

Crystal violet removal using magnetic composite based on biochar and Fe nanoparticles

González, Aixa¹ ; Vilugrón, Ignacio² ; Zierath, Karen³ ; Carmona, Erico⁴ 

¹⁻³ Departamento de Procesos Industriales, Facultad de Ingeniería, Universidad Católica de Temuco, Chile, agonzalez@uct.cl, ivilugron2017@alu.uct.cl, kzierath2013@alu.uct.cl

⁴Facultad de Recursos Naturales Renovables, Campus Huayquique, Universidad Arturo Prat, Iquique, Chile, ecarmona@unap.cl

Abstract— *The presence of synthetic dyes in aquatic systems constitutes a significant environmental problem, especially in the current context of water scarcity. These compounds generate adverse impacts on both aquatic ecosystems, by inhibiting processes such as photosynthesis, and on human health, due to their persistence and potential toxicity. This study evaluated a composite obtained through green synthesis, based on biochar and iron nanoparticles, for the removal of the dye gentian violet, with the aim of contributing to the mitigation of its environmental impact in aquatic environments. The composite was synthesized using an extract of *Peumus boldus* and characterized by infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, and potentiometric titration. The removal of gentian violet was evaluated as a function of pH, composite dosage (2–32 mg), and contact time, in order to determine the optimal operating conditions and elucidate the dye removal mechanism. The composite synthesis yielded 42.6%. Under optimal conditions (pH 10, 4 mg dose, and 24 h contact time), a removal efficiency of 95.2% and an adsorption capacity of 9.5 mg/g were achieved. However, considering operational criteria, a contact time of 4 h was established, resulting in a removal efficiency of 88%. Kinetic analysis indicated that the experimental data fit the pseudo-second-order model well ($R^2 = 0.9995$), suggesting that the removal process is primarily governed by a chemical adsorption mechanism.*

Keywords— *biochar; Fe nanoparticles; crystal violet; composite; removal.*

Remoción de violeta cristal mediante composito magnético en base a biocarbón y nanopartículas de Fe

González, Aixa¹; Vilugrón, Ignacio¹; Zierath, Karen¹; Carmona, Erico²

¹Universidad Católica de Temuco, Chile, agonzalez@uct.cl, ivilugron2017@alu.uct.cl, kzierath2013@alu.uct.cl

²Universidad Arturo Prat, Chile, ecarmona@unap.cl

Resumen— La presencia de colorantes sintéticos en sistemas acuáticos constituye una problemática ambiental relevante, especialmente en el contexto actual de escasez hídrica. Estos compuestos generan impactos adversos tanto en los ecosistemas acuáticos, al inhibir procesos como la fotosíntesis, como en la salud humana, debido a su persistencia y potencial toxicidad. En este estudio se evaluó un composito obtenido mediante síntesis verde, basado en biocarbón y nanopartículas de hierro, para la remoción del colorante violeta genciana, con el objetivo de contribuir a la mitigación de su impacto ambiental en medios acuosos. El composito fue sintetizado empleando un extracto de *Peumus Boldus* y caracterizado mediante espectroscopía infrarroja, microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X y titulación potenciométrica. La remoción de violeta genciana se evaluó en función del pH, la dosis de composito (2–32 mg) y el tiempo de contacto, con el fin de determinar las condiciones de operación óptimas y dilucidar el mecanismo de remoción del colorante. La síntesis del composito presentó un rendimiento del 42,6 %. Bajo condiciones óptimas (pH 10, dosis de 4 mg y 24 h de contacto), se alcanzó una eficiencia de remoción del 95,2 % y una capacidad de adsorción de 9,5 mg/g. No obstante, considerando criterios operacionales, se estableció un tiempo de contacto de 4 h, alcanzándose una eficiencia de remoción del 88 %. El análisis cinético indicó que los datos experimentales se ajustaron adecuadamente al modelo de pseudo segundo orden ($R^2 = 0,9995$), lo que sugiere que el proceso de remoción está gobernado principalmente por un mecanismo de adsorción química.

Palabras clave—biocarbón; nanopartículas de Fe; violeta genciana; composito; remoción

I. INTRODUCCIÓN

El agua constituye un recurso esencial para la vida y el desarrollo humano; sin embargo, su estado actual a nivel mundial es alarmante. La creciente escasez, la contaminación y la falta de acceso afectan a miles de millones de personas, situación que se ve agravada por el cambio climático, la sobreexplotación y una gestión inadecuada del recurso hídrico. En este contexto, se proyecta un déficit mundial de agua del 40 % para el año 2030 [1]. Entre los principales contaminantes de los cuerpos de agua se encuentran los colorantes sintéticos [2], de los cuales se estima la existencia de aproximadamente 100.000 tipos. Durante su aplicación industrial, particularmente en la industria textil, entre un 15 y un 20 % de estos compuestos se pierde y es descargado en efluentes líquidos [2-3]. La presencia de colorantes sintéticos en sistemas acuáticos se asocia a severos impactos ambientales y riesgos para la salud humana [2-3], debido a su elevada persistencia, baja biodegradabilidad y potencial toxicidad.

Para la remoción de estos contaminantes en aguas residuales se han reportado diversas tecnologías, tales como coagulación/floculación, adsorción, filtración, fitoremediación, biorremediación, fotocátalisis, oxidación química y ósmosis inversa, entre otras [4]. Dentro de estas alternativas, la adsorción destaca por su elevada eficiencia, simplicidad operativa y relativamente bajo costo, siendo ampliamente utilizada tanto en procesos de purificación como en el tratamiento de aguas residuales con bajas concentraciones de contaminantes [5], [6]. El proceso de adsorción se ve influenciado por diversos factores, entre los que destacan el pH del medio, la concentración inicial del contaminante, la temperatura, el tiempo de contacto y la dosis de adsorbente [6]. El material más empleado en este tipo de procesos es el carbón activado [5]; no obstante, pese a su eficacia y relación costo-beneficio, existe un creciente interés en el desarrollo de adsorbentes alternativos de menor costo y mayor sostenibilidad, como el biocarbón [7]. Adicionalmente, las nanopartículas de hierro han sido ampliamente estudiadas como materiales adsorbentes [8], [9], las cuales pueden sintetizarse mediante métodos convencionales o a través de síntesis verde. Esta última utiliza extractos de plantas o microorganismos como agentes reductores y estabilizantes, ofreciendo una alternativa más ecológica, de menor toxicidad y potencialmente más económica [10].

En base a lo anterior, la incorporación de nanopartículas de hierro en una matriz de biocarbón representa una estrategia prometedora para mejorar la eficiencia de remoción de colorantes sintéticos, especialmente cuando las nanopartículas son obtenidas mediante síntesis verde [9], [10] y [11]. En este estudio, se seleccionó la violeta genciana (violeta de metilo 10B) como colorante modelo, debido a su amplio uso en microbiología, histología, la industria textil y aplicaciones médicas. En consecuencia, se evaluó la remoción de violeta genciana en sistemas por lote empleando un composito de biocarbón obtenido a partir de cáscara de avena y nanopartículas de hierro sintetizadas mediante extracto de *Peumus Boldus*, analizando las propiedades del material y las condiciones óptimas de operación del proceso.

II. METODOLOGÍA

A. Síntesis verde de composito

Antes de la síntesis del composito, se obtuvo el biocarbón mediante una pirólisis lenta de cáscara de avena a 500 °C en un reactor de lecho fijo a una tasa de calentamiento de 7 °C/s, manteniendo una atmósfera libre de oxígeno con un flujo de

N₂ de 1 cm³/s. El rendimiento del biocarbón fue de alrededor del 26 % (m/m). El análisis elemental del biocarbón arrojó un contenido de carbono del 70,6 %, nitrógeno del 0,6 %, oxígeno 20,8 %, hidrógeno del 2,9 % y cenizas del 5,1 %.

El extracto de *Peumus Boldus* se obtuvo mediante extracción sólido-líquido de hojas previamente lavadas, secadas y trituradas en mortero. La extracción se realizó en un equipo Soxhlet, en el que se insertó un cartucho poroso con 10 g del material triturado y 200 cm³ de agua ultrapura. El proceso ocurrió a 100 °C, tres ciclos de extracción y 4 horas. Posteriormente, el extracto se enfrió, filtró y almacenó a 4 °C en ausencia de luz.

Para la síntesis verde se preparó una solución 10 mM de Fe con 445 cm³ de agua destilada, 0,34 g de sulfato y cloruro de hierro. A esta solución, se le agregaron 0,2 g de biocarbón y se sometió a 250 rpm durante 1200 s. Posteriormente, se le agregaron 5 cm³ del extracto, regulando el pH entre 10 y 11. Al observar la formación del composito (modificación de color), se dejó el sistema en reposo por 24 horas. Luego, se capturó el material con un imán de neodimio 5300 Gauss y el material se lavó con agua ultrapura (4-5 ciclos) para eliminar extractos de *Peumus Boldus* y las sales. Por último, el material se llevó a liofilización por 24 horas y luego se almacenó en un desecador.

Para la remoción de violeta genciana se emplearon nanopartículas de Fe obtenidas mediante síntesis verde extracto de *Peumus Boldus*, que fueron entregadas por la investigadora Daniela Jiménez y su caracterización se encuentra reportada en [10].

B. Caracterización de biocarbón, nanopartículas de Fe y el composito

La detección de los sitios activos del biocarbón, las nanopartículas y el composito fue realizado mediante espectroscopia infrarroja transformada de Fourier (FT-IR) con equipo Jasco modelo 4600A con dispositivo de ATR en las longitudes de onda entre 4000-400 cm⁻¹. Para ello, las muestras fueron molidas y mezcladas con KBr con ayuda de un mortero, para posteriormente ser prensadas con un soporte de aluminio, y obtener una pastilla delgada y traslúcida. La cristalinidad de los tres materiales se realizó mediante difracción de rayos X (XRD) con un difractómetro multipropósito (Smartlab RIGAKU). El punto de carga cero de los materiales, se obtuvo mediante la titulación potenciométrica, con la cual se obtiene cómo responde el material ante un pH determinado en una solución acuosa, atrayendo cargas negativas o positivas. Este procedimiento se realizó con 0,3 g de material y 50 cm³ de agua ultrapura a tres fuerzas iónicas (0,1, 0,01 y 0,001M). Por último, respecto a la morfología y detección de Fe se utilizó microscopía electrónica de barrido y de transmisión para las nanopartículas de Fe. El análisis fue realizado en un microscopio electrónico de barrido (SEM) de presión variable modelo EVO MA10 acoplado a sistema de microanálisis de rayos X con detector Oxford Instruments X-act y Microscopía electrónica de

Transmisión (TEM) Zeiss LIBRA 120 a 120 kV con un tamaño de punto de 3,2 nm.

C. Remoción de violeta genciana

El máximo de absorbancia (583 nm) de la violeta genciana se obtuvo escaneando mediante espectrofotómetro UV-Vis en el rango de longitud de onda visible. Para la remoción se testearon las nanopartículas de Fe y el composito en base a nanopartículas de Fe y biocarbón.

La concentración inicial de violeta de genciana fue siempre de 2 mg/L y todos los ensayos se realizaron por triplicado, siendo reportado en las figuras su valor promedio y su variabilidad mediante barras de error. El primer ensayo consistió en obtener el pH favorable de remoción. Los valores a testear fueron 2, 4, 6, 8 y 10. El ajuste de pH se realizó con HCl o NaOH (1 M). La dosis de material añadida fue de 2 mg en un volumen de 20 cm³ de violeta genciana en tubos falcon. Los tubos fueron agitados a 100 rpm por 24 horas introducidos en un agitador orbital a temperatura ambiente de 20 °C. Terminado el experimento, las muestras se sometieron a centrifugación por 5 minutos a 6000 rpm y con ayuda del imán de neodimio 5300 Gauss, se recuperó el sobrenadante para luego ser analizado a 583 nm en el espectrofotómetro UV-Vis.

Con el mejor valor de remoción a un pH determinado y fijando el resto de las variables independientes (tiempo, temperatura, concentración inicial, rpm), se procedió a obtener la dosis favorable de la remoción de violeta genciana, utilizando las dosis de 2, 4, 6, 8, 16 y 32 mg en 20 cm³ de solución de violeta genciana. El procedimiento de remoción y recuperación del sobrenadante fue el mismo que para determinar el pH favorable.

En función de los resultados obtenidos en pH y dosis favorables, se procedió a estudiar el efecto del tiempo de contacto en la remoción de violeta de genciana. Para ello se sometieron las muestras a 10, 30 minutos, 1, 2, 4, 8, 24 y 48 horas. El resto del procedimiento de remoción fue el mismo que para pH y dosis favorable.

D. Cálculo de eficiencia, capacidad de remoción y parámetros cinéticos

La eficiencia del proceso de remoción de violeta genciana se calculó mediante (1):

$$E (\%) = 100 \cdot (C_o - C_{tf}) / C_o \quad (1)$$

Donde C representa concentración de la violeta de genciana (mg/L) y los subíndices o y tf indican inicial y tiempo final, respectivamente.

Para la capacidad de remoción (q) en mg/g se empleó la siguiente ecuación:

$$q = (C_o - C_{tf}) \cdot V / m \quad (2)$$

Donde V representa el volumen de la solución en litros (L) y m la masa del material (nanopartículas o composito) en gramos.

Por último, para obtener los parámetros cinéticos de ajustaron los resultados experimentales del tiempo de contacto para los modelos de pseudo primer orden (3) y pseudo segundo orden (4) que se muestran linealizados.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 \cdot t/2,303 \quad (3)$$

$$t/q_t = 1/(k_2 \cdot q_e^2) + t \cdot q_e \quad (4)$$

Donde q_e y q_t son las capacidades de remoción en el equilibrio y en un tiempo determinado (t), respectivamente. Las constantes cinéticas k_1 y k_2 representan las constantes de velocidad para los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden, respectivamente.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Síntesis del composito y su caracterización

Los pasos principales de la síntesis del composito se observan en la Fig.1. Al efectuar la síntesis, la medición de pH se realizó en todo momento y al ser añadido el biocarbón a la solución de hierro no hubo cambio de valor, permaneciendo entre 2,6 y 2,8. Al adicionar el extracto de *Peumus Boldus* a la solución, esta pasó de un color anaranjado a un verde musgo, variación que también percibieron Prajapati y Mondal [11], donde utilizaron extracto de cáscara de cebolla como agente reductor. Al realizar el aumento de pH a la solución, se percibió nuevamente un cambio de color a medida que el pH aumentaba (Fig.1C), hasta tornarse de un color negro, lo cual es una confirmación de la presencia las nanopartículas de Fe en la matriz de biocarbón. Respecto al rendimiento del composito, éste alcanzó $42,6 \pm 7,36\%$.

Con el análisis de FT-IR se identificaron los grupos funcionales presentes en las estructuras químicas del biocarbón, las nanopartículas de Fe y el composito

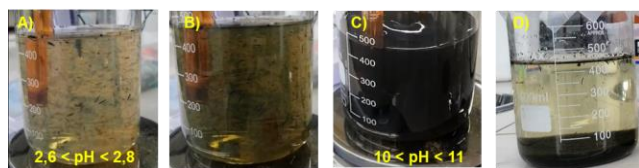


Fig. 1 Pasos de la síntesis del composito en función del color y del pH

En la Fig. 2 se muestran los principales resultados de la caracterización. La Fig.2A corresponde a FT-IR, donde se detecta en el composito una banda a los 593 cm^{-1} correspondiente a vibraciones características de los estiramientos Fe-O en los sitios tetraédricos y octaédricos. Este resultado sugiere un ensamblaje exitoso de las nanopartículas de Fe en la superficie del biocarbón. Esta sugerencia ha sido reportada por varios autores [12-13]. Adicionalmente, el resto de las bandas observadas en las nanopartículas (3450 , 1630 , 1122 y 1048 cm^{-1}) no se observan en el composito lo que pudiera indicar que interactúan con el composito también por la presencia de impurezas provenientes del extracto de *Peumus Boldus*. Se debe indicar, que la banda 3450 cm^{-1} está asociada, al estiramiento de O-H presente en fenoles, mientras que la banda de los 1630 cm^{-1} está asociada al estiramiento de C=O. Otro aspecto relevante es que las bandas 1080 , 881 , 809 y 457 cm^{-1} detectadas en el biocarbón, continúan detectándose en el composito.

El análisis de difracción de rayos X se realizó para detectar estructuras cristalinas en los tres materiales. En la Fig.2B se observan sus patrones de difracción de rayos X. Se identifican picos en las nanopartículas y el composito en $2\theta = 13.77^\circ$, 16.11° , 16.86° , 19.53° , 23.97° , 25.46° , 27.78° , 32.32° asociados a los planos cristalinos $[220]$, $[311]$, $[222]$, $[400]$, $[422]$, $[511]$, $[440]$ y $[533]$, respectivamente. Estos están relacionados con Fe_3O_4 de estructura cúbica asignados a la tarjeta ICDD 00-065-0731, lo cual podría confirmar la presencia de nanopartículas de Fe exitosamente adheridas a la superficie del biocarbón. Con respecto al pico en $2\theta = 10.84^\circ$ (compositos y 11.34° (biocarbón) se pueden asociar al plano $[002]$, el cual está presente principalmente en materiales carbonosos. Respecto al desplazamiento de los picos ($10,84^\circ$ y 11.34°), este resultado se puede interpretar como un aumento de la distancia interplanar debido a la separación de capas en la estructura del biocarbón al ensamblarlo con las nanopartículas de Fe, lo que trajo consigo la incorporación de nuevos grupos funcionales tal como se pudo observar en el análisis de FT-IR.

Respecto al microanálisis elemental de diferentes zonas del composito se evidenció siempre la presencia de Fe. En la

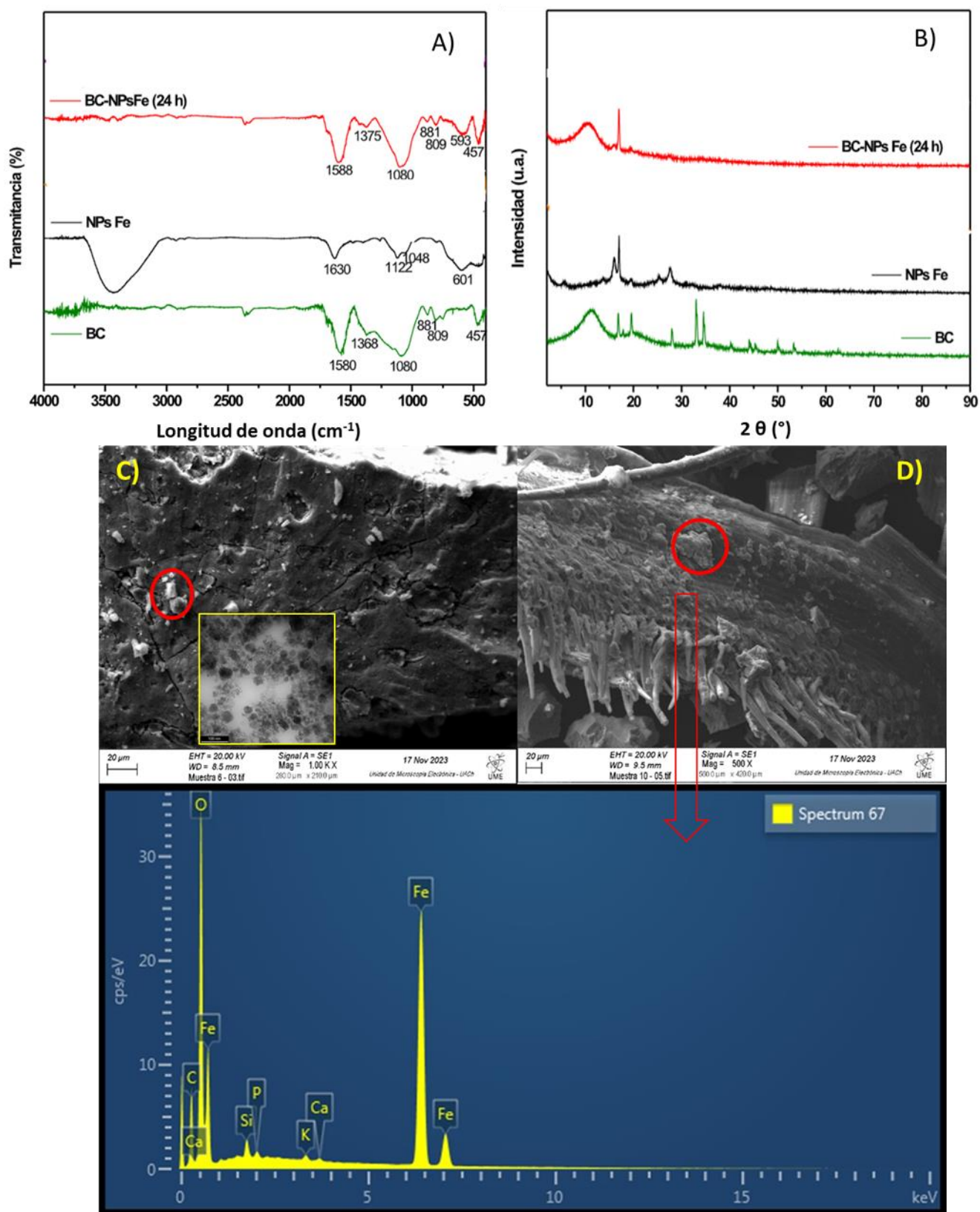


Fig.2 Caracterización de los materiales por FT-IR (a), XRD (b), SEM (c) con figura insertada de TEM de nanopartículas de Fe adheridas en la superficie del compuesto y su respectivo microanálisis de rayos X (d).

Fig.2D se muestra el espectro obtenido por microanálisis de rayos X de una sección de las partículas adheridas a la superficie de una fibra de biocarbón. El espectro muestra que además de identificar elementos en bajas concentraciones característicos del biocarbón como el silicio, calcio, potasio y fósforo, se detecta un alto contenido de Fe superior al 30%.

Finalmente, el ensayo de titulación potenciométrica permitió obtener el punto de carga cero de los tres materiales. Los valores más bajos de punto de carga cero fueron obtenidos para las nanopartículas de Fe y el composito con 3,45 y 6,30, respectivamente. Esto indica que a pH superior al punto de carga cero, los dos materiales presentan un predominio de carga negativa en su superficie, lo que permite la atracción electrostática del colorante violeta genciana que es de tipo catiónico. En función a este resultado, se espera una remoción adecuada del colorante.

B. Remoción de violeta genciana

En la Fig.3 se muestra la eficiencia de la remoción del violeta genciana, utilizando las nanopartículas de Fe y el composito bajo diferentes condiciones operación, manteniendo la concentración inicial del colorante, tiempo de contacto y la temperatura. Respecto del efecto del pH (Fig.3A), se observa que el composito supera en eficiencia a las nanopartículas de Fe para todo el rango de pH. Ambos materiales alcanzan su mayor eficiencia de remoción a pH=10, constatando los resultados del potencial zeta, que indicaban que a pH alcalinos ambas superficies de los materiales se encontraban predominantemente negativas, lo que fomenta la atracción electrostática del violeta genciana, que es un colorante catiónico.

El resultado de remoción usando el composito es similar, al composito de biocarbón de hoja de piña activado con KOH y ensamblado con nanopartículas de Fe [14]. El uso de este composito en la remoción de violeta de genciana presentó eficiencias de remoción similar, pero con dosis de composito 30 veces mayor en un rango de pH entre 9-11. En la literatura se ilustra que pH superiores a 8 son adecuados para la remoción de violeta genciana. En este rango de pH, el colorante tiende a ionizarse por lo que el colorante tiende más fácil a adsorberse en la superficie del material. Para el composito a pH ácidos se observa igualmente remoción, pero

el colorante compite con los protones, debido a ello la remoción es menor.

Respecto a las dosis evaluadas (Fig.3B), ambos materiales presentan una tendencia de incrementar la eficiencia de remoción a medida que se aumenta la dosis del material. Sin embargo, el composito muestra elevadas eficiencias en la remoción del colorante a partir de 4 mg (81,4 %), mientras que las nanopartículas de Fe evidencian un excelente comportamiento para una dosis de 16 mg (80,6 %). No obstante, es relevante resaltar que el composito mejora las condiciones en la remoción, ya que con un 25% de la dosis de nanopartículas de Fe se alcanza una eficiencia de remoción del colorante un poco superior.

El tercer experimento consistió en evaluar el efecto del tiempo de contacto en la remoción de violeta genciana, evidenciando dos etapas en el proceso de remoción para los dos materiales. En la Fig.3C se observa en la primera etapa una rápida remoción entre los 10 minutos y 1 hora, reduciéndose la concentración de violeta de genciana en un 63% para el composito y un 59% para las nanopartículas de Fe. A medida que se incrementa el tiempo de contacto, la eficiencia de remoción se incrementa, pero a una tasa menor, correspondiendo a una segunda etapa. En ese aspecto, las nanopartículas de Fe alcanzan más rápido el tiempo en el equilibrio a una eficiencia de remoción menor que el composito. Este último material mostró un incremento continuo y lento en la remoción de violeta genciana, alcanzando una eficiencia en la remoción del 95 %. Desde el punto de vista operacional, se requiere de procesos rápidos por lo que se fija el tiempo en el equilibrio para 4 horas para una eficiencia de remoción menor.

Es importante recalcar, que la eficiencia de remoción con el composito se obtuvo con una dosis de material de 4 mg, mientras que la de las nanopartículas de Fe con 16 mg. A pesar que el tiempo de equilibrio es alcanzado más rápido con las nanopartículas, presentan una menor eficiencia de remoción con una dosis más alta de material, lo que incrementa los costos de operación, ya que las nanopartículas de Fe presentan un costo más elevado de producción.

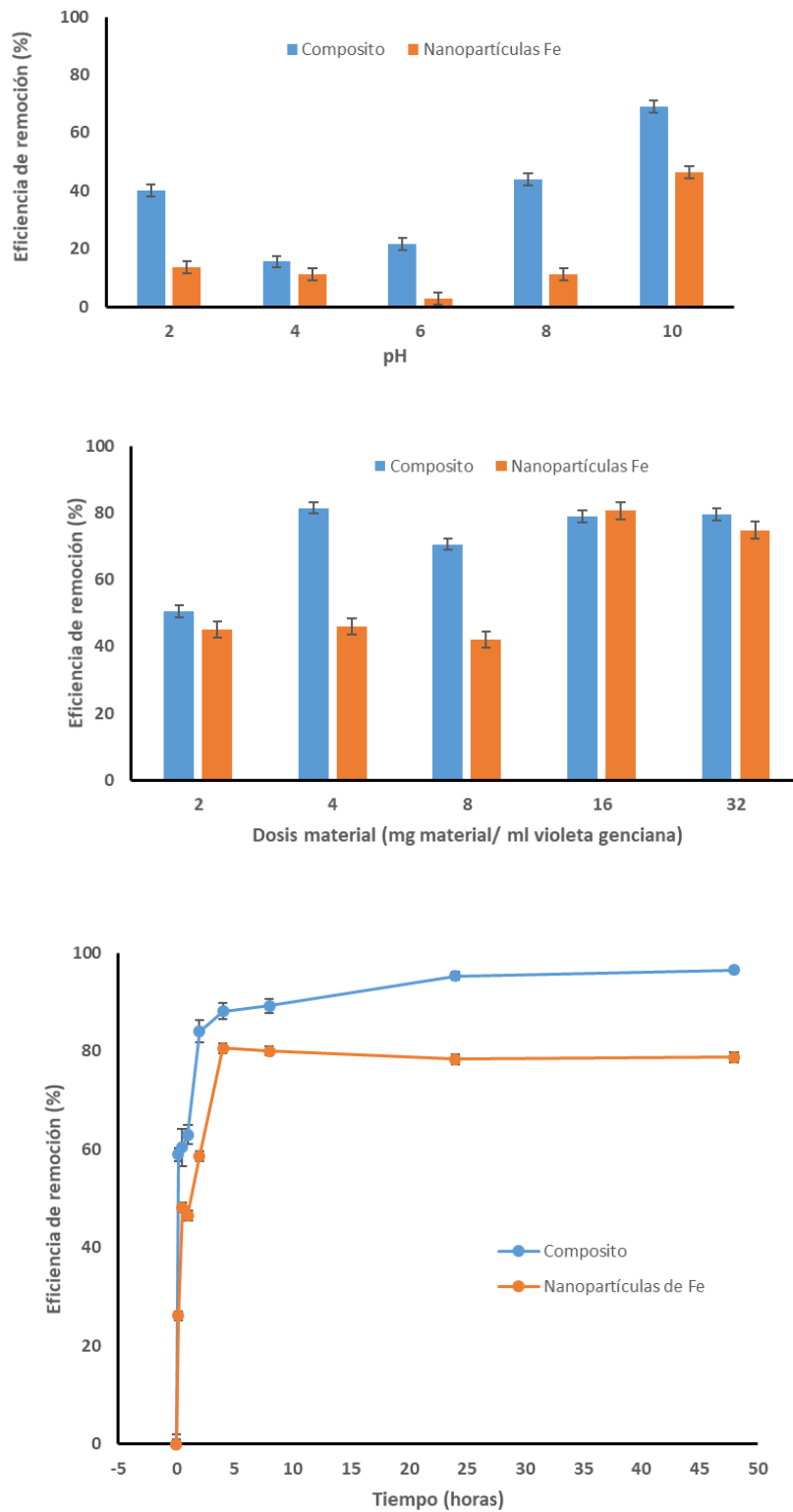


Fig.3 Remoción de violeta genciana variando la dosis del material (a), el pH (b) y el tiempo de contacto (c) para las nanopartículas de fe y el compuesto sintetizado en este estudio.

La data experimental asociada al tiempo de contacto de la Fig. 3C fueron ajustadas con los modelos cinéticos linealizados de pseudo primer y pseudo segundo orden. Ambos modelos han sido ampliamente reportados en la literatura científica para analizar el mecanismo de remoción. En la Tabla I se muestran los principales parámetros cinéticos para los dos materiales, indicando que el mejor ajuste se obtuvo con el modelo cinético de pseudo-segundo orden con R^2 de 0,9998 y 0,9995 para las nanopartículas de Fe y el compuesto, respectivamente. Las constantes cinéticas presentan valores altos que corroboran las altas velocidades iniciales observadas de la primera etapa. Respecto a las capacidades de remoción, el compuesto alcanzó un valor más alto, ya que reduce la concentración inicial de violeta genciana de manera similar a las nanopartículas de Fe, pero con una dosis menor de material. Por último, respecto al mecanismo de remoción, el mejor ajuste por el modelo de pseudo segundo orden sugiere que el mecanismo predominante de remoción es mediante quimisorción. Sin embargo, se debe analizar varios modelos y tests experimentales mediante isothermas para asegurar este planteamiento

TABLA I PARÁMETROS CINÉTICOS DE REMOCIÓN DE VIOLETA GENCIANA PARA LOS DOS MATERIALES DE ESTE TRABAJO

materiales	pseudo primer orden			pseudo segundo orden		
	k_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2	k_2	q_e (mg/g)	R^2
nanopartículas Fe	0,252	1,18	0,7345	2,02	1,19	0,9998
compuesto	0,233	8,42	0,7856	2,19	9,51	0,9995

Los resultados obtenidos muestran que la capacidad de remoción del compuesto supera a la de las nanopartículas de Fe. Sin embargo, el desempeño del compuesto es entre 16 a 37 veces menor al ser comparado con otros trabajos reportados (Tabla II). No obstante, se debe destacar que el compuesto de este trabajo se ha obtenido mediante una ruta más amigable con el medio ambiente y sin tratamiento alguno del biocarbón (matriz) para mejorar su capacidad de remoción (Tabla II). Adicionalmente, se empleó una dosis 5 veces menor respecto a la reportada por los autores de la Tabla II. Por último, un aspecto relevante, que mencionan Sun et al. [16] es que al tratar con HCl la superficie del biocarbón, se eliminan impurezas y minerales que pueden estar interfiriendo y/o cubriendo sitios activos del material. Este tratamiento permite incrementar la capacidad de remoción del material en 16 veces. En función a este análisis, se recomienda en trabajos futuros realizar un tratamiento ácido al biocarbón en condiciones poco severas para constatar la información indicada por [16].

TABLA II COMPARACIÓN ENTRE DIFERENTES COMPOSITOS EN BASE A BIOCARBÓN Y NANOPARTÍCULAS DE Fe EN CUANTO A CONDICIONES OPERACIONALES Y CAPACIDAD DE LA REMOCIÓN DE VIOLETA GENCIANA

Materiales	Tratamiento biocarbón	condiciones de la remoción	q_e (mg/g)	referencias
compuesto con óxido de Fe por síntesis química	ácido (HCl) por 24 h	pH=6, t=120 min, dosis=1mg/mL Co=50 mg/L	185,60	[15]
compuesto con óxido de Fe por síntesis química	ácido (HCl) por 24 h	pH=6, t=15 min, 40 °C, dosis=1mg/mL Co=400 mg/L	349,40	[16]
compuesto con óxido de Fe por síntesis química	Molienda (3h), tamizado (< 60 μm) y lavado	pH=11, t=75 min, 40 °C, dosis=1mg/mL, Co=50 mg/L	149,03	[17]
Compuesto con óxido de Fe por síntesis verde	Lavado	pH=10, t=4 h, dosis=0,2 mg/mL, Co=2 mg/L	9,51	Este estudio

IV. CONCLUSIONES

La síntesis verde del compuesto mediante el uso de extracto de hoja de *Peumus Boldus* resultó de manera exitosa sin el uso de surfactante y agentes reductores, alcanzando un rendimiento promedio de 42,6%. La caracterización del compuesto proporcionó información valiosa de la conformación del compuesto, detectándose magnetita (Fe_3O_4) como mineral cristalino mediante difracción de rayos X y grupos funcionales asociados a óxido de hierro por FT-IR. En cuanto a los grupos funcionales presentes, se identificaron varios en la superficie del material. Los análisis revelaron la presencia de enlaces Fe-O, así como los grupos C-O, C=C, C=O. En términos de morfología, se observaron diferencias significativas de los materiales, las nanopartículas de Fe exhibieron una morfología predominantemente cúbica, la cual se ha reportado para magnetita (Fe_3O_4), mientras que el biocarbón mostró su morfología fibrosa distintiva. A la vez el compuesto presentó una combinación de ambas morfologías. Todo lo anterior corrobora la modificación exitosa de la superficie del biocarbón mediante nanopartículas de Fe.

El test de titulación potenciométrica a diferentes pH y fuerzas iónicas entrega el valor de carga superficial cero nos da a conocer que, a pH por debajo de 6,3, el compuesto exhibe una carga superficial positiva, lo que lo hace propenso a atraer sustancias cargadas negativamente. En contraste, a pH superior a 6,3 la carga superficial es negativa, lo que favorece la atracción de sustancias con cargas positivas, como el violeta de genciana que es un colorante catiónico, por lo que a pH más alcalinos su remoción es mayor.

En base al estudio de remoción de violeta de genciana, se decidió fijar el tiempo de contacto para 4 horas, reduciendo la eficiencia de remoción del 95,2% al 88%, con las condiciones de pH 10 y dosis de 4 mg. El desempeño del compuesto es mucho menor comparado con otros compósitos similares.

Las condiciones favorables para la remoción muestran una dificultad para llevar el proceso a la operación a una escala mayor. Una desventaja del proceso a resaltar, es la lentitud en la ruta de síntesis, ya que no es posible realizar un escalado de la producción, ya que se presenta el inconveniente de que las nanopartículas de hierro no se adhieren a la superficie del biocarbón y se aglomeran entre ellas. Adicionalmente, se sugiere realizar test experimentales con tratamiento ácido del biocarbón para constatar resultados de otros autores respecto al incremento en su capacidad de remoción.

AGRADECIMIENTO/RECONOCIMIENTO

Agradecimientos por el apoyo técnico SEM y TEM de la Unidad de Microscopía Electrónica, *Core Facility – Centro de Referencia ZEISS* de la Universidad Austral de Chile, que contribuyó al desarrollo del estudio.

REFERENCIAS

- [1] ONU. Progress on the level of water stress. Mid-term status of SGD indicator 6.4.2 and acceleration needs, with special focus on Food Security, 2024. <https://www.unwater.org/publications/progress-level-water-stress-2024-update>
- [2] S. Hussain, N. Khan, S. Gul, S. Khan, and H. Khan, "Contamination of Water Resources by Food Dyes and Its Removal Technologies", *Water Chemistry*. IntechOpen, 2020. doi: 10.5772/intechopen.90331.
- [3] S. Jyotshana, S. Shubhangani, S. Vineet, "Classification and impact of synthetic textile dyes on Aquatic Flora: A review", *Regional Studies in Marine Science*, Vol. 45, 101802, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2021.101802>
- [4] L.B. Barrios-Ziolo, L.F. Gaviria-Restrepo et al. "Tecnologías para la remoción de colorantes y pigmentos presentes en aguas residuales. Una revisión". *Dyna rev. fac. nac. minas*, vol. 82, no. 191, pp. 118-126, 2015. <https://doi.org/10.15446/dyna.v82n191.42924>.
- [5] M. Ahmed Alsharif, 'Understanding Adsorption: Theories, Techniques, and Applications', *Adsorption - Fundamental Mechanisms and Applications*. IntechOpen, 2025. doi: 10.5772/intechopen.1008865.
- [6] E. Rápó, S.Tonk., "Factors Affecting Synthetic Dye Adsorption; Desorption Studies: A Review of Results from the Last Five Years (2017–2021)". *Molecules* vol. 26, 5419, 2021. <https://doi.org/10.3390/molecules26175419>.
- [7] G. McKay, P. Parthasarathy, S. Sajjad, J. Saleem, M. Alherbawi, "12 - Dye removal using biochars", in *Sustainable Biochar for Water and Wastewater Treatment*, D. Mohan, C. U. Pittman, T. E. Mlsna, Eds. Elsevier, 2022, pp. 429-471. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822225-6.00019-1>.
- [8] D. Talbot, J.Q. Campos, B. L. Checa-Fernandez et al. "Adsorption of organic dyes on magnetic iron oxide nanoparticles. Part I: Mechanisms and adsorption-induced nanoparticle agglomeration," *ACS Omega* vol. 6, 29, pp. 19086–19098, 2021.
- [9] E.A. Abdelrahman, R.M. Hegazey, Y.H. Kotp & A. Alharbi, "Facile synthesis of Fe₂O₃ nanoparticles from Egyptian insecticide cans for efficient photocatalytic degradation of methylene blue and crystal violet dye," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 222, 117195, 2019. <https://doi.org/10.1016/J.SAA.2019.117195>
- [10] V. Kumar, N.K. Kaushik, S.K. Tiwari, D. Singh et al. "Green synthesis of iron nanoparticles: Sources and multifarious biotechnological applications", *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 253, 127017, 2023.
- [11] A. González, D. Jiménez, E. Carmona, H. Pesenti, "Green synthesis of Fe nanoparticles with Peumus Boldus extract and its application in the removal of crystal violet," in *Tech Fusion in Business and Society. Studies in Systems, Decision and Control*, R.K. Hamdan. Eds. Springer, 2025, vol.233, chapter 37. https://doi.org/10.1007/978-3-031-84628-1_37
- [12] P.A. Ajibade., & E.C. Nnadozie, "Synthesis, characterization, and structural studies of biochar capped magnetic iron oxide and its potentials as adsorbents for organic dyes". *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, vol. 8, 100473, 2023. <https://doi.org/10.1016/J.CSCEE.2023.100473>
- [13] M.A.B.M. Kassim, N.H.M. Kaus, S.S. Imam, S. Sagadevan, & S. Salaeh, "Rapid and facile chemical synthesis of Fe₃O₄/biochar nanocomposite for the adsorptive removal of fluoroquinolones from aqueous solution". *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 156, 111156, 2023. <https://doi.org/10.1016/J.INOCHE.2023.111156>
- [14] W. Astuti, T.Sulistyaningsih, E. Kusumastuti, G.Y.R.S. Thomas, & R.Y. Kusnadi, "Thermal conversion of pineapple crown leaf waste to magnetized activated carbon for dye removal", *Bioresource Technology*, vol. 287, 121426, 2019. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2019.121426>
- [15] N.T. Luyen, H.X. Linh & T.Q. Huy, "Preparation of rice husk biochar-based magnetic nanocomposite for effective removal of crystal violet", *J. Electron. Mater.* Vol. 49, pp. 1142-1149, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07798-z>.
- [16] P. Sun, C. Sui, R. Azim Kahn, et al., "Efficient removal of crystal violet using Fe₃O₄-coated biochar: the role of the Fe₃O₄ nanoparticles and modeling study their adsorption behavior", *Scientific Reports* 5, 12638, 2025. <https://doi.org/10.1038/srep12638>
- [17] A.O. Adeleke, K.K. Katibi, R.C. Omar, et al. Correction, "A novel oil palm frond magnetic biochar for the efficient adsorption of crystal violet and sunset yellow dyes from aqueous solution: synthesis, kinetics, isotherm, mechanism and reusability studies", *Applied Water Sciences*, Vol.14, 48, 2024. <https://doi.org/10.1007/s13201-023-02060-8>.