




Edición especial 25 años del doctorado en ingeniería

Adsorción de mercurio sobre nanopartículas de hierro soportadas en fibra de Fique: cinética e isoterma de adsorción

Adsorption of mercury on iron nanoparticles supported on Fique fiber: kinetics and adsorption isotherm

Cómo citar: Solarte-Rivera, J.C., Gómez-Luna, E. Automatización inteligente mediante reconfiguradores en redes de distribución. Ingeniería y Competitividad. 25(suplemento).2023, e-30513109. doi 10.25100/iy.c.v25isuplemento.13109

K. G. Bastidas G¹ , Cesar A. Sierra²  H. R. Zea¹ 

¹Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia

² Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia



Resumen

Se estudia la adsorción de iones de mercurio de una solución acuosa sobre un adsorbente (fibra de fique con nanopartículas de hierro). Se estudió el efecto del pH, la concentración inicial de iones de mercurio ($[Hg+2]$) y la carga de hierro (Fe % peso) en el material adsorbente. De las superficies de respuesta experimentales obtenidos se infiere que en la adsorción de mercurio predomina el mecanismo de quimisorción respecto a la fisisorción. Se utilizaron las isotermas de Langmuir y Freundlich para describir la adsorción física del mercurio, sin embargo, no lograron describir adecuadamente la mayoría de las isotermas experimentales obtenidas. Se estableció que la cinética de adsorción de mercurio en la superficie de la fibra de fique con nanopartículas de hierro se describe mediante un modelo de pseudo-segundo orden que involucra la quimisorción (reacción química) como mecanismo de control de la velocidad, lo que indica que el proceso de adsorción es irreversible. Los resultados de un diseño de experimentos Box- Behnken con superficie de respuesta (DOE) permitió establecer que el pH no tiene ningún efecto aparente sobre la adsorción en el rango de pH 4 a 7. Sin embargo, para un pH superior a 8, la capacidad de adsorción aumenta a medida que aumenta el valor del pH.

Palabras clave: *Furcraea andina* spp, nanopartículas de hierro, mercurio, adsorción.

Abstract

Mercury ions adsorption from an aqueous solution on iron nanoparticles supported on fique fiber was studied. Adsorption variables such as: pH effect, mercury ions ($[Hg+2]$) initial concentration and iron load (Fe% weight) in the adsorbent material were studied. The experimental results are presented allow to infer that the chemisorption mechanism predominates in the adsorption of mercury with respect to physisorption. Langmuir and Freundlich isotherms were used to describe the physical adsorption of mercury; However, they failed to adequately describe most of the experimental isotherms obtained. It was established that the adsorption kinetics of mercury on the surface of the iron nanoparticles supported on fique fiber is properly described by a pseudo-second order model that involves chemisorption (chemical reaction) as a rate control mechanism, indicating that the adsorption process is irreversible. pH has no apparent effect on adsorption in the pH range 4 to 7; However, at pH higher than 8, the adsorption capacity increases as the pH value increases.

Keywords: *Furcraea andina* spp, iron nanoparticles, mercury, adsorption.



Introducción

El mercurio se considera uno de los metales más dañinos en el medio ambiente debido a su toxicidad sobre un amplio espectro de flora y fauna, afectando a la salud humana como resultado de la bioacumulación en la cadena alimentaria [1][2]. La acumulación de mercurio en los órganos y tejidos humanos provoca discapacidades críticas, como la enfermedad de Minamata [3]. El mercurio en el medio ambiente tiene dos fuentes principales. La primera se denomina naturogénica (erupciones y actividades geotérmicas) y aporta un porcentaje mínimo sobre la cantidad total de mercurio contaminante. La segunda son las fuentes antropogénicas, que incluyen la combustión, la minería y los residuos de procesos industriales.

Se ha demostrado que la extracción indiscriminada y en muchos casos ilegal de oro en el río Amazonas colombiano, afecta a los grupos étnicos amazónicos, los cuales, según las pruebas realizadas presentan el mayor nivel de intoxicación por mercurio en Colombia. Población con niveles bioacumulados de mercurio entre 15,4 y 19,7 partes por millón (ppm) [4], cuando la EPA ha fijado un nivel máximo de este contaminante en 2 partes por billón (ppb) [5].

Por lo tanto, es de gran interés eliminar este contaminante de las aguas residuales. En consecuencia, se han propuesto varios tipos de procesos como posibles alternativas para resolver este problema tales como: la precipitación [6][7], la coagulación [8], la cementación [9][10], la ultrafiltración [11][12], la extracción con disolventes [13][14], fotocatalisis [15], adsorción [16][17] e intercambio de iones [18] [19]. Sin embargo, la remoción del mercurio sigue siendo un problema debido a la falta de tecnologías efectivas y económicas que minimicen el consumo de energía y reactivos al tiempo que aumenten la selectividad para la remoción del mercurio [20][21]. De las tecnologías de remoción de mercurio enumeradas anteriormente, la adsorción es la más utilizada debido a su sencillo funcionamiento, eficiencia de remoción, selectividad, alta tasa de adsorción y disponibilidad de materiales con propiedades favorables para realizar el proceso [22]. Se han utilizado muchos materiales sólidos como adsorbentes, como los biopolímeros extracelulares [23], materiales celulósicos [24][25][26], zeolitas [27][28], aluminosilicatos [29], nanomateriales [30] y carbones activados [22].

En particular, se ha reportado que materiales como las nanopartículas de hierro tienen propiedades magnéticas, carga electrostática, tamaño, dispersión y homogeneidad, que los convierten en excelentes opciones para la adsorción de metales pesados. Asimismo, los materiales lignocelulósicos mejoran su capacidad de adsorción mediante la modificación de la superficie a través de cargas o ligandos que mejoran la estabilidad del adsorbato y la selectividad. Estos dos adsorbentes alternativos son eficaces y baratos para la rápida remoción y recuperación de iones metálicos en los efluentes de las aguas residuales.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, el objetivo principal de este estudio fue investigar la remoción de Hg^{+2} de una solución acuosa utilizando como adsorbente un material compuesto por nanopartículas de hierro soportadas sobre fibra de fique. Evaluando el efecto de factores como la concentración inicial de mercurio, el pH de la solución y la carga de hierro en el material adsorbente. Y utilizando modelos de adsorción química y física para ajustar los datos experimentales.



Materiales y métodos

Material adsorbente

Una descripción detallada de la fibra de fique cruda, la síntesis del material adsorbente y la caracterización está disponible en otros estudios [31][32]. Fibra de fique físicamente pretratado y químicamente funcionalizado se sumergió en una solución acuosa de FeCl_3 a temperatura ambiente, bajo agitación constante y variando el tiempo de impregnación de 1 a 5 días. A continuación, las fibras impregnadas se sumergieron en una solución acuosa de NaBH_4 durante 10 minutos y luego se enjuagaron a fondo con abundante agua desionizada y se secaron durante la noche a temperatura ambiente. La caracterización morfológica se realizó utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) Zeiss Neon 40 que opera entre 2 y 20 kV, funcionando a una distancia de trabajo promedio de 5 mm, en muestras previamente recubiertas con una película delgada de Pt (de 1 a 3 nm de espesor). La microscopía electrónica de barrido (SEM) reveló que las nanopartículas de hierro cubrían de forma desigual la superficie del fique y la espectrometría de absorción atómica (FAAS) reveló que el material adsorbente final tenía un contenido de hierro del 10,9% (en peso).

Adsorción de mercurio

Las soluciones de mercurio de 150mL y el material adsorbente (nanopartículas de hierro soportadas en fibra de fique) se dispusieron en un reactor discontinuo de vidrio encamisado, con agitación continua (240rpm) controlada por el motor IKA 260. Cada experimento duró 30 minutos; todos los experimentos se realizaron a 20°C y 551mmHg. La concentración remanente de mercurio en la solución se determinó por espectrometría de absorción atómica de vapor frío (CVAAS) utilizando el método de inyección de una alícuota de 1000 μL , en un espectrómetro de absorción atómica Hitachi z-8000 equipado con un generador de hidruros. Utilizando la longitud de onda del mercurio a 253,7 nm para determinar el analito.

Se realizaron experimentos preliminares para determinar la cantidad adecuada de material adsorbente a utilizar (400, 800, y 1500 mg). Para ello, se sumergió la cantidad seleccionada de material en una solución de 150mL de 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de mercurio (II) con un pH inicial = 10, a 20°C y 551mmHg. Se tomaron muestras de la solución cada cierto tiempo y se analizaron mediante espectrometría de absorción atómica de vapor frío.

Se implementó un diseño de experimentos Box- Behnken con superficie de respuesta (DOE), que utilizó los niveles máximos y mínimos de los tres factores evaluados en la remoción de mercurio. Este tipo de DOE incluye un punto central triplicado para un total de 15 experimentos. Un resumen de las condiciones experimentales para el DOE se presenta en la tabla 1.

El software estadístico MiniTab 16 sirvió para identificar la contribución de cada variable y su interacción en la remoción de mercurio a través del respectivo análisis estadístico de los datos obtenidos. Se utilizó un método de regresión lineal descrito en la ecuación (1) para ajustar los datos experimentales polinómicos de segundo orden e identificar los términos relevantes del modelo.

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i x_i + \sum \beta_{ii} x_{ii}^2 + \sum \beta_{ij} x_i x_j \quad Eq (1)$$

Donde β_0 es el término compensatorio; β_j es el término dependiente o el efecto lineal del factor de entrada x_i ; β_{ii} es el efecto cuadrático del factor de entrada x_i , y β_{ij} es el efecto de



la interacción entre el factor de entrada lineal x_i y x_j .

Tabla 1. Factores evaluados en la remoción de mercurio utilizando un adsorbente de fique y nanopartículas de hierro1

Factor	Nivel		
	Bajo	Medio	Alta
pH	4	7	10
[Hg] ₀ (ppm)	1	10	14
Fe wt. %	10.9	13.2	14.9

Antes de iniciar los experimentos de adsorción, se midieron la concentración inicial de Hg y el pH de la solución mediante espectrometría de absorción atómica de vapor y un pHmetro Toledo LE427, respectivamente. El pH inicial de la solución se ajustó con la adición de diferentes soluciones tampones: citrato (pH=4), fosfato (pH=7) y amoníaco (pH=10). A continuación, se añadió el material adsorbente a la solución.

La capacidad de adsorción del ion metálico en solución se determinó para cada valor de concentración inicial, con los datos experimentales de concentración de equilibrio y concentración inicial, utilizando la siguiente ecuación (2):

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{w} \quad Eq (2)$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción (mg/g), C_i es la concentración inicial de soluto (adsorbato) en la solución (mg/L), C_e es la concentración de soluto en el equilibrio (mg/L), V es la solución de mercurio, y W es la masa del adsorbente (g).

El porcentaje de remoción del mercurio se expresó con la ecuación (3):

$$Remoción (\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad Eq (3)$$

Resultados y discusión

La figura 1 muestra los resultados obtenidos en la evaluación de la dosis de adsorbente en la remoción de Hg. Se encontró que un aumento en la cantidad de material adsorbente (con el pH y la concentración de Hg constantes) tiene un efecto positivo en la remoción de mercurio. Los experimentos con 800, 1000 y 1500mg de material adsorbente mostraron valores finales de remoción de 53, 56,7 y 66,5%, respectivamente. Comportamiento que puede explicarse por la mayor disponibilidad de superficie y grupos funcionales. Esto coincide con otros estudios en los que se ha evidenciado la misma tendencia en la remoción de contaminantes en aguas residuales [33] [34].

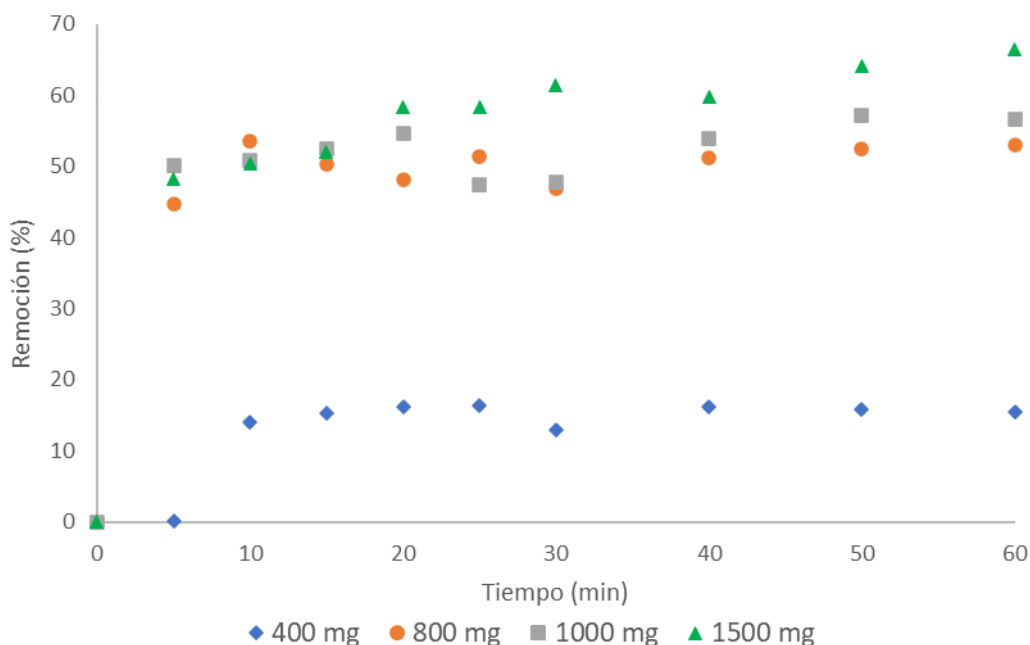


Figura 1. Porcentaje de remoción con diferentes cargas de material adsorbente (pH=10, concentración inicial de mercurio = 10ppm y 10,9 wt. % de Fe)1

Sin embargo, cuando se representa la remoción final de Hg obtenida en cada experimento en función de la cantidad de adsorbente (Figura 2), los resultados muestran un aparente punto de saturación. Un comportamiento inesperado para procesos de fisorción en los que la única variable que cambia es la cantidad de material adsorbente, y del cual se esperaría un comportamiento más lineal.

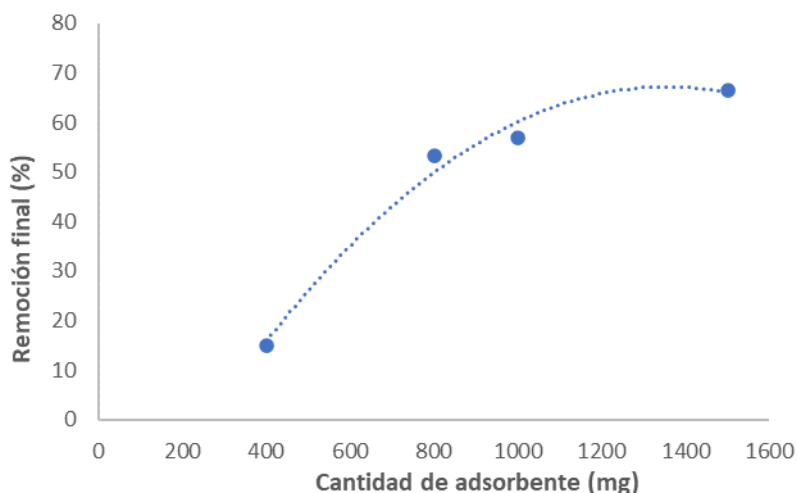


Figura 2. Porcentaje de remoción final con diferentes cargas de material adsorbente (pH=10, concentración inicial de mercurio = 10 ppm y 10,9 % en peso de Fe) 2

En la figura 1, también es interesante observar que el uso de sólo 800 mg de material adsorbente muestra resultados muy similares a los experimentos con 1000 mg y 1500 mg; aumentos de 200 y 700 mg de material adsorbente, solo genera un 3% y un 13% de remoción mayor que el experimento con 800 mg después de 60 minutos. Algo que, en

términos de aplicación industrial, implicaría un uso más racional del material adsorbente, con un mayor radio de Hg removido por gramo de material, reducción en el material requerido y posiblemente una disminución en los costos; bajo esta perspectiva, los 800 mg de material adsorbente fue la cantidad elegida para realizar los próximos experimentos.

Considerando que la fibra cruda sin ningún pretratamiento también puede adsorber mercurio, la Figura 3 muestra su perfil típico de adsorción utilizando 800 mg de fique y bajo las mismas condiciones de pH, concentración inicial de Hg, temperatura y agitación que las utilizadas para los materiales de fique con nanopartículas de hierro. La figura que muestra un valor de remoción final del orden del 24%, que es inferior al 53,7% encontrado para la misma cantidad de material adsorbente; 800 mg de fique con nanopartículas de hierro. Esto implica un efecto positivo de la modificación de la fibra y la presencia de nanopartículas de hierro en la superficie de la fibra para la adsorción de mercurio.

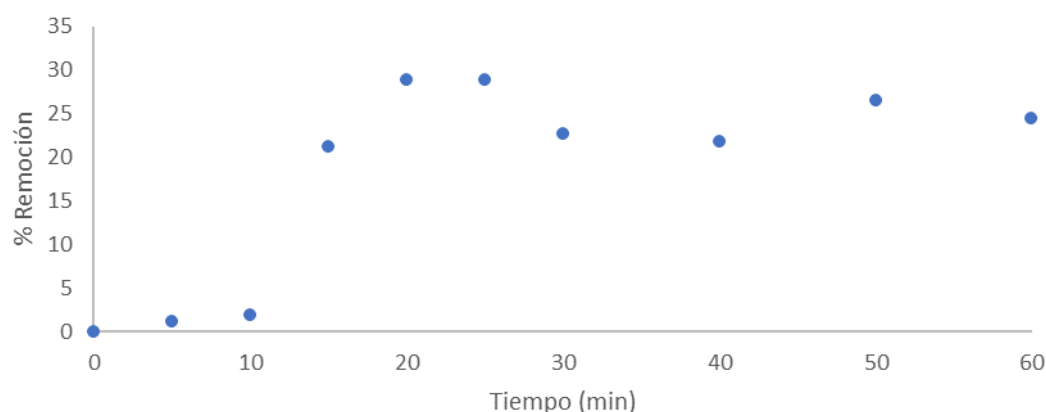


Figura 3. Remoción de mercurio utilizando fibra de fique cruda.3

Para evaluar los datos experimentales obtenidos, se ajustaron dos modelos típicos de fisorción, Langmuir [35][36], y Freundlich [37]. Estos modelos, si describen adecuadamente los datos experimentales, podrán proporcionar información sobre aspectos como el mecanismo de adsorción, las propiedades de la superficie y la afinidad entre el adsorbato y el adsorbente.

Tabla 2. Isotermas de adsorción

Modelo	Forma linealizada
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$ $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (5)$
Freundlich	$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (6)$ $\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (7)$

Donde q_e es la capacidad de adsorción (mg/g), C_e son las concentraciones de equilibrio de mercurio (mg/L) en la solución, q_m (mg/g) es la cantidad de adsorción correspondiente a la cobertura completa de la monocapa, y b (L/mg) es la constante de Langmuir relacionada con la energía o entalpía neta de adsorción. K_f y n son las constantes de Freundlich relacionadas con la capacidad de adsorción y la intensidad de adsorción.



Las características esenciales de la isoterma de Langmuir pueden expresarse en términos de un factor de separación constante adimensional o parámetro de equilibrio R_L , como se muestra en la ecuación (8).

$$R_L = \frac{1}{(1 + bC_0)} \quad Eq (8)$$

Donde el valor de R_L dado por la ecuación (8) es muy importante, ya que indica si el proceso de adsorción es desfavorable ($R_L > 1$), lineal ($R_L = 1$), favorable ($0 < R_L < 1$) o irreversible ($R_L = 0$). Sin embargo, para realizar un análisis comparativo de los valores obtenidos para R_L , se obtuvieron primero los modelos de isoterma de Langmuir y Freundlich para la fibra de fique cruda, lo que nos da una línea de base esencial para el análisis de los resultados. A continuación, los datos de remoción de Hg obtenidos para la fibra de fique cruda se ajustaron a los dos modelos propuestos, y los resultados se resumen en la tabla 3.

Tabla 3. Resultado de los modelos de isoterma de Langmuir y Freundlich para la adsorción de Hg en fibra de fique cruda 3

pH	[Hg] ₀ mg/L	F wt. %	e Remoción (%)	Langmuir				Freundlich		
				q _m	b	R _L	R ²	K _f	n	R ²
1	0	-1	24.4	0.13	123.82	0.0321	0.863	1.167	27.027	0.0026

A partir de los datos reportados en la tabla 3, se puede interpretar que el mecanismo predominante de adsorción de mercurio en la fibra de fique crudo se aproxima a la fisisorción (descrita por el ajuste de los datos experimentales con la isoterma de Langmuir). A partir del factor R_L se puede concluir que el proceso de adsorción en la fibra de fique crudo es una operación factible.

Una vez analizado el experimento de línea base de adsorción, se propuso un diseño de experimento (DOE) de Box - Behnken para identificar el efecto de las condiciones de operación sobre la adsorción de Hg en el material adsorbente (nanopartículas de hierro sobre fibra de fique). Estos experimentos se realizaron de forma aleatoria para minimizar los posibles errores sistemáticos que pudieran generarse. Los resultados completos de este experimento se presentan en el Anexo 7; la Tabla 4 muestra los resultados del experimento DOE ajustado a las isotermas de Langmuir y Freundlich. Al mismo tiempo, se describen las condiciones experimentales de cada corrida y los porcentajes de remoción alcanzados.

Aunque algunos de los valores de ajuste de R^2 para las isotermas de Freundlich son relativamente buenos (por encima de 0,90), 12 de los 15 valores de "ejecución" calculados son negativos y no tienen ningún significado físico. Además, los tres valores de "ejecución" positivos restantes tienen valores de ajuste R^2 demasiado pequeños para que se considere que la isoterma se ajusta correctamente. En conclusión, la isoterma de Freundlich no describe correctamente la adsorción de Hg en el material adsorbente.



Tabla 4. Niveles experimentales utilizados en el diseño de experimentos Box - Behnken y valores obtenidos para el modelo de isoterma de Langmuir y el modelo de adsorción de Lagergren 4

Exp.	pH	[Hg] ₀ mg/L	Fe (% Peso)	Remoción (%)	Langmuir				Freundlich		
					q _m	b	R _L	R ²	K _f	n	R ²
1	0	1	-1	71.73	84.75	-59	-0.001	0.988	107.72	-16.69	0.827
2	-1	0	-1	92.43	72.46	-345		0.998	78.31	125.00	0.006
3	0	-1	1	76.02	10.11	38.04	0.019	0.987	8.60	-3.88	0.036
4	-1	0	1	71.76	80.00	31.25	0.004	0.998	79.14	17.07	0.321
5	1	1	0	67.29	68.03	-1	-0.080	0.910	193.87	-2.58	0.862
6	0	0	0	75.78	62.89	-53	-0.002	0.998	70.76	-42.37	0.385
7	1	0	1	51.44	42.02	1190	0.000	0.988	50.79	-9.22	0.123
8	0	-1	-1	86.32	11.21	223	0.003	0.996	11.45	26.38	0.566
9	1	-1	0	93.14	2.79	-6	-0.139	0.845	5.99	-2.67	0.351
10	0	1	1	74.44	227.27	15	0.004	0.998	249.34	-5.12	0.858
11	-1	1	0	71.73	172.41	-12	-0.005	0.997	205.97	-13.76	0.701
12	0	0	0	71.46	54.95	182	0.001	0.995	69.82	-2.20	0.942
13	1	0	-1	55.41	23.75	-35	-0.005	0.985	41.81	-15.80	0.166
14	0	0	0	71.58	57.80	16	0.008	0.994	41.81	192.31	0.002
15	-1	-1	0	39.09	2.54	-141	-0.013	0.976	4.11	63.69	0.010

En cuanto a las isotermas de Langmuir, la mayoría de los valores de ajuste R² se sitúan por encima de 0,90. Sin embargo, 8 de los valores R_L son lo que no tiene ningún significado físico. Los demás valores de R² son relativamente pequeños (por debajo de 0,019), lo que significa una adsorción cercana a la irreversibilidad; característica no muy común en los procesos de tipo fisisorción.

Considerando que ni las isotermas de Langmuir ni las de Freundlich mostraron un buen ajuste para los datos experimentales de la adsorción de Hg en el material adsorbente, y también que el material adsorbente está hecho de nanopartículas de hierro soportadas en fibra de fique modificada y podría ser químicamente activo, se propuso un modelo cinético de pseudo-segundo orden como la ecuación de Lagergren (Tabla 5) [38].

**Tabla 5.** Modelo cinético de pseudo-segundo orden de adsorción 5

	Modelo	Forma linealizada
pseudo-segundo orden	$dq(t) = k_2[q_e - q(t)]$	$\frac{q(t)}{q_e - q(t)} = \frac{k_2 t}{1 + k_2 t}$ (10)

Donde k_2 [g/(mg*min)] es la constante de velocidad del modelo de pseudo-segundo orden, q_t (mg/g) es la cantidad de Hg adsorbida en el adsorbente en el tiempo t , y q_e es la absorción de equilibrio (mg/g). El resultado del ajuste de datos del DOE con el modelo de pseudo-segundo orden se resume en la tabla 6.

Tabla 6. Niveles experimentales utilizados en el diseño de experimentos Box - Behnken y valores obtenidos para el modelo cinético de pseudo-segundo orden de Lagergren 6

Exp.	pH	[Hg]0 mg/L	Fe wt.%	Remoción (%)	Pseudo-segundo orden		
					q_e (mg/g)	K_2 (g/ (mg*min))	
1	0	1	-1	71.73	10.20	0.1396	0.997
2	-1	0	-1	92.43	14.82	0.0448	0.999
3	0	-1	1	76.02	-41.15	0.0009	0.987
4	-1	0	1	71.76	-8.98	0.1079	0.994
5	1	1	0	67.29	2.16	3.2460	0.975
6	0	0	0	75.78	21.19	0.0205	0.999
7	1	0	1	51.44	5.31	0.2397	0.996
8	0	-1	-1	86.32	11.47	26.385	0.566
9	1	-1	0	93.14	0.151	69.809	0.997
10	0	1	1	74.44	-151.52	0.0009	0.997
11	-1	1	0	71.73	22.272	0.0363	0.999
12	0	0	0	71.46	133.33	0.0005	0.999
13	1	0	-1	55.41	3.09	0.6374	0.999
14	0	0	0	71.58	96.1538	0.0009	0.996
15	-1	-1	0	39.09	0.1795	18.6474	0.987



Como se muestra en la tabla 6, los resultados de ajuste del modelo cinético de pseudo-segundo orden fueron muy buenos, ya que 14 de los 15 experimentos dieron R^2 por encima de 0,987. Además, 12 de los 15 experimentos presentaron q_e y K_2 con valores positivos, lo que indica que tienen un significado físico. Este resultado sugiere que el proceso de adsorción de Hg sobre nanopartículas de hierro soportadas en fibra de fique modificada podría describirse como un proceso de quimisorción, lo que explicaría el extraño comportamiento de la remoción final de Hg en función de la cantidad de adsorbente (Figura 2).

La ecuación de coeficientes de ajuste estadístico de segundo orden, ecuación (11), calcula el valor del porcentaje de remoción final a partir de los datos de la muestra de la Tabla 6, donde: A representa el pH, B es la concentración inicial de Hg y C es el Fe en peso.

$$\text{remoción (\%)} = 488.122 - 18.0308A - 0.360682B - 51.5658C - 0.822002A^2 + 0.0242588B^2 + 1.16096C^2 - 0.505189AB + 2.51977AC + 0.239131BC \quad \text{E q . (11)}$$

Las condiciones en las que se alcanzó el mejor porcentaje de degradación (93,14%) fueron pH=10, concentración inicial de mercurio de 1ppm, y 13,2 wt%. de carga de hierro en el material adsorbente. La tabla 7 muestra los resultados del modelo de análisis estadístico de la ecuación (11), evaluado por ANOVA. Esto evidencia que el factor pH es estadísticamente significativo, con un nivel de confianza del 95% ($p > 0,05$). Además, las interacciones del pH con los demás elementos (concentración inicial de mercurio en la solución y carga de nanopartículas de hierro) también son estadísticamente significativas. Con la eficiencia obtenida en la remoción del mercurio, se concluye que los niveles analizados fueron adecuados.

Tabla 7. Análisis de varianza (ANOVA) para q_e (mg/g) mediante el software estadístico

MiniTab 16 7

Fuente	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regresión	9	2503.63	2503.63	278.18	3.49	0.091
Lineal	3	139.29	1305.80	435.27	5.46	0.049
R: El pH	1	7.47	1138.40	1138.40	14.28	0.013
B: C_{Hgo}	1	9.87	127.2	127.20	1.60	0.262
C: Fe en peso	1	121.95	41.13	41.13	0.52	0.505
Cuadrado	3	251.67	259.69	86.56	1.09	0.435
AA	1	196.54	201.93	201.93	2.53	0.172
BB	1	20.24	17.58	17.58	0.22	0.658
CC	1	34.89	34.89	34.89	0.44	0.538
Interacción	3	2112.66	2112.66	704.22	8.83	0.019

AB	1	774.05	774.05	829.68	10.40	0.023
AC	1	1227.59	1227.59	1227.59	15.39	0.011
BC	1	111.02	111.02	111.02	1.39	0.291
E r r o r	5	398.70	398.70	79.74		
residual						
Total	14	2902.33				

Tras calcular los valores teóricos del proceso de adsorción, se construyó una curva comparativa entre éstos y los valores experimentales. Un ajuste muy satisfactorio entre los datos calculados y los experimentales se refleja en los valores del coeficiente de correlación $R^2 = 86,26\%$ y $R^2 = 61,54\%$. La figura 4 muestra cómo el modelo es preciso en la predicción del porcentaje de remoción en todo el rango de las variables estudiadas.

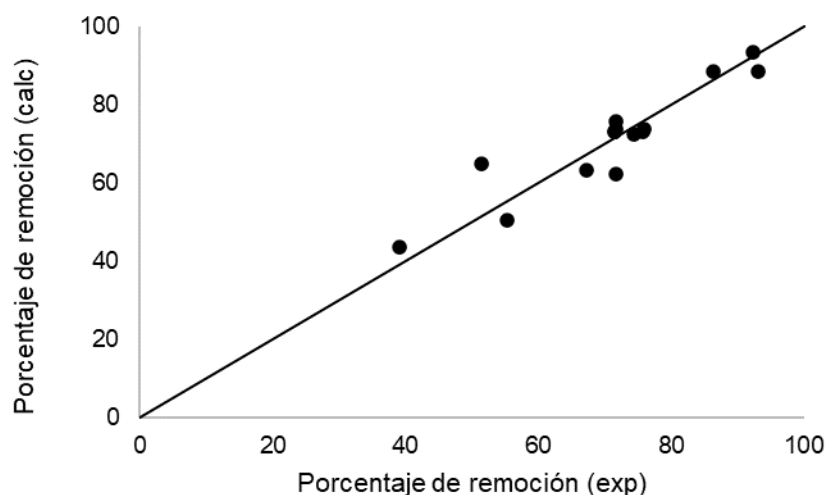


Figura 4. Resultados experimentales y calculados del diseño experimental para la remoción de mercurio. Respuestas consideradas % de remoción. 4

A continuación, para determinar la regresión de los datos de ajuste y el análisis de la varianza (ANOVA) adecuados, se realizó un estudio de los gráficos de residuos, que se definen como la diferencia entre los valores establecidos (modelo) y los valores observados (experimental). Como se muestra en la figura 5a, los residuos siguen una distribución normal; la mitad de los datos toma valores positivos (más del 50%), y la otra mitad tiene valores negativos (por debajo del 50%), concluyendo que no hay desviaciones significativas de los residuos respecto a la distribución normal. Las figuras 5b, 5.5c y 5.5d verifican la homocedasticidad de los residuos (varianza constante), lo que significa que se distribuyen simétricamente y no son interdependientes.

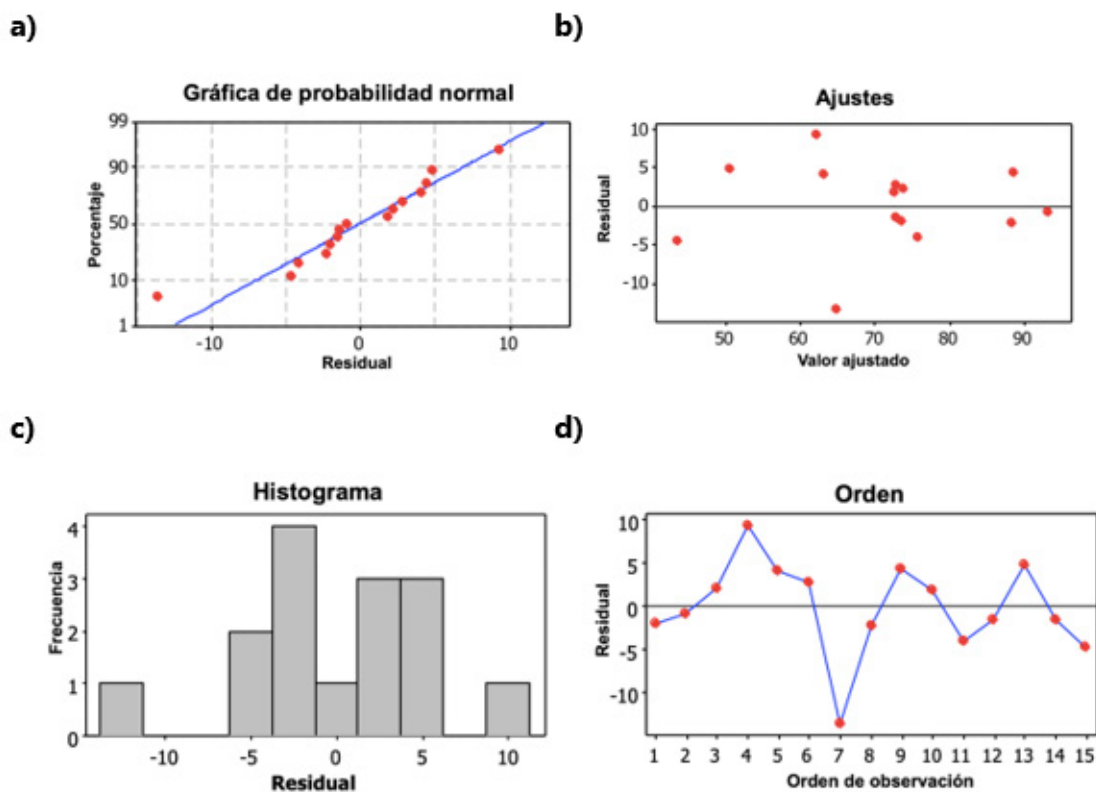


Figura 5. Gráficos de residuos para q_e a) Gráfico de probabilidad normal, b) Ajustes versus, c) Histograma y d) Orden versus 5

En general, se acepta que el mecanismo de fisisorción gobierna principalmente los fenómenos de adsorción en los materiales lignocelulósicos (como la fibra cruda de fique) a través de propiedades superficiales como la presencia de grupos funcionales que contienen oxígeno, demostrando ser un factor importante en la adsorción de mercurio [39]. La adsorción de mercurio en este tipo de superficie se ha descrito como dos fuerzas motrices fundamentales. La primera está relacionada con las estructuras de Lewis del mercurio, que podrían unirse a grupos básicos en la superficie de la fibra de fique. La segunda es la afinidad de los grupos funcionales superficiales para ionizarse cuando se sumergen en una solución acuosa, permitiendo que el oxígeno del grupo funcional intercambie cargas con el mercurio [40][41]. Sin embargo, el pH en el que se encuentra la solución es un factor que afecta a la ionización de los grupos funcionales superficiales y perturba la capacidad de adsorción porque afecta directamente al equilibrio neto de cargas en la superficie del material adsorbente.

Los modelos de isotermas de fisisorción y los modelos cinéticos químicos mostrados en las Tablas 5.4 y 5.6 permiten analizar que el mecanismo principal del Hg sobre las nanopartículas de hierro soportadas en la fibra de fique modificada es mayoritariamente de quimisorción (probablemente convolutiva con una pequeña contribución de la fisisorción). Varios estudios han informado de importantes interacciones químicas y magnéticas de las



nanopartículas de hierro con el mercurio en los procesos de adsorción. Sin embargo, la mayoría de ellos son reportados para nanopartículas sin soporte [42][43], algunos sobre nanopartículas con soporte [39][41], pero ninguno usando fibra de fique como material de soporte.

En cuanto a la adsorción física de Hg a partir de soluciones acuosas, se han comunicado algunos valores de q_m de Langmuir. Por ejemplo, para el carbón activado un $q_m = 10$ mg/g [44], para el carbón activado de aceite de palma un $q_m = 52,9$ mg/g [45] y para las cáscaras de cacahuete un $q_m = 109$ mg/g [46]. Sin embargo, no todas las variables de adsorción son comparables a las presentadas en este trabajo con fique y nanopartículas de hierro.

Finalmente, utilizando gráficos de contorno (Figura 6), se analizó la influencia del pH en el proceso de adsorción. Los resultados muestran que la adsorción de mercurio es un proceso altamente dependiente del pH, donde la mayor adsorción se logra a un pH más alto. Se ha informado previamente que el aumento del pH mejora la solubilidad de las especies de mercurio y promueve el contacto efectivo entre las moléculas de adsorbato y los adsorbentes [47]. Hilson et al. [21] y Sreedhar, et al. [48] afirmaron cómo el pH de la solución desempeña un papel esencial en los grupos funcionales superficiales del adsorbente al promover su ionización, y esos grupos ionizados se convierten en el punto focal para la adsorción. Por lo tanto, el valor pH_{zpc} del material adsorbente se convierte en una propiedad importante en la capacidad de adsorción; como se determinó en trabajos anteriores, el valor pH_{zpc} del material adsorbente es de 8,23. Si se somete el material adsorbente a un pH inferior a 8,23, la alta concentración de iones de hidronio (H_3O^+) en la solución hará que la superficie del material se cargue positivamente, dificultando así el intercambio iónico con los iones metálicos Hg^{+2} y los cationes Fe^{+3} presentes en las nanopartículas [49].

Cuando el pH de la solución aumenta por encima de 8,23, la concentración de iones hidronio disminuye, permitiendo la ionización de la superficie de la fibra de fique con nanopartículas de hierro ancladas, aumentando la adsorción de mercurio e incluso generando el intercambio entre las cargas de Fe^{+3} y Hg^{+2} (quimisorción). En general, la eficiencia de adsorción del Hg (II) disminuye con la disminución del pH. La figura 6 muestra el efecto del pH, donde se observa que la máxima adsorción se produce a $pH=10$, y para soluciones de pH 4 y pH 5,7, el rendimiento de remoción se reduce.

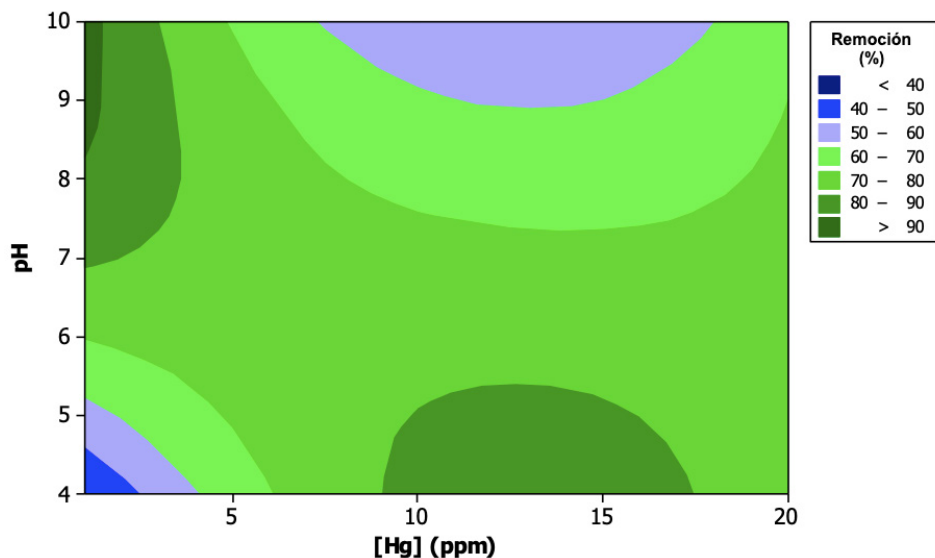


Figura 6. Gráfico de contorno de q_e (mg/g) frente al pH y la concentración inicial de mercurio 6

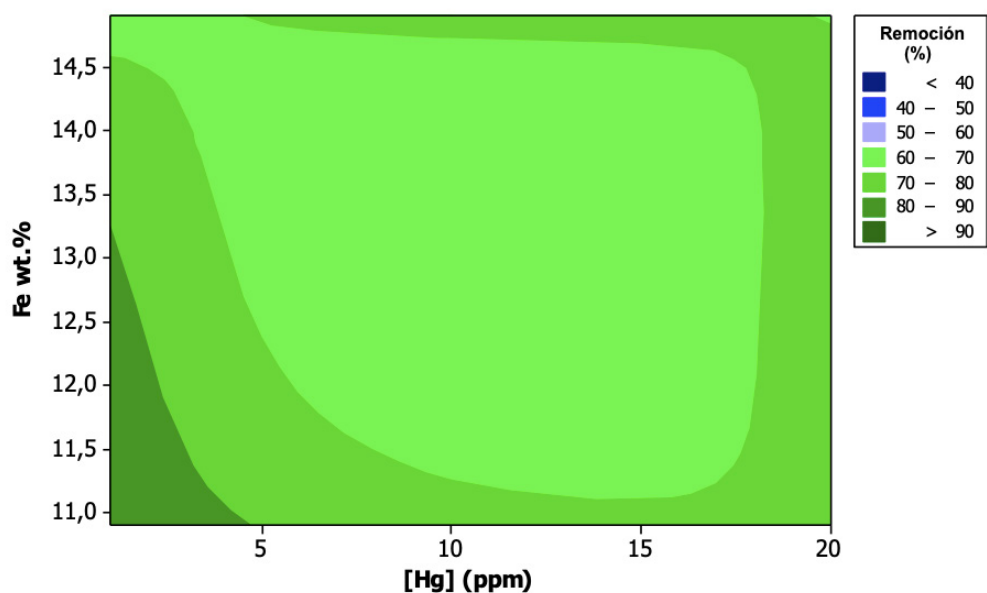


Figura 7. Gráfico de contorno de q_e (mg/g) vs. Fe wt% y concentración inicial de mercurio 7

Existe una relación directa entre la adsorción de mercurio y la concentración inicial de iones metálicos presentes en la solución a bajas concentraciones de mercurio. La capacidad de adsorción del material adsorbente es baja, mientras que aumenta al aumentar la concentración inicial; la afirmación anterior es consistente con los resultados obtenidos en la presente investigación, como se muestra en la Figura 6. Otros autores [34][46] han reportado el mismo comportamiento, que está relacionado con el hecho de que inicialmente, todos los sitios activos en la superficie de las fibras y de la fibra cargada con nanopartículas de hierro estaban vacantes, y el gradiente de concentración de los iones metálicos es relativamente alto [50]. El grado de adsorción de los iones disminuye



significativamente con el aumento del tiempo de contacto en función de la tasa de reducción de los sitios superficiales vacantes del material adsorbente.

Conclusiones

Se estudiaron los efectos de las condiciones experimentales sobre la remoción de Hg en crudo y en hierro soportado sobre fibra de fique modificada. Un diseño de experimentos Box-Behnken permitió determinar la interacción individual y combinada del principal factor estudiado (pH C_{Hg0} y Fe %wt). Se obtuvo una remoción máxima de Hg del 93,14% operando a pH C_{Hg0} : 1 ppm, y 13.2 %Fe wt. Los resultados del DOE y el análisis ANOVA concluyen que el factor principal en las condiciones de operación es el pH; los valores de pH superiores a 8,23 benefician el proceso de remoción. Se encontró que la carga de hierro en el material adsorbente tiene un efecto positivo en la adsorción.

El ajuste de los datos experimentales obtenidos a los diferentes modelos elegidos indica que la cinética química de pseudo-segundo orden y Langmuir son los que mejor se ajustan a los datos experimentales. Estos se utilizaron eficazmente para predecir la adsorción de mercurio en fibras de fique crudas y en nanopartículas de hierro soportadas en fibra de fique modificada. Estos modelos indican que el principal mecanismo de adsorción en la fibra de fique cruda es la fisisorción. Mientras tanto, el mecanismo predominante es la quimisorción en el caso de las nanopartículas de hierro soportadas en la fibra de fique modificada. Las condiciones en las que se alcanzó el mejor porcentaje de degradación (93,14%) fueron pH=10, concentración inicial de mercurio de 1ppm, y 13,2 wt%. de carga de hierro en el material adsorbente

De acuerdo con los resultados obtenidos en esta investigación, se confirmó que la fibra de fique y las nanopartículas de hierro presentan un alto potencial para eliminar el Hg (II) del agua sintética debido a la presencia de grupos hidroxilo y carbonilo en la superficie de las biomasas.

Los resultados obtenidos podrían aplicarse para eliminar el mercurio de las aguas residuales utilizando un material orgánico cargado con nanopartículas de hierro. Este enfoque resultó ser una solución prometedora, ya que combina las propiedades aportadas por cada uno de los elementos del material adsorbente. Los efectos de los grupos funcionales en la superficie del material adsorbente pueden afectar significativamente a la adsorción de mercurio. El aumento de la capacidad de secuestro del Hg también puede verse favorecido por las propiedades químicas y magnéticas señaladas para las nanopartículas de hierro.

Referencias

- [1] "Mercury | US EPA." <https://www.epa.gov/mercury> (accessed May 08, 2023).
- [2] C. O. R. Okpala, G. Sardo, S. Vitale, G. Bono, and A. Arukwe, "Hazardous properties and toxicological update of mercury: From fish food to human health safety perspective," *Crit Rev Food Sci Nutr*, vol. 58, no. 12, pp. 1986–2001, 2018.
- [3] K. Eto, "Minamata disease," *Neuropathology*, vol. 20, pp. 14–19, Sep. 2000, doi: 10.1046/j.1440-1789.2000.00295.x.
- [4] "Alarma por altos niveles de mercurio en etnias amazónicas | EL ESPECTADOR." <https://www.elespectador.com/noticias/medio-ambiente/alarma-por-altos-niveles-de-mercurio-en-etnias-amazonicas/> (accessed Jul. 24, 2020).



- [5] "Environmental Laws that Apply to Mercury | US EPA." <https://www.epa.gov/mercury/environmental-laws-apply-mercury> (accessed May 08, 2023).
- [6] A. Esmaeili, M. Mobini, and H. Eslami, "Removal of heavy metals from acid mine drainage by native natural clay minerals, batch and continuous studies," *Appl Water Sci*, vol. 9, pp. 1–6, 2019.
- [7] M. M. Matlock, B. S. Howerton, and D. A. Atwood, "Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage," *Water Res*, vol. 36, no. 19, pp. 4757–4764, Nov. 2002, doi: 10.1016/S0043-1354(02)00149-5.
- [8] Y. K. Henneberry, T. E. C. Kraus, J. A. Fleck, D. P. Krabbenhoft, P. M. Bachand, and W. R. Horwath, "Removal of inorganic mercury and methylmercury from surface waters following coagulation of dissolved organic matter with metal-based salts," *Science of The Total Environment*, vol. 409, no. 3, pp. 631–637, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.scitotenv.2010.10.030.
- [9] W. Zhang, L. Xia, K. M. Deen, E. Asselin, B. Ma, and C. Wang, "Enhanced removal of cadmium from wastewater by electro-assisted cementation process: A peculiar Cd reduction on Zn anode," *Chemical Engineering Journal*, vol. 452, p. 139692, 2023.
- [10] Y. Ku, M.-H. Wu, and Y.-S. Shen, "Mercury removal from aqueous solutions by zinc cementation," *Waste Management*, vol. 22, no. 7, pp. 721–726, Nov. 2002, doi: 10.1016/S0956-053X(02)00053-3.
- [11] M. F. Can, F. Arslan, and M. S. Çelik, "Modelling of selective retention of Cd-Ni ions from aqueous solutions by polymer enhanced ultrafiltration," *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, vol. 58, 2022.
- [12] Y. Uludag, H. Ö. Özbelge, and L. Yilmaz, "Removal of mercury from aqueous solutions via polymer-enhanced ultrafiltration," *J Memb Sci*, vol. 129, no. 1, pp. 93–99, Jun. 1997, doi: 10.1016/S0376-7388(96)00342-0.
- [13] A. Moghimi and M. Yari, "Review of procedures involving separation and Solid Phase Extraction for the determination of cadmium using spectrometric techniques," *J. Chem. Rev*, vol. 1, no. 1, pp. 1–18, 2019.
- [14] J. M. Lo, J. C. Yu, F. I. Hutchison, and C. M. Wai, "Solvent extraction of dithiocarbamate complexes and back-extraction with mercury(II) for determination of trace metals in seawater by atomic absorption spectrometry," *Anal Chem*, vol. 54, no. 14, pp. 2536–2539, Dec. 1982, doi: 10.1021/ac00251a029.
- [15] M. J. López-Muñoz, J. Aguado, A. Arencibia, and R. Pascual, "Mercury removal from aqueous solutions of HgCl₂ by heterogeneous photocatalysis with TiO₂," *Appl Catal B*, vol. 104, no. 3–4, pp. 220–228, May 2011, doi: 10.1016/j.apcatb.2011.03.029.
- [16] L. Qi, F. Teng, X. Deng, Y. Zhang, and X. Zhong, "Experimental study on adsorption of Hg (II) with microwave-assisted alkali-modified fly ash," *Powder Technol*, vol. 351, pp. 153–158, 2019.
- [17] A. K. Sen and A. K. De, "Adsorption of mercury(II) by coal fly ash," *Water Res*, vol. 21, no. 8, pp. 885–888, Jan. 1987, doi: 10.1016/S0043-1354(87)80003-9.
- [18] P. Czupryński, M. Płotka, P. Glamowski, W. Żukowski, and T. Bajda, "An assessment of an ion exchange resin system for the removal and recovery of Ni, Hg, and Cr from wet flue



gas desulphurization wastewater—a pilot study,” *RSC Adv*, vol. 12, no. 9, pp. 5145–5156, 2022.

[19] S. Chiarle, M. Ratto, and M. Rovatti, “Mercury removal from water by ion exchange resins adsorption,” *Water Res*, vol. 34, no. 11, pp. 2971–2978, Aug. 2000, doi: 10.1016/S0043-1354(00)00044-0.

[20] J. Mantey et al., “Mercury contamination of soil and water media from different illegal artisanal small-scale gold mining operations (galamsey),” *Heliyon*, vol. 6, no. 6, p. e04312, 2020.

[21] G. Hilson, “Abatement of mercury pollution in the small-scale gold mining industry: Restructuring the policy and research agendas,” *Science of The Total Environment*, vol. 362, no. 1–3, pp. 1–14, Jun. 2006, doi: 10.1016/j.scitotenv.2005.09.065.

[22] P. Hadi, M.-H. To, C.-W. Hui, C. S. K. Lin, and G. McKay, “Aqueous mercury adsorption by activated carbons,” *Water Res*, vol. 73, pp. 37–55, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.watres.2015.01.018.

[23] B. S. Inbaraj, J. S. Wang, J. F. Lu, F. Y. Siao, and B. H. Chen, “Adsorption of toxic mercury(II) by an extracellular biopolymer poly(γ -glutamic acid),” *Bioresour Technol*, vol. 100, no. 1, pp. 200–207, Jan. 2009, doi: 10.1016/j.biortech.2008.05.014.

[24] W. Tariq, M. Saifullah, T. Anjum, M. Javed, N. Tayyab, and I. Shoukat, “Removal of heavy metals from chemical industrial wastewater using agro based bio-sorbents,” *Acta Chemica Malaysia*, vol. 2, no. 2, pp. 9–14, 2018.

[25] A. Demirbas, “Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review,” *J Hazard Mater*, vol. 157, no. 2–3, pp. 220–229, Sep. 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.01.024.

[26] T. Cuervo, C. Sierra, and H. Zea, “Nanostructured MnO₂ catalyst in *E. crassipes* (water hyacinth) for indigo carmine degradation,” *Revista Colombiana de Química*, vol. 45, no. 2, p. 30, 2016, doi: 10.15446/rev.colomb.quim.v45n2.60395.

[27] J. Wang, T. Wang, Q. Wang, and W.-P. Pan, “Removing ionic and organic mercury from light hydrocarbon liquids by ordered zeolite-templated carbon doped with sulphur,” *J Clean Prod*, vol. 339, p. 130698, 2022.

[28] S. Vitolo and R. Pini, “Deposition of sulfur from H₂S on porous adsorbents and effect on their mercury adsorption capacity,” *Geothermics*, vol. 28, no. 3, pp. 341–354, Jun. 1999, doi: 10.1016/S0375-6505(99)00012-7.

[29] X.-W. Wu, H.-W. Ma, J.-H. Li, J. Zhang, and Z.-H. Li, “The synthesis of mesoporous aluminosilicate using microcline for adsorption of mercury(II),” *J Colloid Interface Sci*, vol. 315, no. 2, pp. 555–561, Nov. 2007, doi: 10.1016/j.jcis.2007.06.074.

[30] G. K. Darbha, A. Ray, and P. C. Ray, “Gold Nanoparticle-Based Miniaturized Nanomaterial Surface Energy Transfer Probe for Rapid and Ultrasensitive Detection of Mercury in Soil, Water, and Fish,” *ACS Nano*, vol. 1, no. 3, pp. 208–214, Oct. 2007, doi: 10.1021/nn7001954.

[31] K. Bastidas, C. Sierra, and H. Zea, “Heterogeneous Fenton oxidation of Orange II using iron nanoparticles supported on natural and functionalized fique fiber,” *J Environ Chem Eng*, vol. 6, no. 4, pp. 4178–4188, Aug. 2018, doi: 10.1016/J.JECE.2018.06.001.



- [32] K. G. Bastidas, M. F. R. Pereira, C. A. Sierra, and H. R. Zea, "Study and characterization of the lignocellulosic Figue (*Furcraea Andina* spp.) fiber," *Cellulose*, vol. 29, no. 4, pp. 2187–2198, Mar. 2022, doi: 10.1007/S10570-021-04377-6/METRICS.
- [33] X. Guo, M. Li, A. Liu, M. Jiang, X. Niu, and X. Liu, "Adsorption mechanisms and characteristics of Hg²⁺ removal by different fractions of biochar," *Water (Basel)*, vol. 12, no. 8, p. 2105, 2020.
- [34] B. S. Inbaraj and N. Sulochana, "Mercury adsorption on a carbon sorbent derived from fruit shell of *Terminalia catappa*," *J Hazard Mater*, vol. 133, no. 1–3, pp. 283–290, May 2006, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2005.10.025.
- [35] Q. Hu, Y. Liu, C. Feng, Z. Zhang, Z. Lei, and K. Shimizu, "Predicting equilibrium time by adsorption kinetic equations and modifying Langmuir isotherm by fractal-like approach," *J Mol Liq*, vol. 268, pp. 728–733, 2018.
- [36] Y. Liu, "Some consideration on the Langmuir isotherm equation," *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 274, no. 1–3, pp. 34–36, Feb. 2006, doi: 10.1016/J.COLSURFA.2005.08.029.
- [37] G. Castellar, E. Angulo, A. Zambrano, and D. Charris, "Equilibrio de adsorción del colorante azul de metileno sobre carbón activado," *Revista UDCA Actualidad & Divulgación Científica*, vol. 16, no. 1, pp. 263–271, 2013.
- [38] X. Sun, J. Y. Hwang, and S. Xie, "Density functional study of elemental mercury adsorption on surfactants," *Fuel*, vol. 90, no. 3, pp. 1061–1068, Mar. 2011, doi: 10.1016/J.FUEL.2010.10.043.
- [39] P. N. Diagboya, B. I. Olu-Owolabi, and K. O. Adebawale, "Synthesis of covalently bonded graphene oxide–iron magnetic nanoparticles and the kinetics of mercury removal," *RSC Adv*, vol. 5, no. 4, pp. 2536–2542, Dec. 2014, doi: 10.1039/C4RA13126F.
- [40] M. E. A. El-Sayed, "Nano-adsorbents for water and wastewater remediation," *Science of the Total Environment*, vol. 739, p. 139903, 2020.
- [41] Y. C. Sharma, V. Srivastava, V. K. Singh, S. N. Kaul, and C. H. Weng, "Nano-adsorbents for the removal of metallic pollutants from water and wastewater," <https://doi.org/10.1080/09593330902838080>, vol. 30, no. 6, pp. 583–609, 2009, doi: 10.1080/09593330902838080.
- [42] E. Vélez et al., "Mercury removal in wastewater by iron oxide nanoparticles," in *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, 2016, p. 012050.
- [43] H. Parham, B. Zargar, and R. Shiralipour, "Fast and efficient removal of mercury from water samples using magnetic iron oxide nanoparticles modified with 2-mercaptobenzothiazole," *J Hazard Mater*, vol. 205, pp. 94–100, 2012.
- [44] K. Kadirvelu, M. Kavipriya, C. Karthika, N. Vennilamani, and S. Pattabhi, "Mercury (II) adsorption by activated carbon made from sago waste," *Carbon N Y*, vol. 42, no. 4, pp. 745–752, 2004.
- [45] A. P. Ramírez, S. Giraldo, E. Flórez, and N. Acelas, "Preparación de carbón activado a partir de residuos de palma de aceite y su aplicación para la remoción de colorantes Preparation of activated carbon from palm oil wastes and their application for methylene



- blue removal Abstract Preparação de carvão ativa," *Afinidad*, vol. 559, pp. 203–210, 2012.
- [46] C. Namasivayam and K. Periasamy, "Bicarbonate-treated peanut hull carbon for mercury (II) removal from aqueous solution," *Water Res*, vol. 27, no. 11, pp. 1663–1668, 1993.
- [47] C. B. Lopes et al., "Effect of pH and temperature on Hg²⁺ water decontamination using ETS-4 titanosilicate," *J Hazard Mater*, vol. 175, no. 1–3, pp. 439–444, 2010.
- [48] M. K. Sreedhar, A. Madhukumar, and T. S. Anirudhan, "Evaluation of an adsorbent prepared by treating coconut husk with polysulphide for the removal of mercury from wastewater," 1999.
- [49] Bastidas Gomez K. Wastewater treatment using an iron nanocatalyst supported on Fique fibers. [tesis de maestría en Internet]. Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá, 2016. [citada 6 Jun 2023]. 62 P. Disponible en: <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/58878>
- [50] T. Budinova, N. Petrov, J. Parra, and V. Baloutzov, "Use of an activated carbon from antibiotic waste for the removal of Hg (II) from aqueous solution," *J Environ Manage*, vol. 88, no. 1, pp. 165–172, 2008.