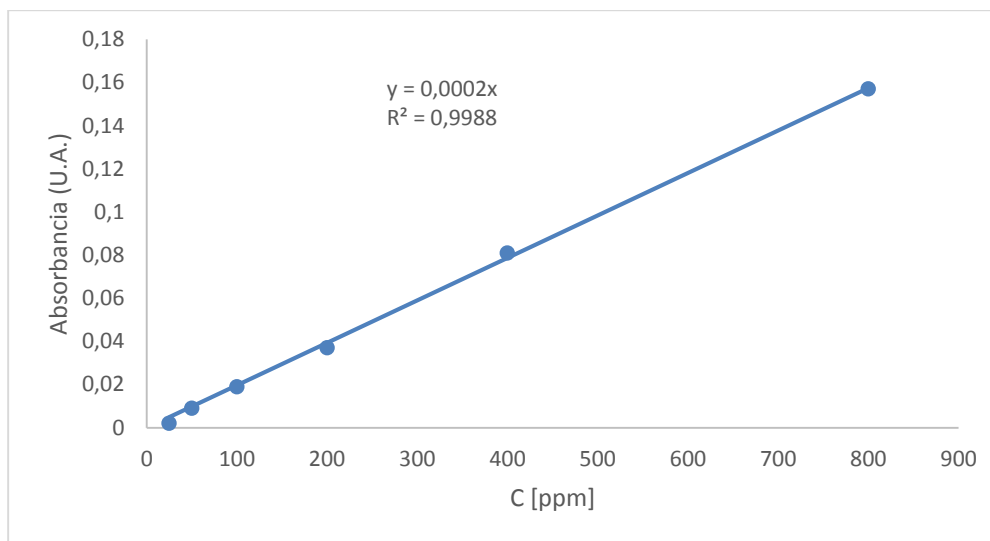


Figura 1. Curva de calibración de Cr (III)

1.2.2.1. Ensayo de remoción de Cr (III)

La actividad fotocatalítica fue evaluada con agua simulada y su seguimiento se adelantó a través de UV-VIS, al incluir las nanopartículas en la matriz acuosa, manteniendo el sistema debidamente homogeneizado empleando para ello un dispersor Heildoph a 400 rpm, e irradiado con las dos fuentes de UV disponibles en el laboratorio UVC y UVA. Como control, se adelantó un proceso similar pero sin la adición del nanocompuesto sintetizado, esto es, sólo irradiándolo con UVC y UVA para así establecer el efecto que la radiación UV tendría sobre el analito, así como para determinar la remoción a causa de procesos de fisisorción, al colocar en un ensayo control separado, el agua simulada en contacto con el nanocompuesto sin irradiar con UV el sistema. El montaje empleado se presenta en la *Figura 2*. El seguimiento del analito fue conducido por medio de espectrofotometría UV-VIS.

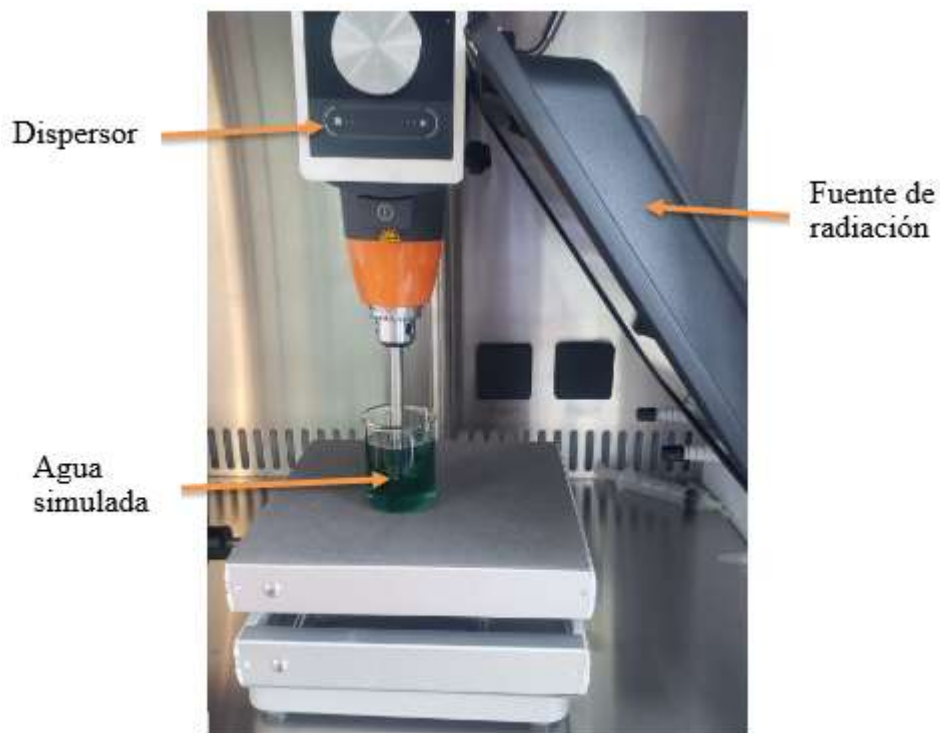


Figura 2. Montaje de los ensayos de remoción de Cr (III) irradiado con UVA.

1.2.3. Caracterización fisicoquímica del nanocompuesto producido.

La caracterización de las nanopartículas se realizó sobre las nanopartículas de óxido hierro recubiertas con Titania y del nanocompuesto luego de adsorber el cromo. Se caracterizó la morfología de las nanopartículas mediante un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM - por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscopy) FE-MEB LYRA3 TESCAN operando a 30 kV. La muestra de SEM se preparó al suspender la misma en agua tipo I y depositando una gota de la misma sobre un soporte de carbono (Lacey carbon). Estos equipos tienen integrado un sistema de microanálisis por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X, (EDS – por sus siglas en inglés Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), el cual permitió hacer la identificación semi - cuantitativa de los elementos químicos presentes en las muestras, así como la abundancia relativa de cada uno de ellos en las muestras empleando un análisis de área. Para determinar la tipología de enlaces presentes

en el nanocompuesto antes y después del tratamiento, y así aproximarnos a la composición del nanocompuesto, se empleó espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), mismos que fueron registrados en un espectrómetro Bruker – Alpha a una resolución de 4 cm^{-1} . Los espectros FTIR se midieron entre $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$.

2. Resultados y discusión

2.1. Caracterización del nanocompuesto de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$

Se presenta la caracterización morfológica, estructural y composición química del nanocompuesto $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$, como también se muestran las micrografías correspondientes al nanocompuesto $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2@\text{Cr}$.

2.1.1. Característica morfológica

La morfología y tamaño de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2@\text{Cr}$ se determinó por medio de SEM *Figura 3*, se muestra las micrografías del nanocompuesto $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ (figura 3A) y $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2@\text{Cr}$ (figura 3B). A través de esta micrografía se revela la morfología esferoidal que tienen las partículas, las cuales fueron analizadas mediante el programa Fiji, en el que se determinó la distribución de tamaño al examinar 100 partículas / granos en cada micrografía. Los valores fueron ajustado a través de la Log Normal nominal, obteniendo un tamaño medio de $37,65 \pm 10,91\text{ nm}$ para $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ y $50,60 \pm 12,05\text{ nm}$ para el $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2@\text{Cr}$, *Figura 4*. El error en la determinación es grande a causa de la formación de aglomerados, que dificultaron el proceso. El aumento en el tamaño es debido a la adsorción del Cr, que forma un nuevo recubrimiento a las nanopartículas, este recubrimiento tiene un grosor de $12,95\text{ nm}$ aproximadamente. En las micrografías no es posible diferenciar qué granos corresponden a un determinado elemento de nanocompuesto, dada la cercanía de números atómicos que el Fe, Ti y Cr poseen.

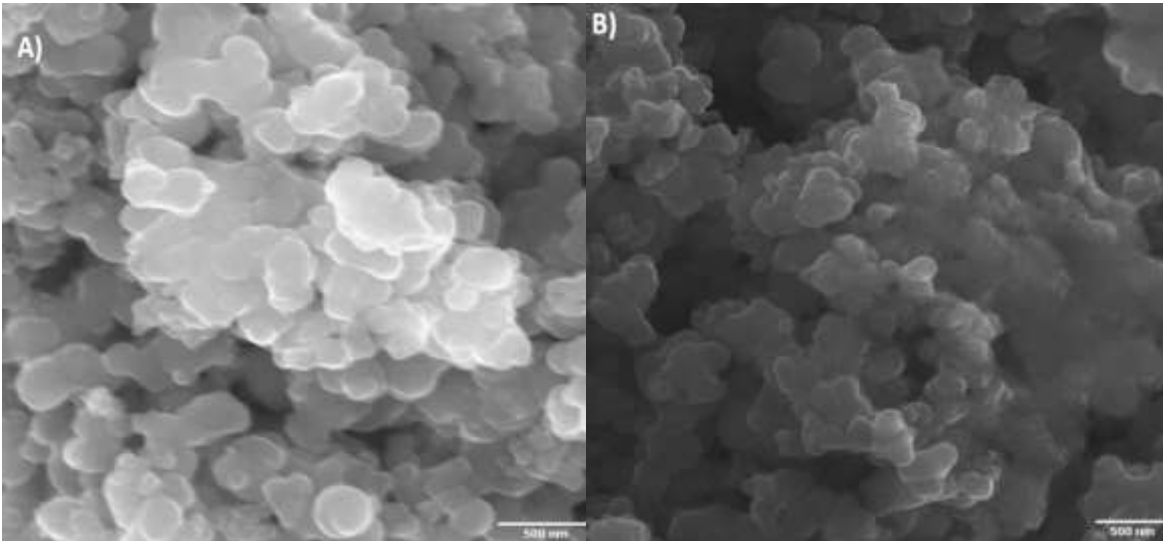


Figura 3. SEM. A) $Fe_3O_4@TiO_2$. B) $Fe_3O_4@TiO_2@Cr$

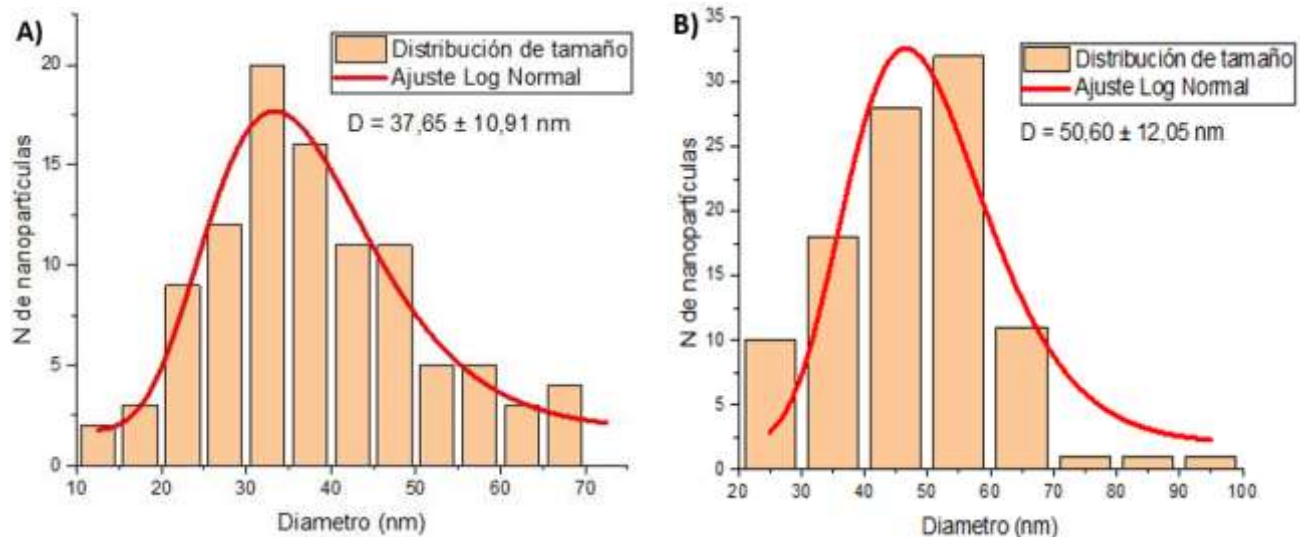


Figura 4. Distribución de tamaño para A) $Fe_3O_4@TiO_2$. B) $Fe_3O_4@TiO_2@Cr$

2.1.2. caracterización química

Se observan los análisis de EDX, exhibiendo los elementos que componen las nanopartículas (Oxígeno, Titania, Hierro y Cromo). El análisis elemental semicuantitativo de $Fe_3O_4@TiO_2$ muestra un mayor contenido de titania en (a.t) % 35,00 y hierro 12,90 % **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, confirmando la presencia de hierro y titania en las

nanopartículas. El análisis de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2@\text{Cr}$, muestra también contenido de Cr en (a.t) % 2,82 *Tabla 1*, demostrando la adsorción de Cr (III) sobre el nanocompuesto.

Tabla 1. Composición química de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2@\text{Cr}$.

Elemento	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ (a.t) %	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2@\text{Cr}$ (a.t) %
O	52,09	58,92
Ti	35,00	34,68
Fe	12,90	3,58
Cr	-	2,82

La técnica de FTIR se utilizó para identificar los enlaces presentes en el nanocompuesto $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2@\text{Cr}$ Figura 5. Los espectros de FTIR de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2@\text{Cr}$ se visualiza una banda sobre 490 cm^{-1} es característico de un enlace Fe-O correspondiente a la vibración de estiramiento, lo que confirma el núcleo de óxido de hierro en las muestras, en 1650 y 1300 cm^{-1} corresponden a la vibración de OH – Ti y O – Ti respectivamente, característico a las muestras de titania, la banda ancha en 3260 cm^{-1} característico al grupo OH de titania correspondiente la vibración de estiramiento (Kaveh et al; 2020). Después que el Cr fue adsorbido se observó una banda en 1150 cm^{-1} correspondiente a la vibración de flexión de O – Cr.

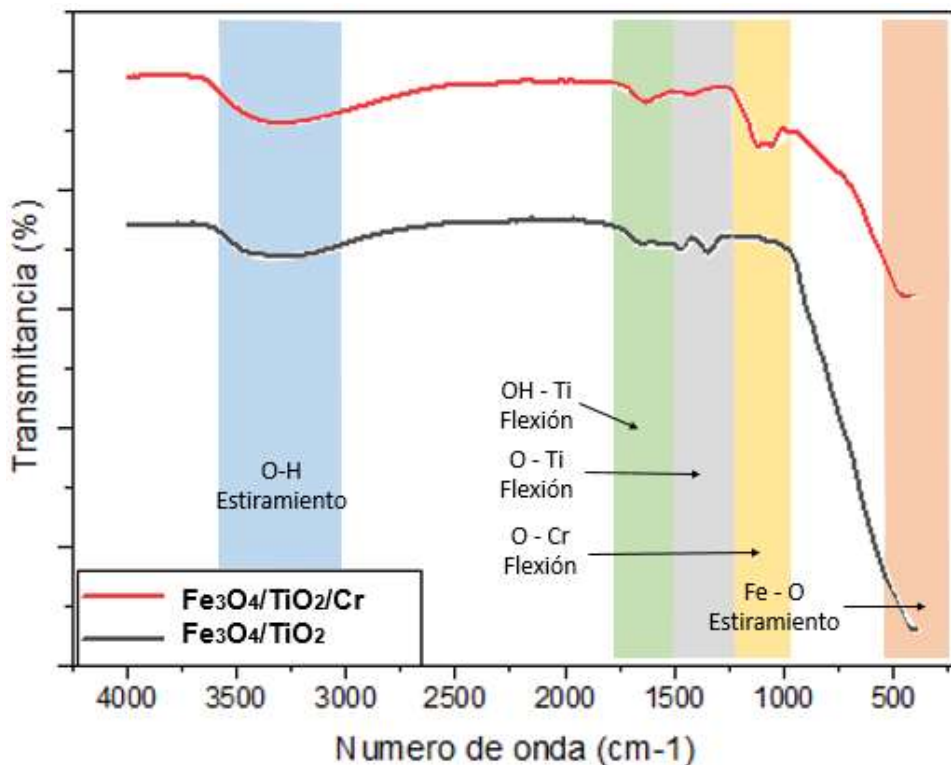


Figura 5. FTIR. Bandas características de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2@\text{Cr}$.

2.2. Eficiencia de remoción

Además de demostrar las características física y química de las nanopartículas, se efectuaron ensayos para determinar la adsorción y propiedades fotocatalíticas de los materiales producidos.

2.2.1. Efecto de la dosificación de las nanopartículas

Se llevaron a cabo ensayos de control sin irradiación ultravioleta, para poder determinar cuál es el porcentaje de adsorción a causa de los materiales producidos, como también ensayos en agua que contiene Cr irradiado con luz ultravioleta, pero sin nanopartículas para observar si la irradiación con luz ultravioleta tenía alguna incidencia sobre el Cr (III), Figura 6. Se pudo determinar que existe una adsorción sobre la superficie del nanocompuesto sin irradiar con luz UV y la irradiación con luz UV no tiene ninguna incidencia en la concentración de Cr (III) sin la presencia del nanocompuesto producido en el agua simulada de laboratorio.

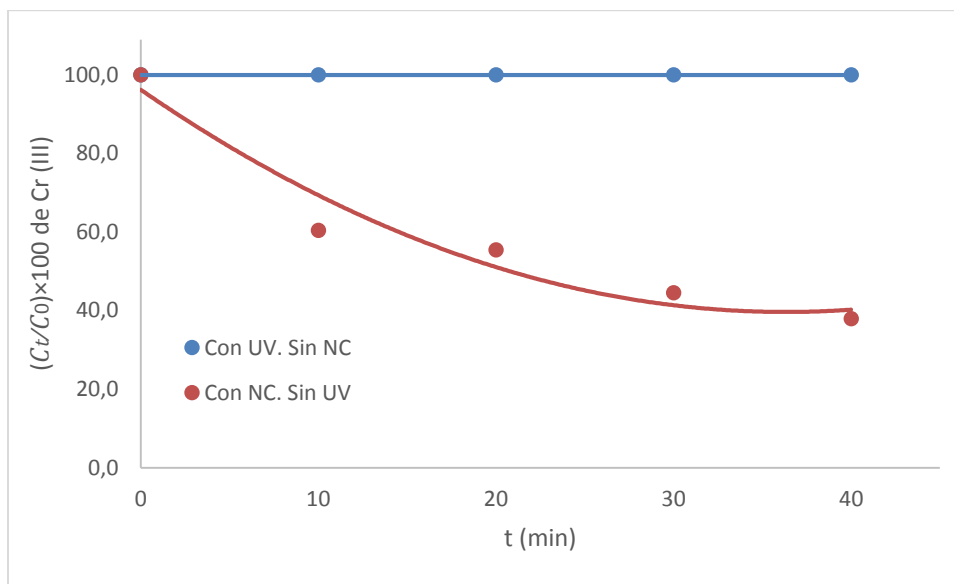


Figura 6. Porcentajes de remoción a los diferentes tiempos y diferentes condiciones. Luz ultravioleta (UV), nanocompuesto (NC).

Se estudió el impacto de la dosificación del nanocompuesto sobre la remoción del Cr (III). Se evaluaron diferentes concentraciones del nanocompuesto (10 mg, 20 mg y 30 mg) (Hamadeen et al., 2022; Rajendran et al., 2022) a una concentración de 800 ppm de Cr (III) a pH ~ 5 e irradiado con luz UVC y UVA. Observando que, a mayor concentración del nanocompuesto, mejora el porcentaje final de remoción de Cr (III), *Tabla 2*, debido a que a medida que se aumenta la cantidad de nanocompuesto se aumenta el área superficial por ende aumentan los sitios activos. Como también se observa una mejoría irradiando con luz UVA en comparación al ensayo irradiado con luz UVC, tal como se evidencia en la

Tabla 2. Porcentajes de remoción de Cr (III) a diferentes concentraciones del nanocompuesto.

Lámpara UVC				Lámpara UVA			
t (min)	$(C_{Cr_t}/C_{Cr_0}) \times 100$			t (min)	$(C_{Cr_t}/C_{Cr_0}) \times 100$		
	10 mg	20 mg	30 mg		10 mg	20 mg	30 mg
0	100,0	100,0	100,0	0	100,0	100,0	100,0
10	95,0	90,0	61,9	10	91,3	86,3	53,8
20	90,0	76,3	43,8	20	83,8	83,8	45,6
30	76,3	67,5	41,3	30	71,3	78,8	44,4
40	65,0	58,8	29,4	40	63,8	70,0	31,9
50	61,3	58,8	23,8	50	56,3	66,3	23,8
60	62,5	52,5	18,8	60	55,0	57,5	18,8
70	61,8	47,5	15,0	70	51,3	56,3	18,1
80	60,6	40,0	14,4	80	51,3	37,5	13,1

Para la cuantificación de remoción del Cr (III) a pH ~ 8 (la remoción tiene una mejora a pH básicos según (Janik et al., 2018; Rajendran et al., 2022), aunque se propendió por un pH cercano al neutro, esto es, levemente básico, alcanzando bajo éstas condiciones un porcentaje de remoción del Cr (III) de 99,4 %, **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..** Se estudió como el pH afecta no solo la carga superficial del nanocompuesto sino también en la remoción del Cr (III). Se efectuó la comparación a una concentración de 30 mg del nanocompuesto cambiando el pH ~ 5 hasta pH ~ 8 y se pudo evidenciar una mejoría en la remoción de Cr (III). Lo que nos indica que el punto isoeléctrico de las nanopartículas se encuentra por debajo de un pH ~ 8 por ende la carga superficial del

nanocompuesto se ve afectada por el cambio de pH, lo que explicaría la mejor remoción de Cr (III) a pH básico. Aunque a una concentración 30 mg del adsorbente alcanza el mismo porcentaje de remoción de Cr(III), la diferencia es la velocidad del proceso, ya que alcanza en los primeros 10 minutos a una remoción del 83,1% de Cr (III) irradiado con luz UVA como se observa en la Figura 6 A, en comparación al mismo tiempo irradiado con luz UVC que alcanza a 21,3% de remoción como se observa en la Figura 6 B.

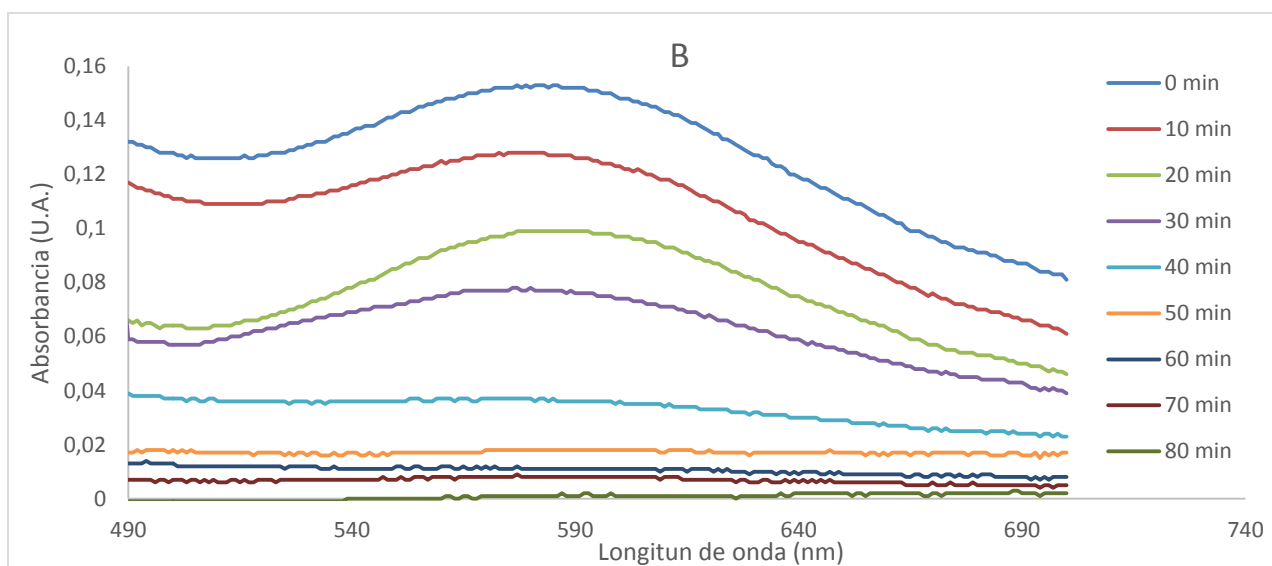
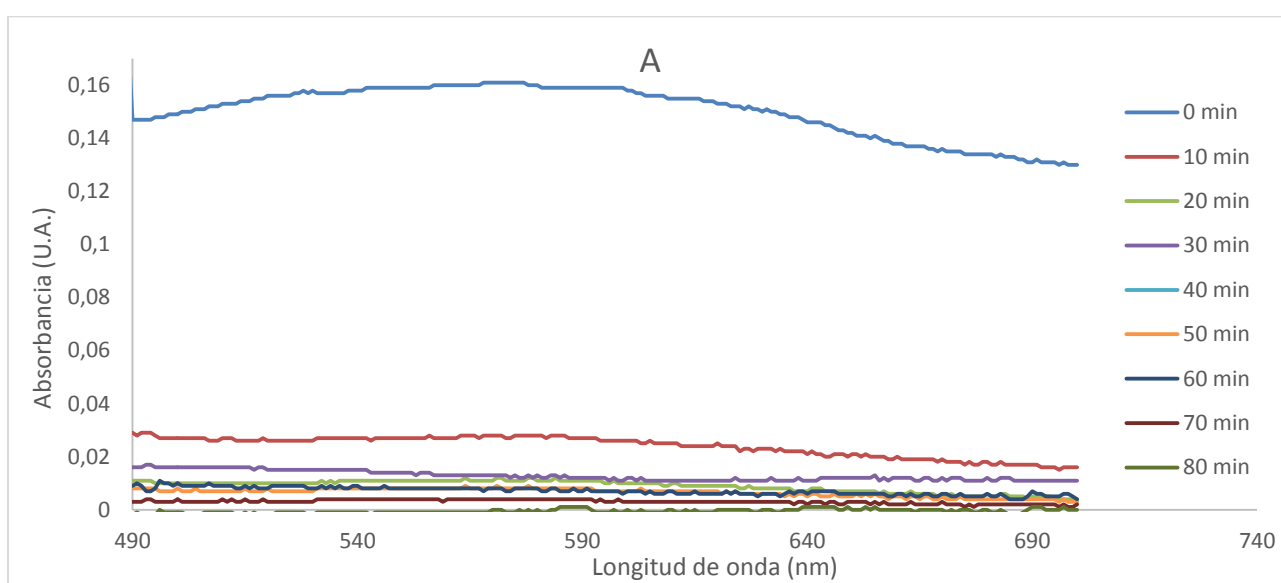


Figura 7. Comparación irradiando con diferente luz UV a 30 mg del nanocompuesto. A) Con luz UVA. B) Con luz UVC.

2.3. *Cinética de adsorción*

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se presenta el estudio de la cinética de remoción del Cr (III) irradiado el agua simulada de laboratorio a pH ~ 8 con luz UVC y UVA, con una concentración del nanocompuesto de 30 mg, mediante la ecuación $Q = [(C_i - C_t)/W] * V$ donde Q representa la cantidad de sustancia removida, C_i la concentración inicial de Cr (III), C_t concentración de Cr (III) en el tiempo, W el peso del adsorbente y V el volumen de la disolución (Antonio Ramón et al., 2013). Se observa que la cantidad de Cr (III) removido por parte de las nanopartículas aumenta con respecto al tiempo, llegando al equilibrio a los 20 min irradiado con luz UVA, por el contrario, irradiado con luz UVC alcanza el equilibrio a los 60 min, lo que nos indica que Cr (III) es removido con mayor rapidez irradiado con luz UVA en comparación con el irradiado con luz UVC. Cuando la reacción llega al equilibrio, no se observa cambio alguno, lo que indica que los sitios activos disponibles ya se encuentran ocupados (Antonio Ramón et al., 2013).

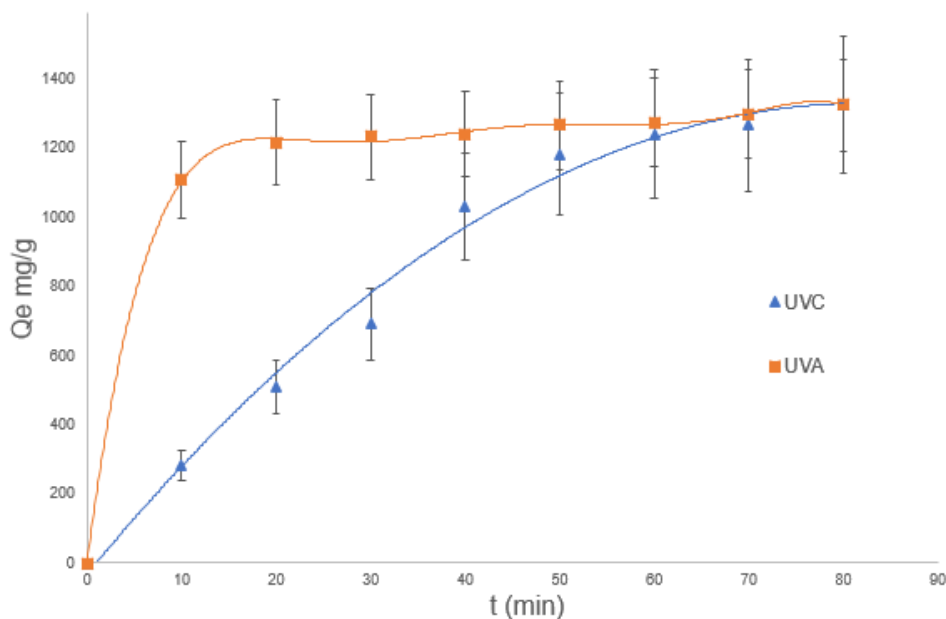


Figura 8. Cinética de remoción del Cr irradiado con luz UVC y UVA.

La velocidad de remoción de Cr (III) se determinó mediante un ajuste de los datos obtenidos experimentalmente, teniendo en cuenta un modelo cinético integrado de remoción de pseudo-primero orden, característico de las reacciones de adsorción de metales pesados por medio de nanopartículas. Generalmente el modelo cinético se ajusta a todas las concentraciones (Antonio Ramón et al., 2013; Kaveh et al., 2020). Se graficó el $\ln(C_0/C_t)$ vs tiempo, obteniendo una linealidad, cuya pendiente (K) se obtuvo con la regresión lineal. En la *Tabla 3*, se presenta las velocidades (K) para la remoción de Cr (III) con diferentes concentraciones del nanocompuesto (10 mg, 20 mg y 30 mg), a pH ~ 5 e irradiado con luz UVC y UVA. A una concentración de 30 mg del nanocompuesto e irradiado con luz UVA presenta la mayor velocidad (K) de remoción de Cr (III), debido a que existen mayor cantidad de puntos activos a mayor concentración del nanocompuesto, lo que explica el aumento en la velocidad del proceso. Como también se puede observar que la velocidad (K) incrementa con el cambio de pH a una concentración de 30 mg *Tabla 4*.

Tabla 3. Constantes cinéticas (K) para la remoción de Cr (III) a diferentes concentraciones de Fe₃O₄@TiO₂ a pH ~ 5.

[Fe ₃ O ₄ @TiO ₂] (mg)	K (min ⁻¹)
UVC	
10	0,0071
20	0,0108
30	0,0228
UVA	
10	0,0091
20	0,0086
30	0,0230

Tabla 4. Constantes cinéticas (K) para la remoción de Cr (III) a 30 mg del nanocompuesto de

Fe₃O₄@TiO₂ a pH ~ 8.

[Fe ₃ O ₄ @TiO ₂] (mg)	K (min ⁻¹)
UVC	
30	0,0574
UVA	
30	0,0464

Conclusiones

A través de una ruta de síntesis química asistida por cavitación ultrasónica se sintetizó un nanocompuesto de óxido de hierro recubierto por TiO₂ exhibiendo propiedades adsorptivas y fotocatalíticas. Se determinó una morfología esferoidal para el nanocompuesto producido, con un tamaño medio de $37,65 \pm 10,91$ nm para las partículas de óxido de hierro funcionalizado con dióxido de titanio y $50,60 \pm 12,05$ nm luego de la adsorción de Cr (III),

evaluado mediante análisis de las micrografías SEM. Se realizó un análisis semi cuantitativo del nanocompuesto para corroborar la composición del nanocompuesto producido a través de EDS, así como de las vibraciones de los enlaces presentes en el nanocompuesto por medio de FTIR, las cuales evidenciaron la presencia de enlaces Fe-O, Cr-O y Ti-O. Se estableció la capacidad remediación del nanocompuesto, empleando como modelo un agua simulada de laboratorio, a partir de una concentración de 800 ppm de Cr(III) logrando una remoción de Cr(III) de 99,4% a un pH 8,3 del agua simulada en el laboratorio. Perfilándose así, como una alternativa para tratar aguas contaminadas con metales pesados, y un candidato para la evaluación de la remoción de metales pesados en aguas reales, posterior al paso del efluente por una trampa de grasas.

Referencias Bibliográficas

- Alyüz, B., & Veli, S. (2009). Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*, *167*(1–3), 482–488. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.006>
- Américo-Pinheiro, J. H. P., Bellatto, L. C., Mansano, C. F. M., da Silva Vilar, D., Ferreira, L. F. R., Torres, N. H., Bilal, M., & Iqbal, H. M. N. (2021). Monitoring microbial contamination of antibiotic resistant *Escherichia coli* isolated from the surface water of urban park in southeastern Brazil. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, *15*(June 2020). <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100438>
- Antonio Ramón, J., David Amaya, J., & Manrique Losada, L. (2013). Photocatalytic Degradation of Congo Red in a Parabolic Solar Collector and Titanium Dioxide in Suspension. *Revista de Investigaciones -Universidad Del Quindío*, *24*(August 2013), 71–83.
http://blade1.uniquindio.edu.co/uniquindio/revistainvestigaciones/adjuntos/pdf/4b0b_Art 7. Galera.pdf
- Anucha, C. B., Altin, I., Bacaksiz, E., & Stathopoulos, V. N. (2022). Titanium dioxide (TiO₂)-based photocatalyst materials activity enhancement for contaminants of emerging concern (CECs) degradation: In the light of modification strategies. *Chemical Engineering Journal Advances*, *10*(February), 100262.
<https://doi.org/10.1016/j.ceja.2022.100262>

- Aroua, M. K., Zuki, F. M., & Sulaiman, N. M. (2007). Removal of chromium ions from aqueous solutions by polymer-enhanced ultrafiltration. *Journal of Hazardous Materials*, *147*(3), 752–758. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.120>
- Bhateria, R., & Singh, R. (2019). A review on nanotechnological application of magnetic iron oxides for heavy metal removal. *Journal of Water Process Engineering*, *31*(May), 100845. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100845>
- Dasque, A., Gressier, M., Taberna, P. L., & Menu, M. J. (2021). Characterization of chromium (III)-glycine complexes in an acidic medium by UV-visible spectrophotometry and capillary electrophoresis. *Results in Chemistry*, *3*, 3–11. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2021.100207>
- Departamento administrativo de la Función Pública. (2015). Decreto 1076 de 2015 Sector Ambiente y Desarrollo Sostenible - EVA - Función Pública. *Diario Oficial No. 49.523 de 26 de Mayo de 2015*, 1–920. <https://www.funcionpublica.gov.co/eva/gestornormativo/norma.php?i=78153>
- DesMarias, T. L., & Costa, M. (2019). Mechanisms of chromium-induced toxicity. *Current Opinion in Toxicology*, *14*(Iii), 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.cotox.2019.05.003>
- Dey, M., Akter, A., Islam, S., Chandra Dey, S., Choudhury, T. R., Fatema, K. J., & Begum, B. A. (2021). Assessment of contamination level, pollution risk and source apportionment of heavy metals in the Halda River water, Bangladesh. *Heliyon*, *7*(12), e08625. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e08625>

- Esfandiari, N., Kashefi, M., Afsharnezhad, S., & Mirjalili, M. (2020). Insight into enhanced visible light photocatalytic activity of Fe₃O₄-SiO₂-TiO₂ core-multishell nanoparticles on the elimination of Escherichia coli. *Materials Chemistry and Physics*, 244(May 2019), 122633. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122633>
- Feng, G., Ma, J., Zhang, X., Zhang, Q., Xiao, Y., Ma, Q., & Wang, S. (2019). Magnetic natural composite Fe₃O₄-chitosan@bentonite for removal of heavy metals from acid mine drainage. *Journal of Colloid and Interface Science*, 538, 132–141. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.11.087>
- García-Perez, J. F., Arenas, N. E., Abril, D. A., López, J. N., Pachón, D., & Moreno-Melo, V. (2020). Evaluación de la calidad del agua empleando parámetros fisicoquímicos, microbiológicos y macroinvertebrados acuáticos en el Río Batán Cundinamarca entre julio y agosto de 2017. *Ciencias Agropecuarias U. Cundinamarca*, 4(1), 18–26. <https://folk.uio.no/ohammer/past/>
- Gualdrón Durán, L. E. (2018). Evaluación de la calidad de agua de ríos de Colombia usando parámetros físicoquímicos y biológicos. In *Dinamica ambiental* (Issue 1, pp. 83–102). <https://doi.org/10.18041/2590-6704/ambiental.1.2016.4593>
- Hamadeen, H. M., Elkhatib, E. A., & Moharem, M. L. (2022). Optimization and mechanisms of rapid adsorptive removal of chromium (VI) from wastewater using industrial waste derived nanoparticles. *Scientific Reports*, 12(1), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-18494-0>

Hernandez, E., Jarley, E., & Roriguez, J. (2018). *Criterios de Implementación ISO 14001 : 2015 . Caso de estudio Sector Curtiembres Contexto General del Sector Descripción de la Problemática Matriz de Aspectos e Impactos*.
padlet.com/EDWIN_82/dinh41buxx6%0ACriterios

Hiller, M. M., & Leggett, R. W. (2020). A biokinetic model for trivalent or hexavalent chromium in adult humans. *Journal of Radiological Protection*, 40(1), 19–39.
<https://doi.org/10.1088/1361-6498/ab4286>

Hoang, H. G., Lin, C., Tran, H. T., Chiang, C. F., Bui, X. T., Cheruiyot, N. K., Shern, C. C., & Lee, C. W. (2020). Heavy metal contamination trends in surface water and sediments of a river in a highly-industrialized region. *Environmental Technology and Innovation*, 20, 101043. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101043>

Hou, J., Li, Y., Ci, H., Miao, L., You, G., Wu, J., & Xu, Y. (2022). Influence of aggregation and sedimentation behavior of bare and modified zero-valent-iron nanoparticles on the Cr(VI) removal under various groundwater chemistry conditions. *Chemosphere*, 296(June 2021). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133905>

IDEAM. (n.d.). *EN COLOMBIA SE GENERARON 406.078 TONELADAS DE RESIDUOS PELIGROSOS EN 2015*. http://www.ideam.gov.co/web/sala-de-prensa/noticias/-/asset_publisher/LdWW0ECY1uxz/content/en-colombia-se-generaron-406-078-toneladas-de-residuos-peligrosos-en-2015

- Janik, P., Zawisza, B., Talik, E., & Sitko, R. (2018). Selective adsorption and determination of hexavalent chromium ions using graphene oxide modified with amino silanes. *Microchimica Acta*, 185(2). <https://doi.org/10.1007/s00604-017-2640-2>
- Kaveh, R., Mokhtarifar, M., Bagherzadeh, M. (2020). Magnetically Recoverable TiO₂/SiO₂/γ-Fe₂O₃/rGO Composite with Significantly Enhanced UV-Visible Light Photocatalytic Activity. *Molecules*, 25(13):2996. DOI:10.3390/molecules25132996.
- Khalaf, M. M., Al-Amer, K., & Abd El-lateef, H. M. (2019). Magnetic Fe₃O₄ nanocubes coated by SiO₂ and TiO₂ layers as nanocomposites for Cr (VI) up taking from wastewater. *Ceramics International*, 45(17), 23548–23560. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.064>
- Khaligh, N. G., Mihankhah, T., Johan, M. R., & Ching, J. J. (2018). Two novel binuclear sulfonic-functionalized ionic liquids: Influence of anion and carbon-spacer on catalytic efficiency for one-pot synthesis of bis(indolyl)methanes. *Journal of Molecular Liquids*, 259, 260–273. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.03.044>
- Kummu, M., de Moel, H., Ward, P. J., & Varis, O. (2011). How close do we live to water? a global analysis of population distance to freshwater bodies. *PLoS ONE*, 6(6). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0020578>
- Li, A., Ding, J., Shen, T., Han, Z., Zhang, J., Abadeen, Z. U., Kulyar, M. F. e. A., Wang, X., & Li, K. (2021). Environmental hexavalent chromium exposure induces gut microbial dysbiosis in chickens. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 227(October), 112871. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112871>

Lin, S., Lian, C., Xu, M., Zhang, W., Liu, L., & Lin, K. (2017). Study on competitive adsorption mechanism among oxyacid-type heavy metals in co-existing system: Removal of aqueous As(V), Cr(III) and As(III) using magnetic iron oxide nanoparticles (MIONPs) as adsorbents. *Applied Surface Science*, 422, 675–681. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.079>

López-Téllez, G., Barrera-Díaz, C. E., Balderas-Hernández, P., Roa-Morales, G., & Bilyeu, B. (2011). Removal of hexavalent chromium in aquatic solutions by iron nanoparticles embedded in orange peel pith. *Chemical Engineering Journal*, 173(2), 480–485. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.08.018>

Ministerio de ambiente. (2015). Resolución 631 De 2015. Por la cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones. *Diario Oficial No. 49.486 de 18 de Abril de 2015, RESOLUCIÓN*(Por la cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones. EL), 73.

Montenegro, C., Lucía, D., Hernández, P., María, L., Hilarión, T., & Stiven, J. (2019). Evaluación de la eficiencia de un sistema de electrocoagulación en los vertimientos de curtiembres en el sector de Villapinzón (Cundinamarca). *Revista Mutis*, 9(2 SE-Artículos), 34–48. <https://doi.org/10.21789/22561498.1590>

Pourzad, A., Sobhi, H. R., Behbahani, M., Esrafil, A., Kalantary, R. R., & Kermani, M. (2020). Efficient visible light-induced photocatalytic removal of paraquat using N-

- doped TiO₂@SiO₂@Fe₃O₄ nanocomposite. *Journal of Molecular Liquids*, 299. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112167>
- Puthukkara P, A. R., Jose T, S., & S, D. Lal. (2021). Plant mediated synthesis of zero valent iron nanoparticles and its application in water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104569. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104569>
- Rajendran, S., Priya, A. K., Senthil Kumar, P., Hoang, T. K. A., Sekar, K., Chong, K. Y., Khoo, K. S., Ng, H. S., & Show, P. L. (2022). A critical and recent developments on adsorption technique for removal of heavy metals from wastewater-A review. *Chemosphere*, 303(P2), 135146. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135146>
- Rayaroth, M. P., Oh, D., Lee, C.-S., & Chang, Y.-S. (2022). Simultaneous removal of heavy metals and dyes in water using a MgO-coated Fe₃O₄ nanocomposite: Role of micro-mixing effect induced by bubble generation. *Chemosphere*, 294(January), 133788. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133788>
- Rosales, A., Ortiz-Frade, L., Medina-Ramirez, I. E., Godínez, L. A., & Esquivel, K. (2021). Self-cleaning of SiO₂-TiO₂ coating: Effect of sonochemical synthetic parameters on the morphological, mechanical, and photocatalytic properties of the films. *Ultrasonics Sonochemistry*, 73, 105483. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105483>
- Secretaría Distrital de Ambiente. (2012). *El sector curtiembres de Bogotá Enfoque en vertimientos y residuos*. <http://www.ambientebogota.gov.co/documents/24732/3987253/Guía+de+producción>

+más+limpia+para+el+sector+curtiembres+de+Bogotá.+Enfoque+en+vertimientos+y
+residuos.pdf

Shi, Y., Xing, Y., Deng, S., Zhao, B., Fu, Y., & Liu, Z. (2020). Synthesis of proanthocyanidins-functionalized Fe₃O₄ magnetic nanoparticles with high solubility for removal of heavy-metal ions. *Chemical Physics Letters*, 753(May), 137600. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137600>

Shukla, N., Debnath, A., & Banerjee, S. (2022). Sonochemical synthesis of silica supported iron nanoparticles for enhanced removal of Cr(VI) species from aqueous medium. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 7(1), 11–22. <https://doi.org/10.1007/s41204-021-00171-8>

Singh, J., Sharma, M., & Basu, S. (2018). Heavy metal ions adsorption and photodegradation of remazol black XP by iron oxide/silica monoliths: Kinetic and equilibrium modelling. *Advanced Powder Technology*, 29(9), 2268–2279. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.06.011>

Smolkova, I. S., Kazantseva, N. E., Parmar, H., Babayan, V., Smolka, P., & Saha, P. (2015). Correlation between coprecipitation reaction course and magneto-structural properties of iron oxide nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 155, 178–190. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.02.022>

Sobhanardakani, S., & Zandipak, R. (2017). Synthesis and application of TiO₂ / SiO₂ / Fe₃O₄ nanoparticles as novel adsorbent for removal of Cd (II), Hg (II) and Ni (II)

- ions from water samples. *Clean Technologies and Environmental Policy*, *ii*.
<https://doi.org/10.1007/s10098-017-1374-5>
- Sommella, A., Caporale, A. G., Denecke, M. A., Mangold, S., Pigna, M., Santoro, A., Terzano, R., & Violante, A. (2015). Nature and reactivity of layered double hydroxides formed by coprecipitating Mg, Al and As(V): Effect of arsenic concentration, pH, and aging. *Journal of Hazardous Materials*, *300*(3), 504–512.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.07.046>
- Tran-Nguyen, P. L., Angkawijaya, A. E., Ha, Q. N., Tran-Chuong, Y. N., Go, A. W., Bundjaja, V., Gunarto, C., Santoso, S. P., & Ju, Y. H. (2022). Facile synthesis of superparamagnetic thiamine/Fe₃O₄ with enhanced adsorptivity toward divalent copper ions. *Chemosphere*, *291*(P2), 132759.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132759>
- Wang, Y., Zou, Y., Yang, K., & Lin, D. (2022). Reciprocal interferences of heavy metal and dissolved organic matter on their immobilizations by modulating the interfacial interactions with nanoscale zero-valent iron. *Separation and Purification Technology*, *298*(July), 121671. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121671>
- Xiang, M., Li, Y., Yang, J., Lei, K., Li, Y., Li, F., Zheng, D., Fang, X., & Cao, Y. (2021). Heavy metal contamination risk assessment and correlation analysis of heavy metal contents in soil and crops. *Environmental Pollution*, *278*.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116911>

Xie, N., Kang, C., Ren, D., & Zhang, L. (2022). Assessment of the variation of heavy metal pollutants in soil and crop plants through field and laboratory tests. *Science of the Total Environment*, *811*, 152343. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152343>

Xue, S., Xiao, Y., Wang, G., Fan, J., Wan, K., He, Q., Gao, M., & Miao, Z. (2021). Adsorption of heavy metals in water by modifying Fe₃O₄ nanoparticles with oxidized humic acid. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *616*(1), 126333. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126333>