



UNIVERSIDAD PERUANA  
**CAYETANO HEREDIA**  
ESCUELA DE POSGRADO

“ADSORCIÓN DE COLORANTES  
CATIONICOS EN SOLUCIONES ACUOSAS  
POR PERLAS DE ALGINATO DE CALCIO  
CON MAGHEMITA”

TESIS PARA OPTAR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN QUÍMICA

NORMA AMPARO CUIZANO VARGAS

LIMA – PERÚ

2018

*Asesor: Nelson Tapia Huanambal MSc. Ph. D.*

*Co- asesor: Abel Navarro Aliaga MSc. Ph. D.*

## **AGRADECIMIENTOS**

A Margarita y Ulpiano padres ejemplares, por su valioso amor y constante apoyo.

A mi familia, siempre deseando lo mejor para mí.

A un pedacito de cielo, Fátima Margarita gracias por existir.

A mi amigo Abel Navarro en las buenas y las malas, gracias por tus consejos expertos en biosorción.

A mi profesora y amiga Bertha Llanos<sup>†</sup>, por los consejos y sugerencias brindadas en todo el proceso de investigación y al Dr. Nelson Tapia por su apoyo en la culminación de mi tesis.

A Rosario Sun Kuo, por su disposición en apoyarme al presentar el proyecto y sus valiosos comentarios y aportes en el mismo. A Oscar Herrera y Luciano Bellatín, por ser excelentes compañeros y hacer de esta investigación días muy amenos.

A la Sección Química - Departamento de Ciencias Exactas, Facultad de Ciencias y Filosofía: “Alberto Cazorla Tálleri” de la Universidad Peruana Cayetano Heredia.

A la empresa L’Oreal Perú, por el financiamiento otorgado a través del premio “POR LA MUJER EN LA CIENCIA 2012” y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología e Innovación Tecnología (CONCYTEC) del Perú.

## ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS

RESUMEN

ABSTRACT

ÍNDICE

<b>1.</b>	<b>INTRODUCCIÓN.</b>	<b>1</b>
1.1	PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN.	3
1.2	JUSTIFICACIÓN DEL ESTUDIO.	5
<b>2.</b>	<b>HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.</b>	<b>7</b>
2.1	HIPÓTESIS.	7
2.2	OBJETIVOS.	8
2.2.1	Objetivo Principal.	8
2.2.2	Objetivos Específicos.	8
<b>3.</b>	<b>MARCO TEÓRICO.</b>	<b>9</b>
3.1	Alginato.	9
3.2	Maghemita.	11
3.3	COLORANTES CATIONICOS	13
3.3.1	Los tintes de cabello.	13
3.3.2	Los colorantes.	15
3.3.3	Los pigmentos.	18
3.3.4	Índice de Color (C.I.; Color Index).	19
3.3.5	Nombres Genéricos (C.I.; Generic Names).	20
3.3.6	Colorante Azul Básico 99.	20
3.3.7	Colorante Amarillo Básico 57.	22
3.3.8	Colorante Rojo Ácido 18.	23

3.4	PROCESO DE ADSORCIÓN.	24
3.4.1	Biosorción.	24
3.4.2	Quimisorción y Fisorción.	25
3.4.3	Adsorción.	27
3.4.4	Factores influyentes en la adsorción.	27
3.5	ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.	29
3.5.1	Isoterma de Langmuir.	30
3.5.2	Isoterma de Freundlich.	31
3.5.3	Isoterma de Redlich - Peterson	32
3.5.4	Isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R).	33
3.5.5	Isoterma de Temkin	33
3.6	OBTENCIÓN DE PARÁMETROS: REGRESIÓN LINEAL Y NO LINEAL.	36
3.7	CINÉTICA DE ADSORCIÓN.	37
3.8	CARACTERIZACIÓN DE ADSORBATOS Y ADSORBENTES	40
3.8.1	Análisis por difracción de rayos X (XRD).	40
3.8.2	Análisis por espectroscopia Mössbauer.	41
3.8.3	Análisis por espectroscopía infrarroja (FTIR).	42
3.8.4	Espectroscopia de absorción ultravioleta-visible (UV-VIS).	42
3.8.5	Titulaciones potenciométricas.	43
3.8.6	Análisis Termogravimétrico.	43
3.8.7	Análisis por microscopía electrónica de barrido y EDAX.	44

<b>4.</b>	<b>PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>44</b>
4.1	MATERIALES Y EQUIPOS	44
4.2	METODOLOGÍA.	48
4.2.1	PREPARACIÓN DE LOS ADSORBENTES.	48
4.2.2	PREPARACIÓN DE SOLUCIONES COLORANTES.	52
4.2.3	EXPERIMENTOS DEL PROCESO DE ADSORCIÓN	55
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>60</b>
5.1	CARACTERIZACIÓN DE ADSORBENTES Y ADSORBATOS.	60
5.1.1	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR).	60
5.1.2	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE ADSORBENTES.	66
5.1.3	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X.	68
5.1.4	TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA.	74
5.1.5	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).	75
5.1.6	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.	76
5.2	ENSAYOS DE ADSORCIÓN.	78
5.2.1	DETERMINACIÓN DEL pH ÓPTIMO PARA CADA ADSORBENTE.	78
5.2.2	DETERMINACIÓN DE LA MASA ÓPTIMA PARA CADA ADSORBENTE.	80
5.2.3	ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.	82
5.2.4	CINÉTICAS DE ADSORCIÓN.	86
5.2.5	EFFECTO DE LA FUERZA IÓNICA EN LA ADSORCIÓN DE LOS COLORANTES CATIONICOS.	89

5.2.6 ANÁLISIS EDX Y MICROSCOPIA SEM DE LOS ADSORBENTES DESPUÉS DE LA ADSORCIÓN DE AZ99 Y AM57.	91
5.2.7 ENSAYOS DE DESORCIÓN.	94
<b>6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	<b>95</b>
<b>7. CONCLUSIONES</b>	<b>110</b>
<b>8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>112</b>
<b>9. ANEXOS</b>	<b>125</b>

## RESUMEN

El objetivo del presente trabajo fue estudiar el uso de las perlas de alginato de calcio (PALG) y las perlas de alginato de calcio con maghemita (PAMGH), en el proceso de adsorción de los colorantes catiónicos: Amarillo Básico 57 (AM57) y Azul Básico 99 (AZ99), que se usan en la fabricación de tintes de cabello. El proceso de adsorción de estos colorantes se llevó a cabo en soluciones acuosas, los parámetros evaluados fueron: pH, masa de adsorbente, concentración antes y después del proceso de adsorción, fuerza iónica y desorción, también se evaluó la cinética del proceso de adsorción. Para la caracterización fisicoquímica de los materiales adsorbentes se utilizaron técnicas como: Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Difracción de rayos X (XRD), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) y Análisis Termogravimétrico (TGA), entre otros. Para interpretar los datos experimentales correspondientes a las isotermas de adsorción se utilizaron los siguientes modelos: Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin y Dubinin – Radushkevich. El modelo que mejor describe el proceso de adsorción de estos colorantes fue el de Freundlich, a través del cual se determinó una alta capacidad de adsorción para el colorante AZ99 con las PALG igual a  $89,14 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  y para las PAMGH igual a  $81,74 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  con una masa óptima de 10 mg; caso contrario con el colorante AM57 se alcanzó un  $q_{\text{máx}}$  de  $5,04 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  en las PALG con una masa óptima de 20 mg. La cinética del proceso de adsorción, se describe a través del modelo de Weber y Morris, alcanzando el equilibrio en 10 h para PALG y 12 h para PAMGH. La fuerza iónica en la solución disminuye la adsorción en todos los casos y la mayor desorción se ve favorecida con las soluciones diluidas de cloruro de sodio.

**Palabras claves:** *Biosorción, maghemita, perlas de alginato, perlas magnéticas de alginato, colorantes, Amarillo Básico 57, Azul Básico 99.*

## **ABSTRACT**

The objective of the present work was to study the use of the alginate beads of calcium (PALG) and alginate beads of calcium with maghemite (PAMGH), in the process of adsorption of cationic dyes: Basic Yellow 57 (AM57) and Basic Blue 99 (AZ99) both used in the manufacture of hair dyes. The adsorption process of these dyes was carried out in aqueous solutions, the parameters evaluated were: pH, adsorbent mass, concentration before and after the adsorption process, ionic strength and desorption, the kinetics of the adsorption process were also evaluated. For physicochemical characterization of the adsorbents materials were used techniques such as: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Dispersive X-ray Energy Spectroscopy (EDX) and Thermogravimetric Analysis (TGA), among others. To interpret the experimental data corresponding to the adsorption isotherms, the following models were used: Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin and Dubinin-Radushkevich. The model that best describes the adsorption process of these dyes was that of Freundlich, through which a high capacity of adsorption was determined for the dye AZ99 dye, with the PALG equal to 89,14 mg.g<sup>-1</sup> and for the PAMGH equal to 81,74 mg.g<sup>-1</sup> with an optimum mass of 10 mg; otherwise with the AM57 dye, a  $q_{\text{máx}}$  of 5,04 mg.g<sup>-1</sup> was reached in the PALG with an optimum mass of 20 mg.

The kinetics of the adsorption process is described through the Weber and Morris model, reaching equilibrium at 10 h for PALG and 12 h for PAMGH. The ionic strength in the solution decreases the adsorption in all cases and the greater desorption is favored with the diluted solutions of sodium chloride.

**Keywords:** *Biosorption, maghemite, alginate beads, magnetic alginate beads, dyes: Basic Yellow 57, Basic Blue 99.*

## ANEXOS

Anexo N°1: Determinación de la longitud de onda de máxima absorción de los colorantes RA18, AZ99 y AM57 en función del pH.

Anexo N°2: Determinación de pH de neutralización y masa equivalente de los adsorbentes PALG y PAMGH a partir de la titulación potenciométrica.

Anexo N°3: Data para la determinación de pH óptimo en la adsorción de los colorantes.

Anexo N°4: Data para la determinación de masa óptima de cada adsorbente.

Anexo N°5: Data para la determinación de las isothermas de adsorción de cada adsorbente y linearización de gráficas según modelos.

Anexo N°6: Data para la determinación de las cinéticas de adsorción para los colorantes AM 57 y AZ99 y linearización de gráficas según modelos.

Anexo N°7: Data para la determinación del efecto salino en la adsorción de los colorantes AM57 y AZ99.

Anexo N°8: Data para la determinación de la desorción del adsorbente AZ99.

Anexo N°9: Determinación del área superficial de PALG por el método del Azul de metileno.

Anexo N°10: Determinación del porcentaje de humedad de PALG.

Anexo N°11: Cuadro comparativo de valores obtenidos aplicando la ecuación de Langmüir en la adsorción de diversos colorantes y adsorbentes.

Anexo N° 12: Fotografías.

## ÍNDICE DE ABREVIATURAS

Abreviatura

Descripción

AZB99	Colorante Azul Básico 99.
AM57	Colorante Amarillo Básico 57.
RA18	Colorante Rojo Ácido 18.
PALG	Perlas de alginato de calcio.
PAMGH	Perlas de alginato de calcio con maghemita.
MAGH	Maghemita.
MAGT	Magnetita.
q	Capacidad de adsorción del adsorbato en el adsorbente expresado en mg de adsorbato / g de adsorbente.
q <sub>máx</sub>	Capacidad de adsorción máxima en mg/g.
q <sub>e</sub>	Capacidad de adsorción en equilibrio en mg/g.
q <sub>t</sub>	Cantidad de colorante adsorbido en el equilibrio en un tiempo determinado.
C <sub>i</sub>	Concentración inicial del colorante en la solución.
C <sub>f</sub>	Concentración en el equilibrio del colorante en la solución.
C <sub>e</sub>	Concentración de adsorbible en fase líquida en mg/L.
S	Cantidad de biosorbente expresada en g.
g	Gramo.
kg	Kilogramo.
b	Constante de Langmuir para velocidad de adsorción.
K <sub>F</sub>	Constante de Freundlich para capacidad de adsorción.
n	Constante de Freundlich para la intensidad de adsorción.
ε	Potencial de Polanyi.
β	Constante de Redlich Peterson limitado a 0 y 1.
k <sub>1</sub>	Constante de velocidad de adsorción de pseudo primer

	orden.
$k_2$	Constante de velocidad de adsorción de pseudo segundo orden.
$K_d$	Constante de difusión intraparticular ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5}$ ).
$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Kilo Joule por mol.
M	Molar.
$\text{mg/L}$	miligramos por litro.
$\text{g/kg}$	gramo por Kilogramo.
$\text{g/mol}$	gramo por mol.
nm	nanómetro
mm	milímetro.
cm	centímetro.
mL	mililitro.
$\mu\text{m}$	micrómetro.
L	litro.
h	hora(s).
CAS	Chemical Abstract Service Number.
CI	Colour Index.
COLIPA	European Cosmetics Association.
UV-VIS	Espectroscopia de absorción ultravioleta-visible.
XRD	Análisis por difracción de rayos X.
EDAX	Espectroscopía de rayos por energía dispersiva.
FTIR	Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier
MEB	Microscopía electrónica de barrido (sistema de detección en SEM).

TGA	Análisis termogravimétrico.
H <sup>+</sup>	Ion hidronio.
OH <sup>-</sup>	Ion hidroxilo.
%	Porcentaje.
°C	Grados Centígrado.
K	Grados Kelvin.
ΔG	Variación de la energía libre de Gibbs (J /mol).
ΔH	Variación de la entalpía.
ΔS	Variación de la entropía.
Δ	Calor.
rpm	Revoluciones por minuto.
COD	Demanda química de oxígeno.
BOD	Demanda bioquímica de oxígeno.
pH	Potencial de Hidrógeno.
pKa	Logaritmo negativo de la constante de disociación. ácida de un ácido débil.
FDA	Food and Drug Administration.
EEUU	Estados Unidos.

## 1. INTRODUCCIÓN.

El cabello no tiene función vital en el cuerpo humano, es un anexo de la epidermis y cubre los tejidos externos de la mayoría de los mamíferos<sup>1</sup>; representa un signo externo de salud y comunicación social<sup>2</sup>.

El cabello humano consiste químicamente de 85% proteína, 7% agua, 3% lípidos, 4,7% proteínas sulfuradas (como cisteína), y bajas concentraciones de minerales traza (hierro, cinc y cobre, entre otros)<sup>3</sup>. Los humanos tienen entre 90 -150 mil fibras capilares en el cuero cabelludo que crecen a 1 cm / mes (0,37 mm / día), y la cantidad normal de cabello perdido está entre 50 y 100 fibras por día. El diámetro del pelo varía de 15 a 110  $\mu\text{m}$ , dependiendo de la raza<sup>1</sup>.

El uso de tintes de cabello se remonta a unos 4000 años, por ejemplo: en el cabello de las momias egipcias fue encontrado un tinte llamado henna y en la época del Imperio Romano se encontraron peines de plomo que eran inmersos en vinagre para pasarlos por los cabellos oscureciendo las canas<sup>2,3</sup>.

Se ha determinado que la piel humana no es una barrera impermeable para algunas sustancias, hecho que dio inicio a la investigación de absorción de tintes de cabello y de sus ingredientes<sup>4</sup>.

Los colorantes utilizados en los tintes de cabello son considerados contaminantes orgánicos, por su composición química y debido al aspecto coloreado que le confieren al agua aun siendo utilizado a bajas concentraciones (menor a 1 ppm)<sup>5</sup>, además su toxicidad no ha sido descartada a concentraciones más altas de las usadas, existiendo además enfermedades relacionadas al uso de tintes de cabello<sup>2,3</sup>.

Debido a la extensión y frecuencia del contacto humano con los tintes de cabello, se desechan alrededor de 40,000 – 50,000 toneladas de colorantes de las diversas industrias<sup>6</sup> a los efluentes.

Los colorantes catiónicos: AM57 y AZ99, fueron seleccionados, debido a su presencia en diversos productos en la industria cosmética del cabello.

Los colorantes catiónicos (más tóxicos que los aniónicos<sup>6</sup>) pueden interactuar con superficies celulares cargadas negativamente permitiendo un proceso de adsorción que la bioremediación aprovecha para lograr la descontaminación de efluentes en búsqueda de nuevas tecnologías compatibles y poco perjudiciales con el medio ambiente<sup>5-13</sup>.

La adsorción es uno de los procesos más efectivos en el tratamiento de aguas residuales, utilizado con el fin de reducir contaminantes que al ser comparada con tecnologías como: adsorción-ultrafiltración<sup>14,15</sup>, adsorción catalítica: oxidación - reducción<sup>16</sup>, proceso electro-Fenton<sup>17</sup>, degradación fotocatalítica<sup>18</sup>, membranas de intercambio iónico<sup>19</sup>, degradaciones químico-biológicas<sup>20</sup>, oxidación química<sup>21</sup>, y coagulación - floculación<sup>22</sup>, tiene una gran eficiencia y menor costo.

Numerosos estudios basados en el uso del biopolímero alginato, han establecido que este biosorbente tiene una alta afinidad en la adsorción de metales pesados, compuestos fenólicos<sup>23-31</sup> y de muchas clases de colorantes<sup>5-13</sup>, por lo que se propone que el uso de perlas de alginato de calcio logrará maximizar la cantidad de sitios activos del adsorbente aumentando la capacidad de adsorción de los colorantes catiónicos mediante interacciones iónicas.

El uso de maghemita en las perlas de alginato como material magnético (bionanocompósito<sup>32</sup> magnético) es una tecnología innovadora que está creciendo

en el tratamiento de aguas residuales<sup>33-36</sup> cuya finalidad es la de facilitar la recuperación del adsorbente mediante la aplicación de un campo magnético.

### **1.1 PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN.**

Los tintes de cabello contienen sustancias tóxicas estructuralmente complejas debido a la presencia de metales, sustancias orgánicas aromáticas, etc., que al ser liberados en la hidrosfera causan un aspecto antiestético y disminuyen la penetración de la luz solar en los mares, alterando la biota, ya que estas moléculas absorben la radiación solar (vital para la fotosíntesis) y privan de esa energía a las plantas acuáticas (fitoplancton) y otros microorganismos que requieren el uso de la energía solar para su supervivencia<sup>2</sup>.

Se ha determinado de que la piel humana no es una barrera impermeable para algunas sustancias, lo que dio inicio a la investigación de absorción de tintes de cabello y de sus ingredientes <sup>2-4, 37-38</sup>.

Actualmente, existe una controversia acerca de las consecuencias en la salud que podrían resultar del uso de tintes de cabello. Publicaciones vinculadas con los daños de estos tintes incluyen los siguientes estudios:

(i) Un estudio de la *Administración de Alimentos y Medicamentos de los Estados Unidos* (de sus siglas en inglés, FDA) encontró que el acetato de plomo (el ingrediente activo de productos oscurecedores graduales como la fórmula Grecian) es potencialmente tóxico.

(ii) Hay una serie de artículos científicos<sup>3-4,37-38</sup> que vinculan el desarrollo de algunas formas de cáncer (incluyendo leucemia, linfoma no-Hodgkin, cáncer de

vesícula, cáncer de sangre, disfunción renal, sistema reproductor, hígado cerebro y sistema nervioso central) con el uso de tintes de cabello.

(iii) Un conocido carcinógeno humano, 4-ABP (4-aminobifenilo), fue encontrado en algunos tintes de cabello<sup>2</sup>. Si bien la seguridad de los cosméticos en los EE.UU. incluyendo el de los tintes de cabello, está bajo la responsabilidad legal de la US Food and Drug Association (FDA), la seguridad de los ingredientes es grandemente auto-regulada. Durante los últimos 35 años, el panel experto de Revisión de ingredientes cosméticos (CIR) revisó y publicó declaraciones de seguridad de más de 650 ingredientes, muchos de los cuales fueron encontrados como “seguros de usar” o “seguros bajo restricciones específicas”<sup>1,2</sup>.

Los colorantes catiónicos son utilizados en la industria cosmética del cabello y tienen una alta gama de colores siendo visibles incluso a muy bajas concentraciones<sup>6</sup>. Dado el deseo intrínseco del ser humano por mejorar su apariencia física, los tintes de cabello juegan un rol importante para alcanzar los estándares de belleza; siendo el aumento del uso de estos de forma exponencial, lo que ha conducido al incremento de sus desechos.

Actualmente, Sharma et al.<sup>28</sup> y Bronaugh et al.<sup>29</sup>, han usado adsorbentes naturales para la remoción de tintes orgánicos. Mozia et al.<sup>30</sup>, han usado degradación fotoquímica para la eliminación del colorante Rojo Ácido 18 y Ngomsik et al.<sup>22</sup> utilizaron adsorbentes magnéticos exitosamente<sup>22-23</sup>.

En este aspecto en esta investigación se plantea el uso de perlas de alginato de calcio (PALG)<sup>5-6</sup> y perlas de alginato de calcio con maghemita (PAMGH)<sup>35-37</sup> en la adsorción de los colorantes AM57 y AZ99 convirtiéndose en una alternativa innovadora y tecnológicamente limpia para el tratamiento de aguas contaminadas.

## **1.2 JUSTIFICACIÓN DEL ESTUDIO.**

El tratamiento y eliminación de los tintes que se encuentran en las aguas residuales es uno de los problemas más serios en la preservación del medio ambiente. Los colorantes sintéticos son compuestos orgánicos altamente solubles en agua y resistentes a la fotodegradación y biodegradación, causando efectos dañinos en los organismos que viven en el agua. La presencia de color en el agua incrementa los niveles de: la demanda química de oxígeno (COD) y la demanda bioquímica de oxígeno (BOD) en los recursos acuáticos<sup>39</sup>.

A nivel mundial se han ido estableciendo normativas para el control de la disposición de aguas residuales, por ejemplo, en Estados Unidos desde 1972 rige la Ley Federal de Control de Contaminación del agua (CWA: Clean Water Act), y la Agencia de Protección Ambiental (EPA: Environmental Protection Agency), que proponen restaurar y mantener la integridad de las aguas mediante la asistencia técnica para el tratamiento de aguas residuales<sup>40</sup>. En Perú, el Ministerio del Ambiente, a través de la Dirección General de Calidad Ambiental elabora los Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para agua y los Límites Máximos Permisibles orientados a controlar y mantener la calidad del agua<sup>41</sup>. Las entidades vinculadas a la fiscalización ambiental son: Ministerio de Vivienda, Construcción y Saneamiento, Autoridad Nacional del Agua (ANA), Gobiernos Locales (Municipalidades Provinciales y Distritales), Organismo de Evaluación y Fiscalización Ambiental (OEFA), Superintendencia Nacional de Servicios de Saneamiento (SUNASS), Entidades Prestadoras de Servicios de Saneamiento (EPS Saneamiento), Ministerio de Salud (MINSA) y Dirección General de Salud Ambiental (DIGESA).

Éstas se rigen de la Ley N° 28611- “Ley General del Ambiente” y su modificatoria Decreto Legislativo DL N°1055-2008, la cual establece lineamientos para la disposición de las aguas residuales en su Artículo 121°- “Del vertimiento de aguas residuales”. Además, de la Ley N°29338- “Ley de Recursos Hídricos”, y su modificatoria el DL N°1285-2016; que en sus Artículo 76°- “Vigilancia y Fiscalización del agua” y 79°- “Vertimiento de agua residual”, indica que la ANA fiscaliza el cumplimiento de las normas de calidad ambiental del agua y autoriza el vertimiento del agua residual tratada a un cuerpo natural de agua continental o marina, sobre la base de los ECA”<sup>42,43</sup>.

Existen distintos tratamientos para aguas residuales contaminadas con colorantes, tales como: adsorción-ultrafiltración<sup>14,15</sup>, adsorción catalítica: oxidación - reducción<sup>16</sup>, degradación fotocatalítica<sup>18</sup>, membranas de intercambio iónico<sup>19</sup>, degradaciones químico-biológicas<sup>20</sup>, oxidación química<sup>21</sup>, y coagulación - floculación<sup>22</sup> siendo pocos los casos reportados como totalmente exitosos<sup>4</sup>.

Entre las técnicas físico químicas de eliminación de colorantes, el proceso de adsorción tipo Batch es un primer paso por ser de diseño simple y de fácil operación, con miras a su aplicabilidad en países en vías de desarrollo como Sudamérica<sup>6,44</sup>.

El alginato es un polímero versátil, capaz de adsorber diversos tipos de compuestos<sup>23-31</sup>. El efecto sinérgico de la mezcla de un material magnético en perlas de alginato, facilita la separación del adsorbente de la solución con la ayuda de un campo magnético. Este nuevo tipo de material compuesto<sup>33-36</sup> abre nuevos caminos para la separación de sustancias contaminantes de aguas residuales.

## **2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.**

### **2.1 HIPÓTESIS.**

- La formación de perlas de gel de alginato de calcio maximizan las propiedades mecánicas y químicas del biopolímero al formarse redes tridimensionales dentro del material.
- La carga positiva de los colorantes catiónicos AM57 y AZ99, permitirá la interacción con las cargas negativas de las perlas de alginato de calcio y de esta manera se observará el fenómeno de intercambio iónico.
- La maghemita recubierta con iones citrato se mezclará con una solución de alginato de calcio para después obtener las perlas de alginato de calcio con maghemita (PAMGH). La presencia de este material magnético servirá para la recuperación de las perlas de las aguas en presencia de magnetos.

## **2.2 OBJETIVOS.**

### **2.2.1 Objetivo Principal.**

- Determinar los parámetros óptimos del proceso de adsorción en Batch tales como: pH, masa, concentración, fuerza iónica; de los colorantes catiónicos AM57 y AZ99 por los adsorbentes preparados PALG y PAMGH. |
- Determinar la cinética del proceso de adsorción para determinar el tiempo que demora en alcanzar el estado de equilibrio de adsorción.

### **2.2.2 Objetivos Específicos.**

- Preparación de los compuestos magnéticos y caracterización (magnetita y maghemita).
- Preparación de perlas magnéticas: la maghemita recubierta con iones citrato se mezcla con una solución de alginato de sodio para la producción de PAMGH, con el fin de simplificar su separación en sistemas acuosos.
- Caracterización de las adsorbentes: perlas de alginato de calcio y perlas de gel de alginato de calcio con maghemita antes y después del proceso de adsorción.
- Caracterización de los colorantes catiónicos: AM57 y AZ99.
- Correlacionar los resultados experimentales con los modelos teóricos de adsorción de tal manera que permita explicar el proceso de adsorción.
- Estudiar el proceso de desorción de los colorantes AM57 y AZ99.

## **3. MARCO TEÓRICO.**

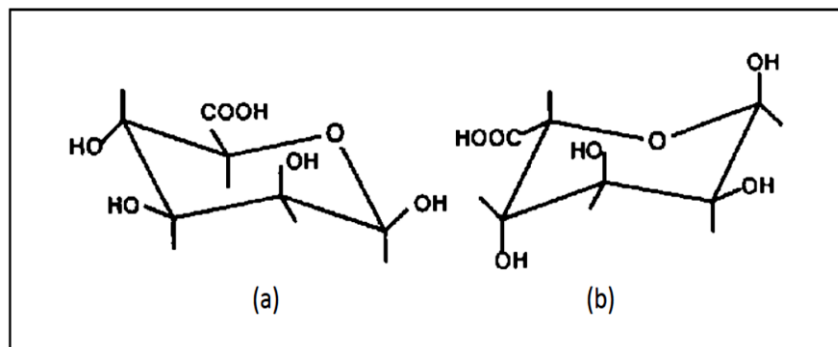
### **3.1 Alginato.**

El alginato se encuentra en todas las algas pardas constituyendo el 10-40% del peso seco (no tratado) y también en algunas especies bacterianas<sup>44</sup>, puede estar presente en la matriz de la pared celular y en el mucílago o material intracelular.

Su abundancia depende de la profundidad marina en donde crecen las algas y también muestra variaciones estacionales. Este último puede reflejar cambios asociados con las etapas de crecimiento<sup>45</sup>.

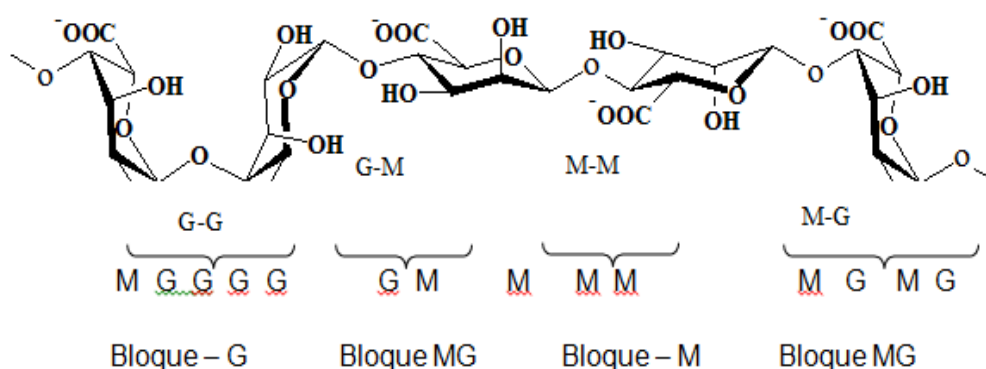
Es no tóxico, biocompatible y biodegradable, y por lo tanto se usa ampliamente para varias aplicaciones como: industrias de alimentos, industrias farmacéuticas y en aplicaciones médicas<sup>2-6</sup>.

Se compone principalmente de ácido  $\alpha$ -L-gulurónico (G) y los residuos de ácido  $\beta$ -D-manurónico (M) unidos por enlaces 1,4 – glicosídicos, ver figura 1. Las unidades G y M están dispuestas de una manera irregular, coexistiendo las secuencias MM, GG, MG y GM, estas distribuciones permiten formar un hidrogel tridimensional en presencia de cationes divalentes en medios acuosos, como los iones  $\text{Ca}^{+2}$  que inducen la reticulación de biopolímeros adyacentes<sup>5</sup>.

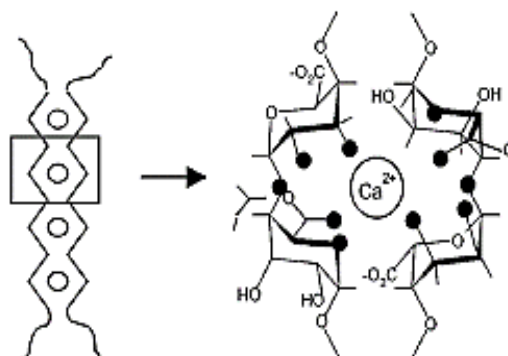


**Figura 1:** Representación estructural de las dos unidades monoméricas del ácido alginico. (a) ácido  $\beta$ -D-manurónico (M) y (b)  $\alpha$ -L-gulurónico (G)<sup>11</sup>.

La formación de geles de alginato (perlas de alginato) en presencia de iones  $\text{Ca}^{+2}$ , es favorecida por la dimerización de cadenas de alginato en solución, formando el llamado “*egg-box*”, donde los cationes divalentes quedan “atrapados” dentro de la estructura dimérica del alginato. Asimismo, cabe resaltar, que los centros activos más accesibles para cationes divalentes, se encuentran en la secuencia GG, la cual tiene una geometría cóncava, tal como se muestran en las figuras 2 y 3 <sup>25,28</sup>.



**Figura 2.** Secuencia del polímero de alginato<sup>25</sup>.



**Figura 3.** Coordinación del calcio con el alginato bajo el modelo *egg-box* <sup>28</sup>.

La alta especificidad de residuos de ácidos poligulurónicos por los metales divalentes es explicado por la estructura en “zigzag” la cual puede acomodar el ion

Ca<sup>+2</sup> (u otro catión divalente) más fácilmente, cuanto mayor sea el grado de enlace, mayor será el grado de viscosidad resultante.

La unión de estos colorantes catiónicos a polímeros aniónicos puede tener lugar ya sea por electrostática o por otra interacción de agregación, como el enlace de hidrógeno y/o las interacciones hidrófobas.

Los ácidos carboxílicos son los grupos generalmente más abundantes en las algas pardas, son los que constituyen altos porcentajes de sitios titulables (típicamente mayores al 70%) de la biomasa seca de las algas pardas. La constante de disociación de los ácidos carboxílicos de los bloques M y G son PKa=3.38 y pKa= 3.65 respectivamente<sup>45</sup>.

$$pKa = -\log Ka \quad (1)$$

$$Ka = \frac{[-COO^-][H^+]}{[-COOH]} \quad (2)$$

El segundo grupo funcional presente en el alginato son los grupos hidroxilos los cuales poseen carga negativa a pH >10, sin embargo, juegan un rol secundario enlazando cargas positivas a pH muy bajos.

### **3.2 Maghemita.**

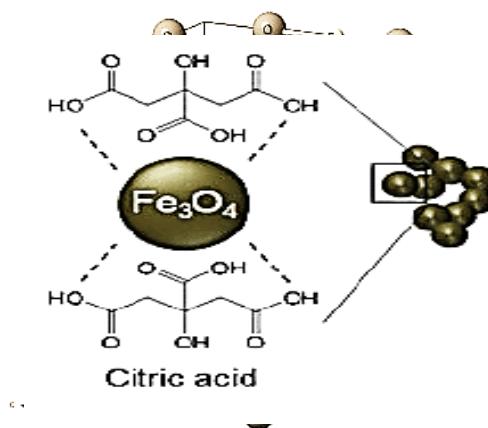
La maghemita fue nombrada así por las primeras letras de magnetita y hematita, en alusión a su magnetismo y a su composición. Es un óxido simple de hierro, anhidro. Es dimorfo con la hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sup>46</sup> y está formada por partículas octogonales, es cúbica, de parámetro a<sub>0</sub> = 8,322 Å, con estructura de espinela<sup>47</sup>.

La maghemita se forma por oxidación a baja temperatura de espinelas conteniendo iones de hierro, comúnmente magnetita. Suele encontrarse asociado a otros

minerales como: magnetita, ilmenita, anatasa, pirita, marcasita, lepidocrocita o goethita<sup>48</sup>.

La maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) es un material de fácil preparación. Además, se magnetiza a bajos campos magnéticos y no se mantiene magnetizado cuando el campo es retirado<sup>33</sup>. Esta es la gran ventaja de maghemita frente a la ampliamente usada magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Estudios previos han utilizado magnetita para la inmovilización de células o enzimas y han reportado problemas en la magnetización de la magnetita<sup>36</sup>.

Para preparar las perlas de alginato de calcio con maghemita (PAMGH), la maghemita debe tener un pre-tratamiento antes de ser incorporada, ya que, en las condiciones experimentales, la maghemita se carga positivamente. Por ello, para obtener una dispersión magnética estable y compatible con el gel de alginato (neutro), las partículas magnéticas tienen que ser recubiertas con aniones orgánicos ionizables (citrato) ver figura 4. La metodología para sintetizar y recubrir materiales magnéticos ha sido bien detallada en la bibliografía<sup>33-36</sup>.



**Figura 4.** Izquierda: Estructura cristalina de la Maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Derecha: Imagen de la Maghemita recubierta con iones citrato.

### **3.3 COLORANTES CATIONICOS**

#### **3.3.1 Los tintes de cabello.**

Los tintes para el cabello se pueden dividir en dos categorías principales, oxidativo o no oxidativo, y también según la durabilidad del color después de la aplicación en las hebras de cabello. Nohynek et al.<sup>10</sup> mencionan cuatro tipos de tintes de cabello: permanentes, semipermanentes, sales metálicas, y tintes naturales. Entre ellos, uno de los más importantes son los tintes semipermanentes que están presentes en casi todas las formulaciones de los tintes que se encuentran en el mercado debido a que otorgan las combinaciones de colores necesarias para alcanzar tonalidades adecuadas del cabello.

Los tintes semipermanentes, a su vez, se sub-clasifican en tintes o colorantes: aniónicos y cationicos.

Los colorantes cationicos incluyen diferentes estructuras químicas basadas en grupos aromáticos sustituidos, estos se llaman colorantes básicos y dependen de un ion positivo, generalmente hidrocloreuro. Los colorantes cationicos llevan una carga positiva en su molécula, son solubles en agua. Se encuentran en varios tipos de colorantes, principalmente en colorantes azoicos y en tintes de metano, también en antraquinona, di- y tri-arilcarbenio, colorantes de ftalocianina, diversos colorantes policarbocíclicos y solventes. Los colorantes básicos son altamente visibles y con alto brillo e intensidad de colores. Los colorantes cationicos se utilizaron intensamente como modelo en estudios de adsorción de colorantes tales como Cristal violeta, azul de metileno, azul básico 41 y Rojo básico 46<sup>57</sup>.

Los colorantes aniónicos dependen de un ion negativo, llamados también colorantes ácidos. Los colorantes ácidos tienen buena solubilidad en agua. Por otro lado, tienen

un efecto perjudicial en los seres humanos, ya que poseen ácidos sulfónicos orgánicos<sup>57</sup>.

Si se analiza un tubo genérico de coloración oxidativa para el cabello, se pueden encontrar ocho componentes básicos:

Crema Base: es en la mayoría de los casos una emulsión de un componente oleoso y un componente acuoso.

Precusores del color: son pequeñas moléculas incoloras que pueden penetrar en el cabello con el fin de formar grandes moléculas de color.

Colorantes: son moléculas de color previamente desarrolladas. Se utilizan principalmente en coloraciones semi-permanentes y también en algunos tintes permanentes con el fin de proporcionar al color un reflejo vibrante.

Agentes alcalinizantes: son responsables de la apertura de la capa de la cutícula del cabello para que los ingredientes activos, como los precusores del color, puedan penetrar en el cabello.

Agentes tratantes: La integración de los agentes tratantes en una coloración permanente con un nivel elevado de pH puede ser difícil. Esto se debe a que la mayoría de los agentes tratantes tradicionales no están activos en este nivel de pH, sin embargo, algunos ingredientes poliméricos o tratantes, o algunos de los ingredientes tratantes derivados de la silicona, pueden ser integrados con éxito en las formulaciones.

Antioxidantes: ayudan a prevenir la oxidación precoz de los precusores del color durante el almacenamiento dentro de un tubo de crema para el cabello.

Agentes Complejos: Estos ingredientes "envuelven" las impurezas metálicas que pueda haber dentro de la crema colorante para impedir una reacción no deseada con

el peróxido de hidrógeno.

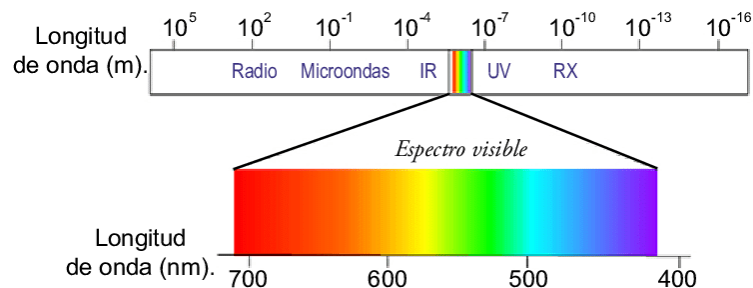
Perfume: El perfume se añade para disimular el desagradable olor del amoníaco.

### 3.3.2 Los colorantes.

Se definen como sustancias orgánicas intensamente coloreadas o fluorescentes, que son directamente solubles en disolventes o en los propios substratos usados en la industria, como por ejemplo las resinas plásticas tienden a constituir mezclas homogéneas. Los colorantes también son conocidos como anilinas, ya que son capaces de comunicar su propio color a otros materiales. Estos colorantes son retenidos en el substrato por absorción, retención mecánica, o por un enlace iónico o covalente<sup>39</sup>. La producción mundial de colorantes es del orden de 90 millones de kg al año.

#### 3.2.2.1 Color

Las sustancias coloreadas son las que absorben luz en la región visible del espectro (380 a 750 nm) figura 5. Una sustancia presenta el color complementario del que absorbe ya que este se resta de la luz reflejada o transmitida. Las sustancias que no absorben luz visible son blancas o incoloras, y las que absorben todas las longitudes de onda son negras. Si la banda de absorción es aguda el color es brillante, mientras que una banda ancha y difusa da lugar a un color opaco.



**Figura 5.** Espectro electromagnético<sup>49</sup>.

La absorción de radiación se debe a que los electrones de las moléculas pasan a un estado electrónico superior por la acción de un "quanto" de radiación. En moléculas con varios dobles enlaces conjugados las diferencias entre niveles de energía se acortan, y la energía correspondiente a la luz visible es suficiente para promover transiciones electrónicas permitidas entre orbitales. Ejemplos:  $\pi \rightarrow \pi^*$  (etileno:  $\lambda=165$  nm, 727 kJ/mol; benceno:  $\lambda=256$  nm, 469 kJ/mol) y  $n \rightarrow \pi^*$  (formaldehído:  $\lambda=305$  nm, 395 kJ/mol) ( $\sigma \rightarrow \sigma^* \approx 200$  nm). Cuanto mayor es el número de dobles enlaces conjugados, mayor es la longitud de onda de la luz absorbida, y mayor la intensidad de la banda de absorción, figura 6<sup>50</sup>.

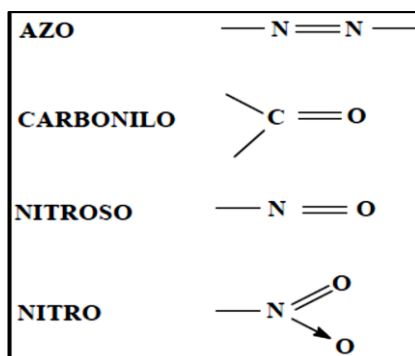
$\lambda$ de la luz absorbida (nm)	Zona del espectro visible	Color observado
400-430	Violeta, añil	Amarillo
430-470	Azul	Naranja
470-500	Azul, verde	Rojo
500-520	Verde	Púrpura
520-540	Verde, amarillo	Violeta
540-590	Amarillo	Añil
590-610	Naranja	Azul
610-700	Rojo	Verde

**Figura 6:** Relación de longitud de onda de la luz absorbida y el color observado<sup>50</sup>

Tal y como se observa en la Figura 6 el color de las sustancias depende del número de dobles enlaces conjugados. A medida que aumenta la extensión del sistema conjugado el tono de color se desplaza a verdes, azules y negros. El color aparece siempre como consecuencia de la acción conjunta de dos agrupaciones atómicas diferentes: el cromóforo y el auxócromo.

El grupo cromóforo (del griego portador de color) es un grupo funcional tal como  $-C=C-$ ,  $-N=N-$  (grupo azo) y anillos aromáticos con bastantes electrones en orbitales

n y/o  $\pi$  que dan origen al color que observamos. El cromóforo es por sí solo el responsable del color. Los sistemas cromóforos se muestran en la figura 7.



**Figura 7.** Principales grupos cromóforos<sup>51</sup>.

La presencia en la molécula de grupos con pares de electrones no compartidos (-NH<sub>2</sub>; -OH; -NO<sub>2</sub>; -COOR, entre otros) modifica el color y la intensidad de la absorción características de un grupo cromóforo. Estos grupos, que por sí mismos no confieren color, reciben el nombre de auxocrómicos. Ver figura 8.

Los grupos auxocrómicos cuando son donadores de electrones (-OH, -OMe, -NH<sub>2</sub>, NHR; NR<sub>2</sub>) intensifican la absorción de luz y desplazan el máximo del espectro a mayores longitudes de onda (fotones de menor energía), esto es cambian el color a tonos azulados y verdes. Reciben el nombre de batocrómicos. Los grupos que atraen electrones (-NO<sub>2</sub>; -COOR) desplazan la absorción a longitudes de onda más cortas y el color a tonos amarillos y anaranjados y se llaman hipsocrómicos. El color siempre aparece como consecuencia de la acción conjunta de dos agrupaciones atómicas diferentes el cromóforo y el auxócromo, si bien el cromóforo es la causa inmediata del color<sup>51</sup>.

— NH <sub>2</sub>	AMINO
— SO <sub>3</sub>	SULFONICO
— Cl	COLORO
— OH	HIDROXILO
— COOH	CARBOXILICO
— Br	BROMO

**Figura 8.** Principales grupos auxóchromos<sup>51</sup>.

Los colorantes azoicos (35% del total) son los más consumidos y se caracterizan por la presencia de un grupo azo (-N=N-) en la molécula que une, al menos, dos anillos aromáticos. El grupo azo tiene 6 electrones "móviles" (deslocalizados) que a su vez están deslocalizados con los anillos aromáticos adyacentes. Todos los compuestos azoicos son coloreados, pero no todos son útiles como colorantes.

Los colorantes antraquinónicos (25% del total) se obtienen a partir de la antraquinona, la cual presenta un color amarillo pálido, pero la presencia en la molécula de grupos dadores de electrones permite obtener coloraciones muy diversas. Los colorantes de antraquinona se utilizan en casi todos los tipos de fibras, si bien los colorantes dispersos son los más importantes.

### 3.3.3 Los pigmentos.

Son partículas sólidas de color que son insolubles en el medio a colorear y que apenas se ven afectadas física y químicamente por el soporte o sustrato sobre el que están depositadas. Su color es fruto de la absorción y/o difusión selectiva de la luz. Los pigmentos conservan su estructura de partícula cristalina durante todo el proceso de fabricación. Los pigmentos pueden ser distinguidos de los colorantes principalmente por el método como se aplican más que por la constitución química

o su composición, además de constituir generalmente mezclas micro heterogéneas<sup>51</sup>. Según su naturaleza, se clasifican como pigmentos inorgánicos y pigmentos orgánicos.

La industria química ha desarrollado una amplia gama de colorantes sintéticos que permiten acceder a una gran diversidad de tonalidades. Para nombrar esta variedad de productos no se utiliza la nomenclatura sistemática sino un nombre comercial y un código numérico, que se encuentran registrados en el Índice de Colores (Colour Index). Los colorantes están clasificados en diferentes volúmenes por su aplicación tintorea, su estructura química y su nombre comercial.

#### **3.3.4 Índice de Color (C.I.; *Color Index*).**

En el año 1905, el sistema de color Münsell, proporcionó métodos objetivos para la medición del color. El profesor Albert Münsell desarrolló un sistema mediante el cual se ubican de forma precisa los colores en un espacio tridimensional. Para ello define tres atributos en cada color.

Este Color Index (C.I.), se debe entender como la cédula de identidad de un pigmento, que en la práctica define su composición química general y sus propiedades de rendimiento.

Se denomina Color Index a la obra editada por la Sociedad de Tintoreros y Coloristas del Reino Unido (Society of Dyers and Colourists) y la Asociación Americana de Químicos y Coloristas Textiles de los Estados Unidos (American Association of Textile Chemists and Colorists). La primera publicación fue en el año 1925. Hoy en día, muchos fabricantes de pinturas, tintas de impresión, plásticos, textiles y colores, han voluntariamente adoptado el Índice de Color

Internacional (Color Index) como el estándar para identificar los pigmentos y colorantes que usan normalmente <sup>52</sup>.

### **3.3.5 Nombres Genéricos (C.I.; *Generic Names*).**

Incluye información sobre tres conceptos:

- A. Indicación de la clase de materia colorante en relación con la aplicación. Por ejemplo, colorante ácido, colorante básico, pigmento, etcétera.
- B. Denominación del matiz o color. Por ejemplo, amarillo, rojo, azul, etcétera.
- C. Número, dado cronológicamente por orden de inscripción.

Ejemplos de C. I. Nombre Genérico son los siguientes: *Pigment Yellow 13*, *Solvent Red 135*, *Pigment Blue 60*.

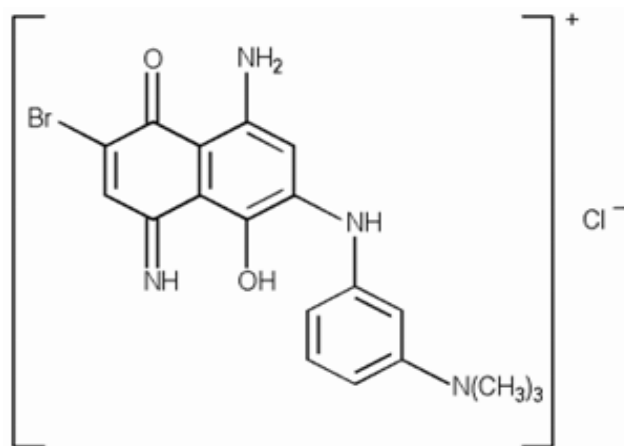
En este estudio se experimentó con los siguientes colorantes presentes en tintes de cabello: Amarillo Básico 57 (AM57, catiónico), Azul Básico 99 (AZ99, catiónico) y Rojo Ácido 18 (RA18 aniónico no es un objetivo de estudio ya que solo se usó para corroborar su baja adsorción). Los cuales pueden ser cuantificados a longitudes de onda,  $\lambda = 380, 573$  y  $507$  nm, respectivamente.

### **3.3.6 Colorante Azul Básico 99.**

Es un compuesto orgánico clasificado como naftoquinona con carga catiónica de acuerdo al sistema *Colour Index* con el código CI 56059 y recibe otros nombres comerciales como Arianor Steel Blue 306004 o Jarocol Steel Blue.

Es un colorante no oxidativo utilizado principalmente como tinte de cabello para tratamiento temporal y semipermanente; su concentración suele estar entre 0,004% a 2% de la fórmula final. De acuerdo a la descripción mencionada en *International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook*, este colorante (número CAS:

68123-13-7) presenta fórmula empírica:  $C_{19}H_{20}BrN_4O_2^+Cl^-$  y su fórmula estructural se presenta en la Figura 8. Su peso atómico es de 451,75 g/mol y es soluble en agua entre 10 -100 g/L, en etanol 1 – 10 g/L y en DMSO: 1 – 10 g/L a temperatura ambiente. Su punto de fusión está entre los 300 y 320 °C <sup>42</sup>. Ver figura 9



**Figura 9.** Estructura del Azul Básico 99 (AZ99)<sup>53</sup>

También se observa que algunas presentaciones de este colorante, describen al producto como una mezcla de dos compuestos amonios cuaternarios que se diferencian en el número de átomos de bromo y la posición del grupo trimetilanilinio.

Puede ser identificado por su absorción en el espectro ultra violeta (UV) y regiones del infrarrojo (IR). El espectro UV-Vis del AZ99 presenta picos en las longitudes de onda 270, 577 y 619 nm <sup>53</sup>.

### 3.3.7 Colorante Amarillo Básico 57.

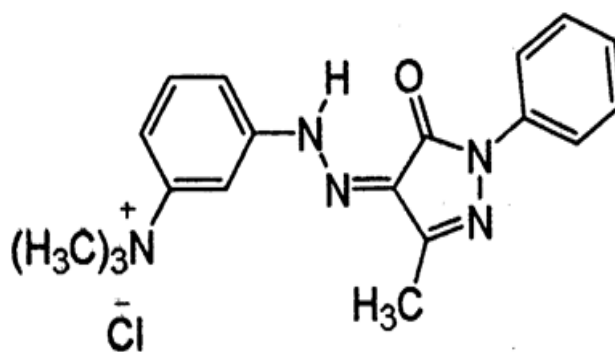
Es una amina aromática con presencia del grupo azo, que forma una sal catiónica clasificada de acuerdo al sistema Colour Index con el código CI 12250 sus nombres

IUPAC varían entre: N, N, N – trimetil – 3 - [(3-metil - 5 - oxo - 1 – fenil - 4,5 – dihidro -1H-pirazol- 4 - il) diazenil] – cloruro de bencenamoniun y recibe otros nombres comerciales como Jarocol Straw Yellow.

De acuerdo a la descripción mencionada en International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, este colorante número CAS: 68391-31-1 presenta fórmula empírica:  $C_{19}H_{22}N_5O^+Cl^-$  y su fórmula estructural se presenta en la Figura 9. Su peso atómico es de 371,87 g/mol y es soluble en agua > 100 g/L, en etanol 3 – 30 g/L y en DMSO: 10 – 100 g/L a temperatura ambiente. Su punto de fusión está entre los 163-169 °C.

Las concentraciones nominales de Amarillo Básico 57 en los test son variadas. Las fórmulas de los test contienen 10 mg/g y 100 mg/g de AM57 las que son homogéneas.

Puede ser identificado por su absorción en el espectro ultra violeta (UV) y regiones del infrarrojo (IR). El espectro UV-Vis del AM57 presenta picos en las longitudes de onda  $\lambda$  máx.: 384 nm, 248 nm<sup>55</sup>. Ver figura 10

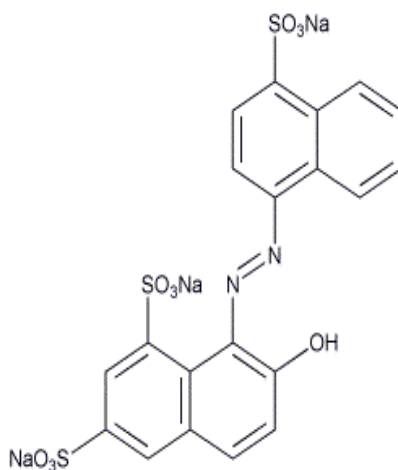


**Figura 10.** Estructura del Amarillo Básico 57 (AM57)<sup>55</sup>

### 3.3.8 Colorante Rojo Ácido 18.

Es un compuesto orgánico clasificado como azoderivado rojo de carácter sintético, con carga aniónica. Los colorantes ácidos son solubles en agua y son empleados

principalmente en la formación de sales de sodio de los ácidos sulfónicos, clasificado de acuerdo al sistema Colour Index con el código CI Acid Red 18 y recibe otros nombres comerciales como: ácido 1,3-naftalendisulfónico, 7-hidroxi-8-((4-sulfo-1-naftalenil azo) trisodium sal); C.I. food red 16255, new coccine, ponceau 4R, entre otros. De acuerdo a la descripción mencionada en *International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook*, este colorante (número CAS: 2611-82-7) presenta fórmula empírica:  $C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$  y su fórmula estructural se presenta en la Figura 11. Su peso atómico es de 604,48 g/mol y es soluble en agua a 25 °C y 60 °C; es ligeramente soluble en etanol e insoluble en otros solventes orgánicos. Su punto de fusión es mayor a 350 °C.



**Figura 11.** Estructura del Rojo Ácido 18 (RA18)<sup>56</sup>

Este compuesto presenta grupos aniónicos los cuales atacan fuertemente a los grupos catiónicos de las fibras. El código con el que se identifica en la industria alimentaria es el: E 124. Este colorante posee aplicaciones también en el mundo de la cosmética. El espectro UV-Vis del RA18 presenta pico máximo de longitud de onda a 506 nm <sup>56</sup>.

### **3.4 PROCESO DE ADSORCIÓN.**

La Sorción se define como el proceso físico y/o químico en el cual una sustancia es captada y retenida por otra <sup>58</sup>. Sorción es un término empleado para adsorción y absorción.

#### **3.4.1 Biosorción.**

Término difícil de definir porque muchos mecanismos pueden contribuir al proceso resultante, dependiendo de la sustancia que es adsorbida, biosorbente usado, factores ambientales y la presencia o ausencia de procesos metabólicos en el caso de organismos vivos. El prefijo “bio” implica la presencia de una entidad biológica, por ejemplo, productos producidos o derivados de un organismo vivo, exactamente como es usado en otros términos como biotecnología, bioingeniería y bioprocesamiento. En este caso “bio” es acoplado a una expresión fisicoquímica como lo es “sorción” <sup>58</sup>.

Biosorción es un proceso fisicoquímico e incluye los mecanismos de absorción, adsorción, intercambio iónico, acomplejamiento de superficie y precipitación<sup>15</sup>. También considerada como una propiedad de biomasa viva y muerta, así como de productos derivados y secretados por estos organismos, tales como: procesos metabólicos en organismos vivos que pueden afectar los mecanismos fisicoquímicos de biosorción, así como la bio-disponibilidad del contaminante, especiación química y acumulación o transformación por propiedades dependientes del metabolismo<sup>59</sup>.

#### **3.4.2 Quimisorción y Fisorción.**

Existen dos tipos de adsorción dependiendo del tipo de interacción entre el adsorbente y el adsorbato, la adsorción química o quimisorción, y la adsorción

física o fisisorción. El problema de distinguir entre ambos tipos es básicamente el mismo al distinguir entre interacciones químicas y físicas en general, pueden existir casos intermedios, como por ejemplo la adsorción que involucra puentes de hidrógeno fuertes o una débil transferencia de carga.

La fisisorción, se da por interacciones intermoleculares como las fuerzas electrostáticas e interacciones London-Van der Walls. Las fuerzas electrostáticas entre iones o entre iones y dipolos, se extienden sobre un amplio rango de energías y son las más fuertes de las interacciones físicas, con energías superiores a los 40 kJ/mol <sup>59</sup>. La interacción es repulsiva para cargas iónicas del mismo signo y atractiva para cargas de signos desiguales. En general, los valores típicos de fisisorción están entre 2-20 kJ/mol.<sup>60</sup> Las fuerzas de London-Van der Walls pueden ser divididas en tres categorías: (1) interacción dipolo-dipolo, (2) interacción dipolo-dipolo inducido, (3) Fuerzas de dispersión de London. Las dos primeras se relacionan con las fuerzas coulombianas, mientras que la última es de naturaleza mecánico-cuántica. Un ejemplo de una interacción dipolar típicamente fuerte es el puente de hidrógeno. En las interacciones físicas no ocurren cambios químicos apreciables, formaciones de nuevos enlaces, ni cambios en la estructura electrónica de las especies involucradas. Es un proceso reversible y normalmente ocurre a bajas temperaturas (temperatura ambiente). Bajo condiciones apropiadas de presión y temperatura, las moléculas de una fase gaseosa pueden adsorberse en exceso de aquellas que están en contacto directo con la superficie (adsorción en multicapas o llenados de microporos).

La adsorción química o quimiosorción involucra la formación de un enlace químico covalente o covalente coordinado entre el adsorbato y la superficie del adsorbente.

Los enlaces covalentes se forman mediante la combinación de nubes electrónicas, formando una molécula no-iónica. Estos cambios en el estado electrónico pueden detectarse por medios físicos y pueden ser reversibles como irreversibles. La energía de la quimiosorción es del mismo orden de magnitud que una reacción química entre un sólido y un fluido, y van desde los 20 a 900 kJ/mol, pudiendo ser entonces la quimiosorción, como las reacciones químicas en general, un proceso endotérmico o exotérmico. Debido a que las moléculas están enlazadas a la superficie por un enlace covalente, estas ocupan ciertos sitios activos y solo una capa de moléculas quimiosorbidas es formada (adsorción en monocapa)<sup>61</sup>.

Es necesario agregar que el tipo de adsorbato y adsorbente juega un rol importante en la comprensión del mecanismo de adsorción. En el caso de un ion metálico, que no es el tipo de adsorbato que trata este estudio, existe la posibilidad de que ocurran mecanismos que involucren interacciones físicas (atracción del ion positivo sobre la superficie negativa del adsorbente) o químicas (formación de complejos coordinados entre el ion metálico y especies químicas ligantes presentes en la superficie del adsorbente). La disponibilidad del ion metálico para formar algún tipo de las interacciones antes mencionadas va depender de su especiación química, la cual esta principalmente regulada por el nivel de pH. En este estudio se investigaron adsorbatos complejos que incluyen estructuras covalentes y iónicas, lo cual abre una gama de posibles mecanismos de adsorción.

### **3.4.3 Adsorción.**

La adsorción es el proceso mediante el cual una molécula, ion o átomo (denominado *adsorbato*) se adhiere física o químicamente a la superficie de una fase, que puede ser líquida o sólida (denominado *adsorbente*). El principio fundamental del proceso

de adsorción recae en la existencia de los llamados *sitios activos*, que son zonas de la superficie donde se pueden instalar moléculas de naturaleza ajena al adsorbente. La superficie es una zona de no-equilibrio donde las energías no están compensadas, a diferencia de la zona interna del material en donde cada molécula está saturada por enlaces. Por lo tanto, para esos sitios activos presentes en la superficie les es energéticamente favorable reaccionar con lo que se encuentre disponible, dando origen así al fenómeno de adsorción. En principio, todo material puede presentar propiedades adsorbentes, variando en mayor o menor medida dependiendo del tipo de adsorbente, adsorbato, y una variedad de parámetros físicos y fisicoquímicos (temperatura, pH, concentración, salinidad, etc.)<sup>60</sup>.

#### 3.4.4 Factores influyentes en la adsorción.

La Tabla 1 enlista los factores más relevantes en los procesos de adsorción de iones metálicos, en este estudio se enfatizó en colorantes del tipo catiónicos. Estos factores van a depender del tipo de grupos funcionales que estén presentes en los adsorbentes y sus respectivas constantes de disociación ácido-base (e.g. grupos carboxílicos se desprotonarán a  $\text{pH} > 3 - 4$  exhibiendo cargas negativas, grupos amino se protonarán a  $\text{pH} < 6$  exhibiendo cargas positivas)<sup>31</sup>.

**Tabla 1.** Factores que afectan al proceso de adsorción de iones metálicos (Traducido y adaptado de Park, D. et al.<sup>61</sup>)

Factores	Efectos en la adsorción
pH de la solución	Suele incrementar la remoción al incrementarse el pH. Niveles bajos ( $\text{pH} < 2$ ) son desfavorables debido a la elevada presencia de iones $\text{H}_3\text{O}^+$ que compiten por los centros activos. Un valor óptimo puede ser determinado experimentalmente.

Masa de biosorbente	El incremento de masa aumenta la cantidad de sitios activos incrementando cantidad de iones removidos, pero reduce el $q_{m\acute{a}x}$ . Romera et al. observó que cuanto más baja es la concentración de la biomasa en la suspensión, la relación catión /biosorbente será mayor y por lo tanto será más alta la cantidad de catión retenido por unidad de biosorbente hasta que la biomasa alcance la saturación. Si se aumenta la concentración de biomasa puede ocurrir que el exceso de ésta cubra los sitios activos (efecto cáscara) y por lo tanto se tendrá una disminución en la cantidad de catión adsorbido por unidad de biomasa <sup>62</sup> .
Concentración inicial del ion metálico	Su incremento aumenta la cantidad de metal adsorbido por unidad de masa de biosorbente, pero disminuye su eficiencia de remoción.
Fuerza iónica	Suele reducir la remoción formando complejos con los iones metálicos, cambiando su especiación y actividad. Asimismo, pueden competir por los centros activos.
Presencia de otras sustancias	Pueden competir con el adsorbato o modificar su actividad, así como disminuir la movilidad de las sustancias en solución (Congestionamiento de macromoléculas inertes).
Textura del biosorbente	Suelen incrementar el área superficial debido a la carga de la superficie, diámetro y volumen de poros, sitios activos, y composición química.

Temperatura	Afecta la adsorción en menor grado. Va depender si el proceso es exotérmico (usualmente fisorción) o endotérmico (usualmente quimiosorción). Elevadas temperaturas pueden dañar el biosorbente. Es económicamente favorable que el proceso de adsorción sea a temperatura ambiente. Los estudios de adsorción a temperatura variable sirven para determinar parámetros termodinámicos ( $\Delta G$ , $\Delta H$ , $\Delta S$ ).
Velocidad de agitación	Su incremento aumenta la velocidad de remoción del ion metálico al minimizar su resistencia a la transferencia de masa, pero puede dañar la estructura del adsorbente.
Tamaño del biosorbente	Menores tamaños son favorables para procesos intermitentes, debido a una mayor área superficial, mas no en procesos continuos (en columnas), debido a una baja resistencia mecánica y riesgo de coagulación.

### 3.5 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.

La cuantificación de las interacciones adsorbato-adsorbente es fundamental para la evaluación de potenciales estrategias de implementación. Para comparar las capacidades de adsorción de diferentes biosorbentes, el fenómeno de adsorción puede ser expresado como las denominadas isotermas de adsorción<sup>44</sup>. Una isoterma de adsorción se construye mediante la representación gráfica de la cantidad de una sustancia (adsorbato) en la superficie del adsorbente, en función de la concentración de dicha sustancia en la solución o fase gaseosa, a temperatura constante y cuando se ha alcanzado el equilibrio. Adicionalmente en el campo de la adsorción y eliminación de contaminantes, el uso de isotermas de adsorción es ampliamente difundido, así como la determinación del parámetro “q” que mide la capacidad de

adsorción del adsorbato en el adsorbente expresado en mg de adsorbato/ g de adsorbente que definen los parámetros del proceso<sup>44</sup>.

$$q = \frac{V_{(L)}(C_i - C_f)(\text{mg/L})}{S_{(g)}} \quad (3)$$

$$\% \text{ Adsorción} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (4)$$

Donde **q** es la Capacidad de adsorción expresada en mg/g, **V** volumen de la solución expresada en L, **S** cantidad de biosorbente expresada en g, **C<sub>i</sub>** concentración inicial del colorante en la solución en mg/L, **C<sub>f</sub>** concentración en el equilibrio del colorante en la solución en mg/L.

### 3.5.1 Isoterma de Langmuir.

Es el modelo de adsorción que asume la hipótesis de que todos los centros activos de adsorción son equivalentes y que la capacidad de una molécula para unirse a la superficie del adsorbente es independiente de si hay o no posiciones próximas ocupadas. Además, la adsorción se restringe a una monocapa y no existen interacciones laterales entre las moléculas del adsorbato, este modelo teórico es válido para la interfase sólido – líquido como sólido – gas. La isoterma está representada por la ecuación (5):

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

Donde **c** es la concentración del adsorbato en solución en el equilibrio, expresado en mg/L, **q<sub>máx</sub>** es la máxima capacidad de adsorción en mg/g y **K<sub>L</sub>** es la constante de equilibrio, relacionada con la afinidad y termodinámica del proceso, expresada en L/mg<sup>63</sup>.

Para evaluar la adsorción según la forma de la isoterma, se utiliza el parámetro de equilibrio o parámetro de Langmuir ( $R_L$ ), que indica cuan favorecida se encuentra el proceso de adsorción y debe ser calculado en la amplitud de las concentraciones iniciales ( $C_i$ ) del proceso.

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_i)} \quad (5.1)$$

Analizando la isoterma sobre los valores de  $R_L$  se obtiene: si  $R_L = 0$  el proceso es irreversible; si  $0 < R_L < 1$  el proceso es favorable; y si  $R_L > 1$  el proceso es desfavorable.

### 3.5.2 Isotherma de Freundlich.

Asume que la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea, conformada por grupos de sitios de adsorción de energías características. También considera que no existen interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas. Se define por la siguiente ecuación (6):

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (6)$$

Donde  $k_f$  y  $n$  son constantes que dependen de la naturaleza del adsorbato y el adsorbente además de la temperatura <sup>64</sup>.

Los valores de  $1/n$  representan una medida de la intensidad de la adsorción, donde un valor de  $1/n$  (pendiente de la recta) menor a 1 indica que la adsorción es favorable y mayor a 1 unidad indica interacciones débiles adsorbato-adsorbente<sup>64</sup>.

Luego, de acuerdo a Sawalha et al.<sup>65</sup>, la constante de adsorción en el equilibrio ( $K_c$ ) para la biosorción de contaminantes se calcula de la pendiente de la gráfica  $q_e$  versus  $C_e$ , utilizando la siguiente ecuación (7):

$$K_c = q_e / C_e \quad (7)$$

Donde  $q_e$  es la capacidad de adsorción y  $C_e$  es concentración en el equilibrio correspondiente al  $q_e$  previamente mencionado. Luego, el cambio de la energía libre de Gibbs  $\Delta G$  (J /mol) para la adsorción se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta G = - R T \ln K_c \quad (8)$$

donde  $T$  es la temperatura en Kelvin y  $R$  es la constante universal de los gases (8,314 J/mol.K).

### 3.5.3 Isoterma de Redlich-Peterson

La isoterma de Redlich-Peterson contiene tres parámetros e incorpora las características de las isotermas de Langmuir y Freundlich. Esta isoterma tiene una dependencia lineal entre la concentración del adsorbato en el equilibrio en el numerador y una función exponencial en el denominador, y puede ser expresada de la siguiente forma:

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^\beta} \quad (9)$$

Donde  $K_{RP}$ ,  $\alpha_{RP}$  y  $\beta$  son constantes y parámetros de Redlich-Peterson,  $\beta$  es un parámetro cuyo valor está limitado entre 0 y 1, y determina el grado de heterogeneidad de la superficie siendo más homogéneo al acercarse a 1. De esta manera, la constante  $\beta$  puede caracterizar una isoterma: si  $\beta$  es cercano a 1, la isoterma preferida sería la de Langmuir, mientras que, si  $\beta$  es cercano a 0, la isoterma se aproxima a la de Freundlich<sup>66</sup>.

### 3.5.4 Isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R)

Se utiliza para el análisis del efecto de los centros activos en la estructura de los poros de un adsorbente. Esta isoterma no asume una superficie homogénea ni constante potencial de adsorción. La ecuación D-R puede ser expresada según (10):

$$q = q_{m\acute{a}x} \exp(-B \epsilon^2) \quad (10)$$

Donde  $B$  ( $\text{mol}^2/\text{J}^2$ ) es el coeficiente de actividad vinculado a la energía de adsorción media,  $E$  ( $E = (2B)^{-1/2}$ ) en  $\text{kJ/mol}$  y  $\epsilon$  es el potencial de Polanyi ( $\epsilon = RT \ln(1 + (1/C_f))$ ). La importancia del modelo D-R radica en la magnitud de  $E$  por su utilidad en la determinación del tipo de adsorción. Por ejemplo, un rango de energía entre 8-16  $\text{kJ/mol}$  indica un proceso de intercambio iónico. En el caso de  $E < 8$   $\text{kJ/mol}$ , fuerzas físicas débiles, como las de Van der Waals y puentes de hidrógeno pueden ser las responsables del mecanismo de adsorción. En el caso de  $E > 16$   $\text{kJ/mol}$ , el tipo de adsorción puede ser definida como adsorción química<sup>66</sup>.

### 3.5.5 Isoterma de Temkin

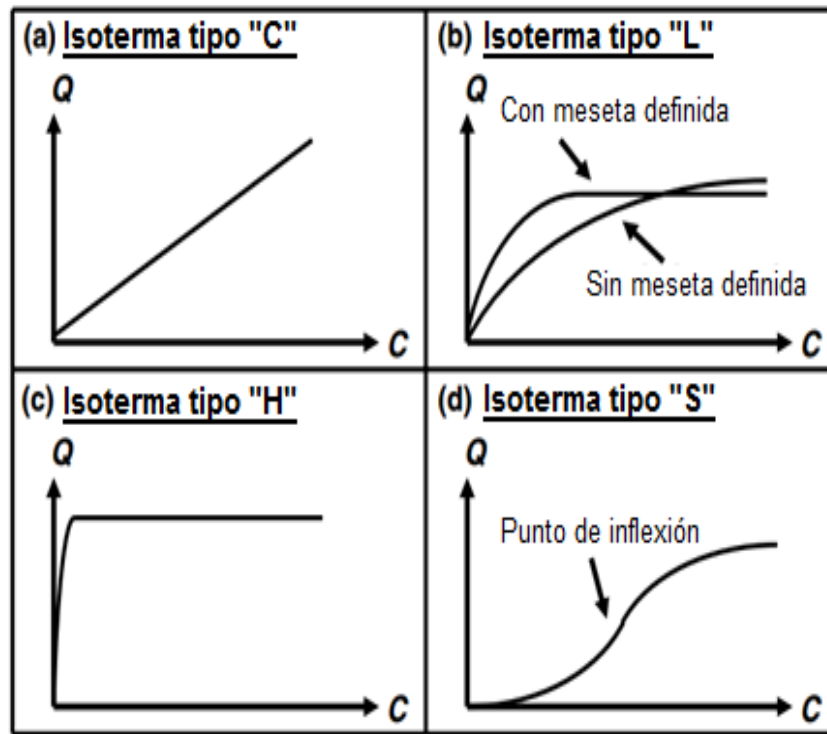
Esta isoterma fue desarrollada primeramente por Temkin y Pyzhev (1940) para describir la adsorción en superficies heterogéneas y está basada en la suposición de que los calores de adsorción pueden disminuir linealmente con el incremento de la cobertura del adsorbente (Aharoni y Ungarish, 1977):

$$q_e = \frac{RT}{(b_t)} \ln(a_t C_e) \quad (11)$$

En donde  $R$  es la constante de los gases,  $T$  es la temperatura en Kelvin,  $b_t$  es una constante relacionada al calor de adsorción y  $a_t$  es la constante de isoterma de Temkin<sup>66</sup>.

La Figura 12 muestra una clasificación de las isotermas propuestas por Giles et al.<sup>67</sup> elaborada desde presunciones teóricas y datos experimentales publicados en una

serie de artículos. Giles propuso 4 casos particulares que ahora son usados como las 4 principales formas de isothermas comúnmente observadas.



**Figura 12.** Tipos de isothermas de adsorción. (Giles et al. 1974) <sup>67</sup>

La isoterma tipo C es una simple relación lineal regida por el coeficiente de partición. La isothermas tipo L son las más comunes e involucran entre otros, los modelos de isothermas más conocidos (Langmuir y Freundlich). El tipo H es una variación del tipo L, con una pendiente elevadísima, lo que a veces hace difícil diferenciarlo del infinito. La isoterma tipo S o sigmoideal involucra dos etapas en el proceso, una donde hay poca afinidad (al inicio) y que incrementa al aumentar la concentración<sup>67</sup>.

En los modelos mecanísticos, la bondad del modelo no puede ser establecida por discriminación estadística, como sí sucede con los modelos empíricos <sup>67</sup>.

La bondad del modelo debe ser determinada de acuerdo al poder predictivo del mismo, en condiciones de operación distintos al utilizado para el cálculo de los parámetros. A diferencia de los modelos empíricos, los modelos mecanísticos son muy complejos, con muchos parámetros ajustables (Constantes de equilibrio de las supuestas reacciones, concentración de los sitios activos, parámetros relacionados al campo electrostático en la superficie, etc.), cuya regresión requiere una gran cantidad de trabajo experimental<sup>67</sup>.

Un modelo matemático es un instrumento que describe un sistema real, mediante una relación de parámetros (variables) en forma de una ecuación. Usualmente se escoge el modelo de isoterma que realice el mejor ajuste de la curva a los datos experimentales. Sin embargo, los parámetros obtenidos del modelo que mejor se ajuste no necesariamente representan una interpretación física significativa del fenómeno de adsorción en su totalidad, es necesario tener evidencia experimental adicional antes de que cualquier significado fisicoquímico pueda ser asignado a los parámetros obtenidos.

En biosorción, los adsorbentes son materiales complejos, multicomponentes, y no presentan estructura cristalina regular. La posibilidad de encontrar diversos grupos funcionales sugiere una variedad de mecanismos de adsorción, lo que dificulta o imposibilita la obtención de un modelo que explique todas las interacciones. Por ello, un modelamiento no es concluyente para la determinación del mecanismo de adsorción y otros estudios deben ser complementados (termodinámica, cinética, caracterización química, etc).

### 3.6 OBTENCIÓN DE PARÁMETROS: REGRESIÓN LINEAL Y NO LINEAL

Generalmente el tratamiento de la regresión se limita al caso lineal. En muchos casos esto puede ser suficiente, pero en otros no. La regresión lineal ha sido ampliamente aceptada como método para obtener los parámetros de las isothermas de adsorción modeladas por ecuaciones empíricas.

Previo a la regresión, la ecuación de cada modelo es linealizada, y los pares ordenados experimentales redefinidos. Un valor alto del coeficiente de determinación, cercano a la unidad, definirá el mejor modelo lineal que explique los datos. La Tabla 2 enlista los principales modelos empíricos utilizados en los estudios de adsorción en sus formas no lineales y lineales.

<b>Tabla 2. Algunos modelos de isothermas de adsorción <sup>66</sup></b>		
<b>Nombre</b>	<b>Forma no lineal</b>	<b>Forma lineal</b>
<b>Langmuir</b>	$q_e = \frac{q_{max}K_{eq}C_e}{1 + K_{eq}C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max} C_e} + \frac{1}{q_{max}}$
<b>Freundlich</b>	$q_e = K_F C_e^{1/n_F}$	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n_F} \log C_e$
<b>Temkin</b>	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(aC_e)$	$q_e = \frac{RT}{b} \ln a + \frac{RT}{b} \ln C_e$
<b>Dubinin-Radushkevich</b>	$q_e = q_D \exp \left[ -B_D \left\{ RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \right\}^2 \right]$	$\ln q_e = \ln q_D - B_D \left\{ RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \right\}^2$
<b>Redlich-Peterson</b>	$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^\beta}$	$\ln \left( K_{RP} \frac{C_e}{q_e} - 1 \right) = \beta \ln C_e + \ln a_{RP}$

En la actualidad, las regresiones lineales están siendo descontinuadas del modelamiento de isothermas de adsorción en los estudios de biosorción, y muchos autores están adoptando y promoviendo el uso de regresiones no lineales para el cálculo de los parámetros de las isothermas <sup>66</sup>. Actualmente el uso de computadoras hace viable la regresión no lineal como alternativa para ajustar un modelo a los datos experimentales. La regresión no lineal es un método iterativo o por pasos, mientras que la regresión lineal es un método directo (trata de resolver el problema de una sola vez). En cada iteración o paso, se cambian los valores de los parámetros de tal manera que la función de error (e.g. suma del cuadrado de los errores,  $\sum X_i^2$ ) se reduzca al mínimo y el ajuste se optimice.

### **3.7 CINÉTICA DE ADSORCIÓN**

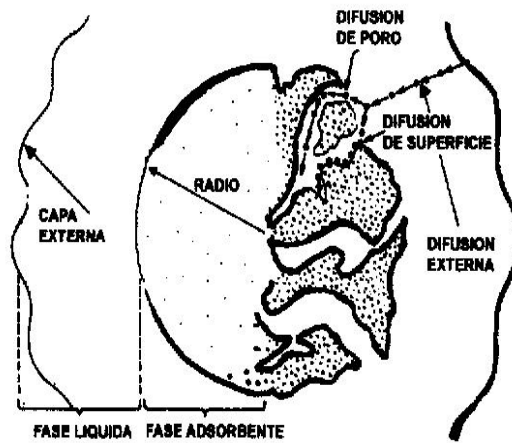
Parte fundamental del proceso de biosorción es la cinética, la cual define la velocidad de adsorción y el mecanismo. Existen expresiones para describir el tipo de cinética que se está llevando a cabo; en el pasado, las más usadas fueron, la cinética de primer y segundo orden, basadas en la concentración de soluto.

En biosorción, los modelos cinéticos matemáticos más utilizados son: pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y de difusión intraparticular utilizados para representar los sistemas adsorbato-adsorbente.

El mecanismo de adsorción se describe como una serie de etapas consecutivas para el transporte del adsorbato desde la solución hasta su posición final en el sitio activo (ver figura 13):

a) Transporte del adsorbato desde la solución hasta la capa externa que rodea al adsorbente;

- b) Difusión externa que consiste en el transporte desde la capa externa del adsorbente hasta su superficie;
- c) Difusión intraparticular, entendido como el transporte desde la superficie externa hasta los sitios internos de la partícula como “difusión entre los poros o intraparticular” o difusión homogénea de superficie y finalmente;
- d) Sorción sobre los sitios activos por fenómenos fisicoquímicos de acomplejamiento, intercambio iónico o precipitación<sup>60</sup>.



**Figura 13.** Fases del mecanismo de difusión en un adsorbente poroso.

El modelo de pseudo-primer orden o ecuación de Lagergren <sup>68</sup> es ampliamente aplicado a datos cinéticos de adsorción y se expresa mediante la ecuación (12).

$$\log (q_e - q) = \log (q_e) - K_1 t / 2.303 \quad (12)$$

Donde  $t$  es el tiempo en minutos,  $q_e$  es la cantidad de adsorbato sorbido en el equilibrio y  $K_1$  es la constante de equilibrio en  $\text{min}^{-1}$ .

La cinética de adsorción también puede ser descrita mediante el modelo de pseudo-segundo orden de Ho y McKay<sup>69</sup>. En este modelo la constante de adsorción se obtiene usando la ecuación (13):

$$t/q = 1/K_2 * q_e^2 + t/q_e \quad (13)$$

Donde  $K_2$  es la constante de equilibrio de la adsorción de pseudo-segundo orden ( $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ ). Ambos modelos asumen que la diferencia entre la concentración en un tiempo  $t$  y la concentración en el equilibrio de la superficie del adsorbente es la fuerza que maneja la adsorción.

Finalmente, el modelo de difusión intraparticular está basada en la teoría propuesta por Weber y Morris<sup>70</sup> (1963), aplicable a biosorbentes de mayor grado de porosidad, como es el caso de las perlas. Se caracteriza por ser lento respecto a la difusión externa, no depende de la velocidad de agitación, pero si del diámetro de la partícula y la concentración inicial del adsorbato definida por la siguiente relación (14):

$$q = K_d * t^{0.5} \quad (14)$$

Donde  $K_d$  es la constante de difusión intraparticular ( $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-0.5}$ ). El valor de la constante  $K_d$  puede ser calculado de la pendiente de las regiones lineales de las gráficas  $q$  vs  $t^{0.5}$ , si la línea recta pasa por el origen, entonces el mecanismo de difusión intraparticular sería el único mecanismo involucrado en el proceso de adsorción<sup>68</sup>.

### **3.8 CARACTERIZACIÓN DE ADSORBATOS Y ADSORBENTES.**

#### **3.8.1 Análisis por difracción de rayos X (XRD).**

La difracción de rayos X es una técnica analítica versátil que sirve para examinar sólidos cristalinos, tales como materiales cerámicos, metales, materiales electrónicos, compuestos orgánicos y polímeros. Los difractómetros de rayos X de polvo se utilizan cotidianamente para identificación de fases cristalinas y su análisis cuantitativo, pero pueden ser configurados para muchas aplicaciones, incluyendo estudios a temperatura y presión variables bajo atmósferas controladas (oxidantes, reductoras, inertes o a humedad controlada), análisis de textura y estrés. Este análisis se realizará en magnetita y maghemita de los cuales se obtendrán difractogramas que serán comparados con una base de datos que permitirá corroborar el material magnético preparado<sup>71</sup>.

#### **3.8.2 Análisis por espectroscopia Mössbauer.**

La espectroscopia Mössbauer, es una técnica basada en la emisión y absorción resonante de rayos gamma en sólidos, sondea transiciones nucleares y así es sensible a las similares interacciones electrón-núcleo como causa del desplazamiento químico por resonancia magnética nuclear. En los espectros resultantes, la intensidad del rayo gama es trazada como una función de la velocidad de la fuente.

En las velocidades correspondientes a los niveles de energía resonante de la muestra, algunos de los rayos gama son absorbidos, resultando una caída en la intensidad medida y una correspondiente inmersión en el espectro. El número, las posiciones, y las intensidades de las inmersiones (también llamadas picos) proporcionan la información sobre el ambiente químico de los núcleos absorbentes

y pueden ser usados para caracterizar la muestra, puesto que cada lugar tiene un entorno único, tendrá su propio conjunto de picos.

Por ejemplo, la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) contiene dos sitios cristalográficos para los átomos de hierro y el espectro correspondiente tiene doce picos, seis que corresponden a cada tipo de sitio. Así, la hematita también tiene dos conjuntos de parámetros de Mössbauer, uno para cada sitio cristalográfico. También, puesto que los fenómenos ferromagnéticos son dependientes del tamaño, en algunos casos, los espectros pueden proporcionar un entendimiento profundo del tamaño de cristalito y la estructura granular de un material <sup>71</sup>.

### **3.8.3 Análisis por espectroscopía infrarroja (FTIR).**

La radiación infrarroja es de menor energía que la ultravioleta y que la visible y no es capaz de producir transiciones electrónicas en las moléculas. Sin embargo, puede provocar cambios en los estados de vibración de éstas. La espectroscopia infrarroja es una técnica en la que se mide la longitud de onda e intensidad de la absorción de luz media infrarroja de una muestra. La longitud de onda de las bandas de absorción infrarroja es característica de determinados enlaces químicos por ello la principal aplicación de la espectroscopia infrarroja es la identificación de moléculas orgánicas y complejos órgano-metálicos. Este método implica el análisis de los movimientos de torsión, rotatorios y de vibración de los átomos en una molécula. IR es una técnica empleada principalmente en la elucidación de estructuras moleculares, aunque también se emplea con fines cuantitativos<sup>71</sup>.

#### **3.8.4 Espectroscopia de absorción ultravioleta-visible (UV-VIS).**

La espectroscopia UV-VIS es una técnica de análisis de compuestos en la que se mide la luz absorbida por las moléculas al promocionar el electrón de un estado basal (fundamental) a un estado electrónico excitado. La luz absorbida está dentro de la zona UV-VIS (180-800 nm). No todos los compuestos se pueden analizar por espectroscopia UV-VIS, ya que solo determinadas sustancias son capaces de absorber radiación entre (180-800 nm). Para que una sustancia absorba en esta zona del espectro debe presentar grupos cromóforos en su molécula. Un grupo cromóforo es un conjunto de átomos que contienen una o varias insaturaciones que son responsables de las transiciones electrónicas cuya energía se corresponde a la región ultravioleta y/o visible del espectro electromagnético. Este tipo de espectroscopia sirve principalmente para el análisis cuantitativo de compuestos por lo que será utilizado en la determinación de las concentraciones iniciales y finales de los colorantes durante el proceso de adsorción<sup>71</sup>.

#### **3.8.5 Titulaciones potenciométricas.**

Se determina el potencial del electrodo indicador en función del volumen de agente valorante añadido. La determinación del punto de equivalencia se realiza representando la gráfica potencial versus volumen de reactivo añadido. Se obtiene una curva con forma sigmoideal cuyo punto de inflexión que se estima visualmente, coincide con el punto de equivalencia. Este punto se observa más claramente si se representa la primera derivada, es decir,  $\Delta E/\Delta V$  frente al volumen añadido. Se obtiene una curva cuyo valor máximo coincide con el punto de equivalencia. También se puede representar la segunda derivada<sup>72</sup>.

### **3.8.6 Análisis Termogravimétrico.**

La termogravimetría es una técnica que mide cómo cambia la masa de una muestra en función de la temperatura, o en función del tiempo en un experimento isobárico. Los eventos térmicos que no implican un cambio en la masa de la muestra, tales como la fusión, la cristalización y la transición vítrea no pueden ser medidos mediante termogravimetría. Los cambios térmicos que sí se ven acompañados por cambios de masa, tales como descomposición, sublimación, reducción, desorción, absorción y vaporización, se pueden registrar con un analizador termogravimétrico<sup>73</sup>.

### **3.8.7 Análisis por microscopía electrónica de barrido y EDAX.**

Para conocer la morfología de las perlas de alginato y perlas de alginato magnéticas, se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB). Este microscopio barre la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña y de alta energía y genera una imagen punto a punto, que representa las características topográficas de la superficie de ésta. Los electrones dispersados de una pequeña área de la muestra son detectados y la señal eléctrica es enviada a una pantalla de video. Por lo tanto, la imagen del monitor es un mapa de intensidades de los electrones emitido por la superficie de la muestra en observación. Por lo general el microscopio electrónico de barrido está equipado con un EDAX (espectroscopía de rayos por energía dispersiva) el cual permite determinar la composición química local en las muestras, observándose en ellas las características espectrales de los elementos químicos presentes en la muestra a analizar<sup>73</sup>.

## **4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

### **4.1 MATERIALES Y EQUIPOS**

#### **4.1.1 Biosorbentes preparados en UPCH.**

- Maghemita.
- Perlas de gel de alginato de calcio.
- Perlas de gel de alginato de calcio con maghemita.

#### **4.1.2 Reactivos y Soluciones.**

- Acetona. Merk kGaA. Zur Analyze.
- Ácido cítrico. (PA, Merck)
- Ácido Clorhídrico 95-98%, J. T. Baker.
- Agua Desionizada.
- Agua Destilada.
- Alcohol comercial 96°
- Alginato de sodio (PA, Merck)
- Azul de metileno. (PA, Merck).
- Citrato de sodio. (PA, Merck).
- Cloruro de calcio (PA, Merck).
- Cloruro férrico (PA, Merck)
- Cloruro ferroso (PA, Merck)
- Colorante Amarillo Básico 57 (AM 57). (99% pureza, Vanshi Chemical).
- Colorante Azul Básico 99 (AZB 99). (70% pureza, Vanshi Chemical).
- Hidróxido de amonio ACS cas 1336-21-6.

- Hidróxido de Sodio, G. R >99% en pellets, J. T. Baker.
- Nitrato de Calcio tetrahidratado (PA, Merck)
- Nitrógeno > 99%, AGA
- Soluciones buffers de pH 4, 7 y 10 (ácido cítrico/ hidróxido de sodio/ cloruro de hidrógeno) trazable a SRM de NIST et. PTB Merck.

#### **4.1.3 Materiales.**

- Aguja hipodérmica N° 18.
- Bagueta de vidrio.
- Balón de borosilicato de 3 bocas de 500 mL.
- Bureta de borosilicato de 50 mL.
- Cronómetros.
- Desecador de vidrio con sílica gel.
- Espátulas de acero inoxidable.
- Frascos de borosilicato con tapa en diversas capacidades.
- Jeringa de polietileno de 10 mL.
- Luna de Reloj.
- Matraces de Erlenmeyer de borosilicato (125 y 250 mL).
- Matraces volumétricos de borosilicato (25, 50, 100, 200, 500 y 1000 mL).
- Papel de aluminio.
- Parafilm.
- Pastillas magnéticas de 1, 2 y 5 cm de longitud.
- Pipetas graduadas de borosilicato (1, 5 y 10 mL).
- Pipetas volumétricas de borosilicato (5, 10, 25 y 50 mL).

- Pisceta.
- Placa Petri (10 cm de diámetro).
- Probetas de vidrio graduadas (10, 25, 50 y 100 mL).
- Pro-pipeta.
- Soporte universal, nueces, pinzas y anillos.
- Tubos cónicos de polipropileno de 50 mL con tapa y base.
- Vasos de precipitado de borosilicato (50, 100, 400, 500, 1000, 2000 mL).
- Viales de vidrio con tapa de 25 mL.

#### **4.1.4 Equipos de Instrumentación.**

- Agitador magnético con plancha de calentamiento. Velp Científica
- Agitador orbital de plataforma. Marca New Brunswick Scientific. Modelo Innova 2100.
- Balanza analítica con precisión 0,1 mg. Marca Mettler Toledo.
- Balanza electrónica con precisión 0,01g. Marca Ohaus. Modelo Scout. Pro SP202.
- Bomba peristáltica.
- Campana extractora.
- Conductímetro, modelo EC-meter 19101-00, Cole-Parmer Instrument Co.
- Cubeta de cuarzo para espectrofotómetro UV-Visible.
- Difractómetro de Rayos X marca Bruker, modelo D8-FOCUS.
- Espectrofotómetro UV-Vis. Marca Shimadzu. Modelo UV mini 1240.
- Espectrómetro Mössbauer de Transmisión.
- Estufa con control analógico.
- FTIR Perkin Elmer Spectrum 100.

- Microscopio Electrónico de Barrido FEI Quanta 200.
- Potenciómetro marca Thermo Electron Corporation, modelo Orion 525A+.
- Tamices N° 70,100,140 y 200 ASTM de la serie Tyler
- Termómetro de mercurio.
- TGA Linseis STA-PT modelo 1600.
- Vibrador de tamices marca Retsch.

#### **4.1.5 Instalaciones.**

- La preparación de los biosorbentes y experimentos de adsorción fueron realizados en los laboratorios de la Sección Química del departamento de Ciencias Exactas, Facultad de Ciencias y Filosofía, de la Universidad Peruana Cayetano Heredia.
- Microscopio Electrónico de Barrido. Compañía Microscopia Electrónica y Aplicaciones en el Perú MyAP. Rinconada del Lago- La Molina.
- TGA Linseis STA-PT modelo 1600. Laboratorio de Ciencias Físicas. UNMSM.
- Difractómetro de Rayos X. Laboratorio de Ciencias Físicas. UNMSM.
- Espectrómetro Mössbauer de Transmisión. Laboratorio de Arqueometría. UNMSM.

## 4.2 METODOLOGÍA

Se investigó la adsorción de los colorantes catiónicos con maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), perlas de gel de alginato de calcio y perlas de gel de alginato de calcio con maghemita; en función de los siguientes parámetros: pH, masa de adsorbente, fuerza iónica, concentración del colorante, también se estudió la cinética de adsorción y se realizaron ensayos de desorción, mediante experimentos tipo Batch a temperatura ambiente.

### 4.2.1 PREPARACIÓN DE LOS ADSORBENTES.

#### 4.2.1.1. Síntesis y purificación del material magnético.

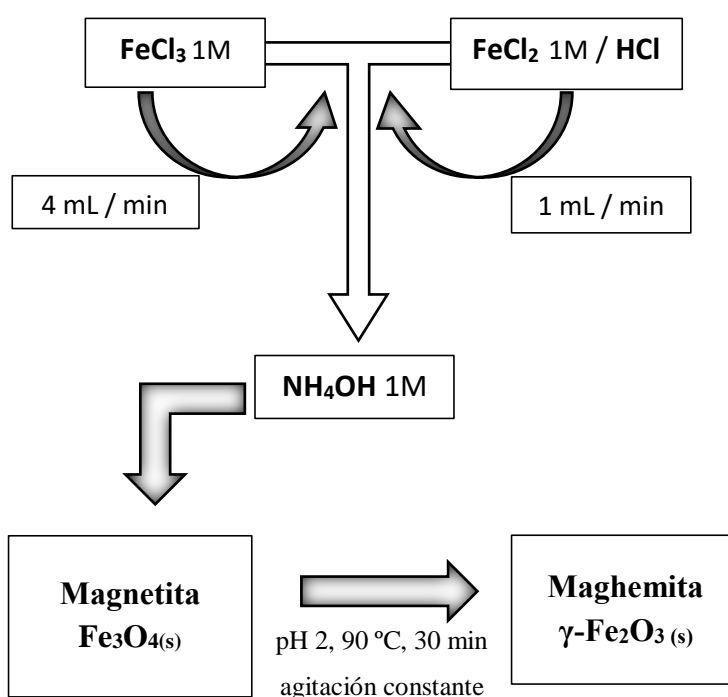
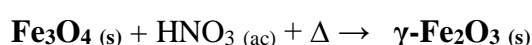
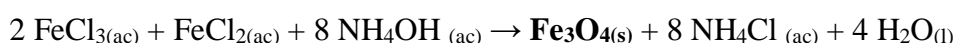
##### *a. Preparación de Magnetita $\text{Fe}_3\text{O}_4$*

Se prepararon soluciones de cloruros de hierro: 40 mL de  $\text{FeCl}_3$  1M y 10 mL  $\text{FeCl}_2$  1M en medio ácido. En un balón que contenía una solución de 500 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  1M, bajo una atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente, fueron agregadas las soluciones de cloruros de hierro en proporción de 2 a 1, agitándose a 300 rpm por 20 minutos. Inmediatamente se observó la formación de un precipitado de color negro lo que indicó la formación de magnetita. La magnetita fue limpiada de excesos de cloro e hidróxidos mediante una filtración a la gravedad y enjuagados con lavados continuos de agua desionizada, luego se secó en la estufa a 60 °C y se almacenó en un frasco oscuro cerrado herméticamente, ver reacciones en la figura 14.

##### *b. Preparación de Maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$*

En un vaso de precipitados se colocó 5 g de magnetita y se le agregó  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  0,15M a pH 2, se calentó a 90 °C por 30 min con agitación constante. Las nanopartículas producidas fueron precipitadas con una solución de acetona, la

formación de precipitados con color marrón claro indicó la formación de maghemita. Esta se lavó con abundante agua destilada hasta que la solución se encontró libre de nitratos. Se decantó y secó a 60 °C por 24 horas. Posteriormente la maghemita se molió hasta obtener un polvo homogéneo, y tamizó hasta obtener partículas con un diámetro <75µm (malla 200), se almacenó en un desecador hasta su posterior uso.



**Figura 14.** Diagrama de flujo y reacciones químicas para la preparación de magnetita y maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )<sup>33-36</sup>.

#### 4.2.1.2. Preparación de perlas de gel de alginato de calcio:

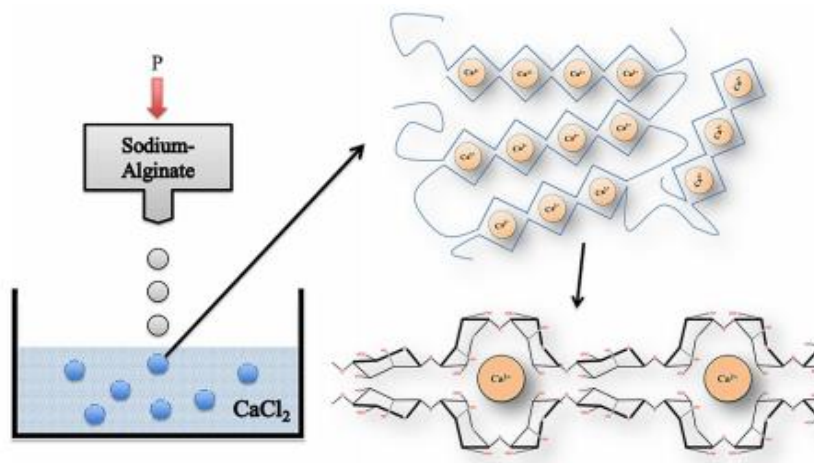
##### a. Solución de alginato.

En un vaso de precipitados se agregó agua destilada y se calentó hasta alcanzar 80 °C, luego se añadió poco a poco y con agitación constante alginato de sodio hasta

alcanzar una concentración de 4% masa-volumen; la agitación se prolongó durante una hora hasta obtener una solución homogénea a 250 rpm.

*b. Perlas de alginato de calcio.*

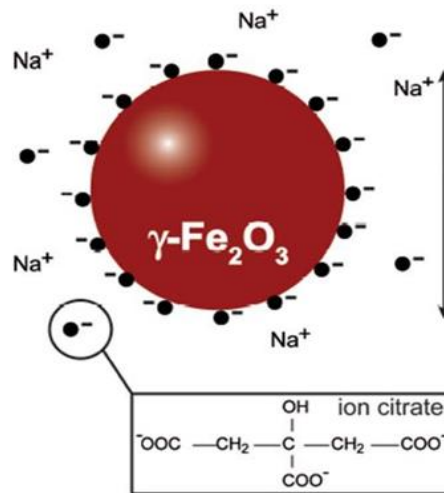
Para obtener las perlas de alginato de calcio se hizo gotear con la ayuda de una bomba peristáltica, la solución de alginato de sodio a través de una aguja hipodérmica N° 18 sobre una solución de  $\text{CaCl}_2$  0,5 M con agitación magnética (ver figura 15). El diámetro de las perlas obtenidas fue de aproximadamente 2,6 mm y antes de ser utilizadas estuvieron en reposo en la misma solución de  $\text{CaCl}_2$  durante 48 horas. Posteriormente fueron lavadas varias veces con abundante agua destilada hasta que la solución se encontró libre de cloruros y calcio; las perlas se almacenaron en agua desionizada hasta su posterior uso<sup>48</sup>.



**Figura 15.** Proceso de gelación del alginato <sup>62</sup>.

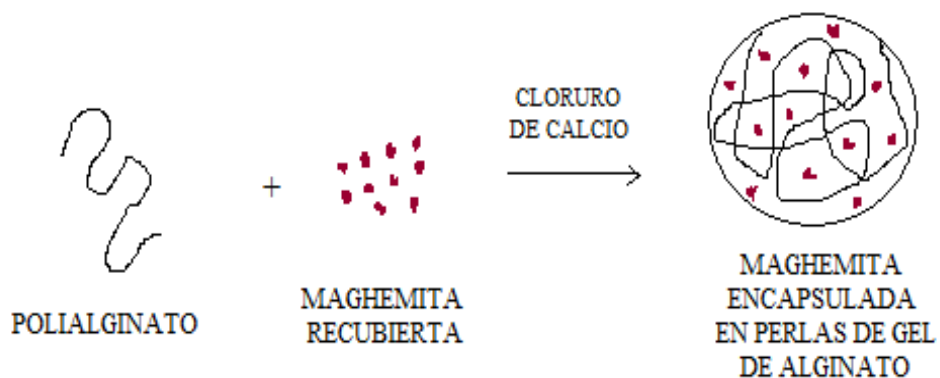
*c. Perlas de alginato de calcio con maghemita.*

El adsorbente magnético fue preparado a partir de maghemita el cual previamente fue estabilizado con citrato de sodio para lo cual se mezclaron 2 g de maghemita con 1,33 g de citrato de sodio dispersos en solución acuosa a  $\text{pH} = 7,25$  <sup>33</sup>; con agitación constante por 30 minutos a 80 °C.



**Figura 15 a.** Maghemita recubierta con iones citrato.

Se mezcló 1 g de maghemita con 30 mL de gel de alginato al 4%, con ayuda de un agitador magnético hasta obtener una dispersión homogénea. Luego con una bomba peristáltica, se hizo gotear la mezcla a través de una aguja hipodérmica N° 18, sobre una solución de  $\text{CaCl}_2$  0,5 M manteniendo agitación constante, las perlas formadas reposaron en la solución de  $\text{CaCl}_2$  por 24 horas. El diámetro de las perlas obtenidas fue de 2,7 mm. Las perlas fueron lavadas varias veces con abundante agua destilada hasta eliminar el exceso de cloruros y calcio<sup>33-35</sup> ver figura 15b.



**Figura 15 b.** Preparación de perlas de gel de alginato magnéticas.

#### 4.2.2 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES COLORANTES.

##### *a. Preparación de las soluciones stock.*

Los colorantes RA18, AM57 y AZ99 fueron secados en una estufa a 50 °C por 24 horas. Después se prepararon soluciones *stock* de 1000 mg. L<sup>-1</sup> con agua destilada. Las soluciones se almacenaron en frascos de vidrio.

##### *b. Preparación de las soluciones diluidas.*

A partir de las soluciones stock se prepararon las soluciones diluidas con agua destilada, en las concentraciones requeridas para los ensayos de adsorción.

##### *c. Análisis de las soluciones.*

Las determinaciones de las concentraciones de los colorantes en solución acuosa fueron llevadas a cabo mediante espectrofotometría UV-visible. Los colorantes RA18, AM57 y AZ99 tienen una longitud de onda de absorbancia máxima a  $\lambda = 507, 383$  y  $573,5$  nm, respectivamente.

Para determinar las longitudes de onda de máxima absorción se trabajó en función del pH. Se preparó una solución diluida de los colorantes a partir de la solución *stock* respectiva, y se tomó varias porciones de la misma. Con ayuda de un potenciómetro y empleando soluciones de HCl 0,1 M, y NaOH 0,1 M; se ajustaron los valores de pH de cada una de las porciones hasta alcanzar valores finales desde 2 hasta 9. Mediante el uso del espectrofotómetro UV-Vis se obtuvo la absorbancia de las soluciones, para un rango de longitudes de onda de entre 380 y 650 nm, usando como blanco agua destilada a los valores de pH correspondientes.

#### 4.2.2.1 Caracterización de los Adsorbentes.

##### *a. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier.*

Para determinar las características de los adsorbentes obtenidos se utilizó espectroscopía infrarroja (FTIR) con el equipo Perkin Elmer Spectrum 100. Los adsorbentes fueron pulverizados y mezclados con Bromuro de Potasio (KBr) en un mortero de ágata y para formar las pastillas con una presión aproximada de 10 ton  $\text{cm}^{-2}$  se utilizó una prensa hidráulica. Se realizó el barrido en el rango espectral de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

##### *b. Difracción de Rayos X (DRX).*

Se realizó en un difractómetro marca Bruker, modelo D8-FOCUS. Se utilizó un tubo de Cu con una longitud de onda  $\text{CuK}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ , con un rango angular de análisis ( $2\theta$ ) entre  $10^\circ$  a  $80^\circ$ , la velocidad del análisis fue de  $0,003^\circ \cdot \text{s}^{-1}$ . Se utilizó un generador de rayos X de 40 kV y 40 mA de salida del tubo y un contador de centelleo como detector. Para determinar el porcentaje de presencia de las fases (análisis cuantitativo) se utilizó el método Rietveld que se encuentra implementado en el Software TOPAS.

##### *c. Espectroscopía Mössbauer*

Se realizó en un espectrómetro convencional en la modalidad de transmisión con una fuente de Co-57 en matriz de Rodio con una actividad de 8 mCi aproximadamente. Los espectros se acumularon a una velocidad de  $11,032 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  en 1024 canales utilizando señal sinusoidal. Los espectros se determinaron utilizando un porta muestra de 1,7 cm de diámetro interno con 100 mg de muestra. El ajuste de los espectros se hizo con el programa PC Mos II en la modalidad de sitios.

*d. Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX) y Microscopía electrónica de barrido (SEM)*

El análisis superficial se realizó mediante EDX y el morfológico a través SEM, ambos ensayos se realizaron utilizando un microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 200. El equipo posee tres modos de imágenes: alto vacío, bajo vacío y ESEM, con una magnificación de 7x a 100000x, con detectores SED gaseoso, IR-CCD, BSED gaseoso y en estado sólido. Las micrografías SEM fueron tomadas con tres sistemas de detección: electrones secundarios (LFD), electrones retrodispersados (SSD) y detección mixta (MIX). El EDX fue utilizado para la determinación de la composición elemental de las muestras.

*e. Análisis termogravimétrico (TGA)*

Se realizó usando el equipo Linseis STA-PT modelo 1600. El método consiste en registrar la pérdida de peso de la muestra durante el incremento de la temperatura. Para los análisis se pesó 25 mg de la muestra en polvo la cual fue sometida a una velocidad de calentamiento de 5 °C.min<sup>-1</sup> bajo flujo de argón 4 L h<sup>-1</sup> desde temperatura ambiente hasta 550 °C.

*f. Titulaciones potenciométricas*

Para la determinación de la constante de acidez (pKa) y la masa equivalente (meq) de los adsorbentes, se realizó la titulación potenciométrica en atmósfera inerte<sup>63</sup>, con soluciones estandarizadas de una determinada concentración de hidróxido de potasio o ácido clorhídrico. Los adsorbentes sólidos fueron secados a 60 °C por dos horas previas a la titulación y luego mezclados con una solución de cloruro de potasio 0,1 M. La titulación se realizó en el rango de pH entre 2 y 12. En el caso de

las perlas húmedas se utilizó la proporción correspondiente al porcentaje de humedad en las perlas.

*g. Determinación del porcentaje de humedad de las perlas*

Se evaluaron 10 porciones equivalentes de perlas húmedas, que fueron secadas en la estufa por 24 horas a 60 °C y luego pesadas hasta valor constante, para luego por diferencia de pesos calcular la cantidad de agua presente en las perlas.

*h. Determinación del área específica*

Para la determinación del área superficial de las perlas de alginato (PALG) se utilizó el método de adsorción de Azul de metileno<sup>64-66</sup>. Se pesaron 50 mg de PALG las cuales se mezclaron con diferentes concentraciones iniciales de colorante que variaron entre 400 y 1000 mg.L<sup>-1</sup>, bajo las siguientes condiciones: pH 8,0, el tiempo de contacto fue de 48 horas con agitación de 250 rpm y la cuantificación de las soluciones antes y después de la adsorción se realizaron a una longitud de onda de 663,5 nm.

### **4.2.3 EXPERIMENTOS DEL PROCESO DE ADSORCIÓN**

#### **4.2.3.1 Determinación de pH óptimo.**

- Para determinar el efecto de pH en la capacidad de adsorción de los colorantes, se pesó 75 mg para AM57 y 50 mg para AZ99 luego se le añadió un volumen de 50 mL de solución del colorante de concentración inicial 20 mg.L<sup>-1</sup> en tubos de 50 mL, 9 tubos por duplicado.
- Las soluciones de colorante fueron ajustadas antes de entrar en contacto con el adsorbente mediante el uso de un potenciómetro, a diversos pH rango 1– 9, para ajustar el pH se utilizaron soluciones diluidas de HCl y NaOH.

- Se colocaron las mezclas en un agitador orbital de plataforma, el tiempo de contacto entre adsorbente y la solución de adsorbato fue de 48 horas a 250 rpm y a temperatura ambiente ( $20 \pm 1$  °C). Esto se repitió para cada una de las mezclas.
- Después del proceso de adsorción se determinó la concentración final de los colorantes mediante espectrofotometría UV/visible, considerando la longitud de onda máxima para cada colorante (ver anexo 1).
- Mediante el uso de una curva de calibración, se realizó el cálculo de las concentraciones finales y porcentajes de adsorción que se muestran en las gráficas de capacidad de adsorción vs. pH inicial ver figuras 38, 39 y 40.

#### **4.2.3.2 Determinación de Masa óptima del adsorbente**

- Para determinar la masa óptima en la capacidad de adsorción de los colorantes, se pesaron masas de adsorbente de: 5, 10, 20, 50, 100 mg en tubos de 50 mL, luego se le añadió 50 mL de solución del colorante, a pH óptimo determinado en el ensayo anterior, con una concentración conocida ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).
- El tiempo de contacto entre adsorbente y adsorbato fue de 48 horas a 250 rpm, luego se decantó la solución y se analizaron las concentraciones de los colorantes remanentes con espectrofotometría UV/visible.
- Mediante espectrofotometría UV/visible, se determinaron las concentraciones después de la adsorción y se elaboró la gráfica de capacidad de adsorción vs. masa (mg) ver figuras 41 y 42. Todos los ensayos se hicieron por duplicado.

#### 4.2.3.3 Isotermas de adsorción

- Para obtener las isotermas de adsorción se prepararon soluciones de los colorantes a distintas concentraciones entre 25, 50, 75, 100, 150, 200, 300, 400 y 500 ppm, las cuales fueron ajustadas al pH óptimo.
- Se pesaron masas del adsorbente de: 20, 50, y 75 mg a las que se agregaron 50 mL de las diferentes soluciones de colorante preparadas anteriormente.
- Las mezclas se agitaron a 250 rpm por 48 horas dentro de una plataforma de agitación orbital a temperatura ambiente. Los ensayos se realizaron por duplicado.
- Finalizado el tiempo de agitación se midieron las absorbancias de los sobrenadantes y la absorbancia de las soluciones patrón, a la longitud de onda de máxima absorción. Las soluciones muy concentradas, fueron diluidas para poder medir su absorbancia.
- Mediante el uso de una curva de calibración, se realizaron los cálculos de las concentraciones y la capacidad de adsorción para elaborar la gráfica respectiva: capacidad de adsorción (mg adsorbidos / g de adsorbente) vs. Concentración (ppm) en el equilibrio.
- Teniendo los valores de capacidad de adsorción (mg/g) y de concentración en el equilibrio del colorante, se procedió al modelamiento de acuerdo a las diversas isotermas de adsorción de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin y Redlich-Peterson.

#### **4.2.3.4 Efecto fuerza iónica de la solución**

- Para determinar el efecto de iones presentes en el proceso de adsorción, se probó el efecto de tres sales solubles en agua: Cloruro de Sodio, Nitrato de Sodio y Nitrato de Calcio a diferentes concentraciones: 0 M (ausencia de sal), 0,01; 0,05; 0,1 y 0,5 M.
- A cada una de las soluciones de las sales se le agregó el colorante necesario para alcanzar una solución de 50 ppm, la cual fue ajustada a pH óptimo, para cada una de estas sales a diferentes concentraciones.
- Luego se tomó 50 mL de las soluciones de colorantes con las sales y fueron agregadas las masas óptimas de las perlas.
- Se puso en agitación a 250 rpm por 48 horas, la solución se analizó mediante espectrofotometría UV/visible. Mediante el uso de una curva de calibración, se realizaron los cálculos de las concentraciones y capacidad de adsorción para elaborar la gráfica respectiva: capacidad de adsorción vs. concentración de sal (mol/L). Todos los ensayos se hicieron por duplicado.

#### **4.2.3.5 Cinética**

- Para determinar la velocidad de adsorción, se pesaron las perlas proporcionalmente a sus masas óptimas: 200 mg AZ99 y 400 mg AM57, las que fueron mezcladas en un vaso de precipitados con 1L de la solución de colorante de 50 ppm previamente ajustada al pH óptimo en cada caso.
- Se dejó en agitación constante sin turbulencia y permitiendo la suspensión del material sólido; se inició la toma del tiempo con un cronómetro durante 48 horas. El ensayo se realizó por duplicado para cada adsorbente.

- Cada cierto tiempo fueron extraídas aproximadamente 7 mL de la solución, las que fueron decantadas y medidas en el espectrómetro UV/visible para determinar su concentración.

#### **4.2.3.6 Experimento de Desorción.**

- Para determinar el efecto de algunas sustancias en la liberación del adsorbato, se preparó 1 L de una solución de cada uno de los colorantes con concentración 50 mg.L<sup>-1</sup> a partir de una dilución del *stock*, se llevó al pH óptimo y se cuantificó su concentración.
- Se pesó 1 g de cada uno de los adsorbentes y se agregó a la solución de colorante correspondiente. Las muestras se agitaron a 250 rpm por 48 h, el adsorbente fue separado para su posterior uso.
- Se probó el efecto de la desorción con los siguientes compuestos: HCl, NaCl y NaOH con concentraciones entre 0,01 y 0,1 M cada una; y con agua destilada.
- Se pesaron 20 mg de cada uno de los adsorbentes con colorante y se agregó 50 mL de las soluciones desorbentes preparadas, por duplicado. Las muestras se agitaron a 250 rpm por 48 horas.
- Finalizado el tiempo se filtraron las mezclas y se cuantificó la concentración del colorante en el filtrado.

Los resultados obtenidos de los experimentos de adsorción, fueron analizados con el programa Microsoft Office Professional Plus - Excel 2013, para plotear y obtener información de los experimentos realizados, los valores obtenidos tienen un rango de error menor al 4%.

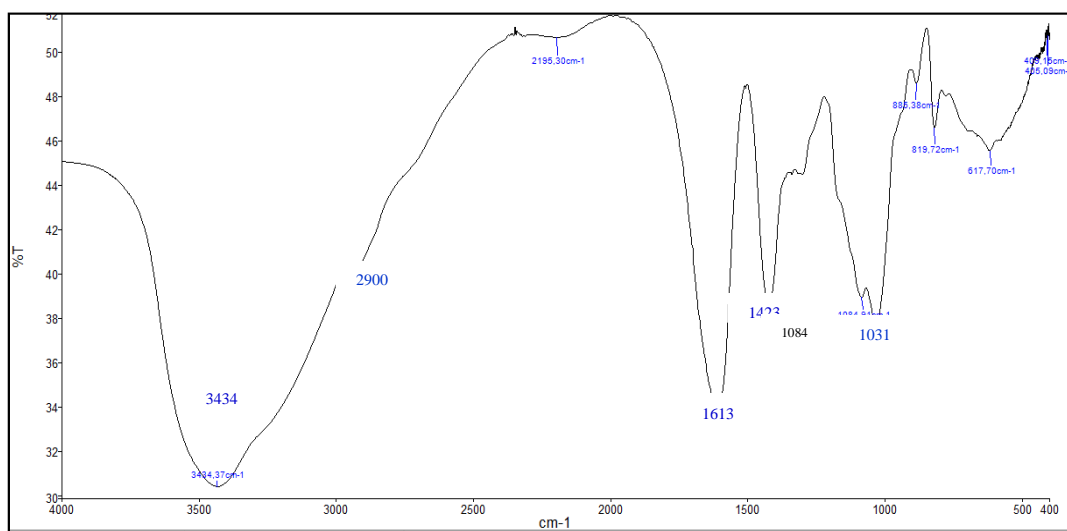
## 5. RESULTADOS

### 5.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES Y ADSORBATOS.

#### 5.1.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR)

##### 5.1.1.1. Adsorbentes.

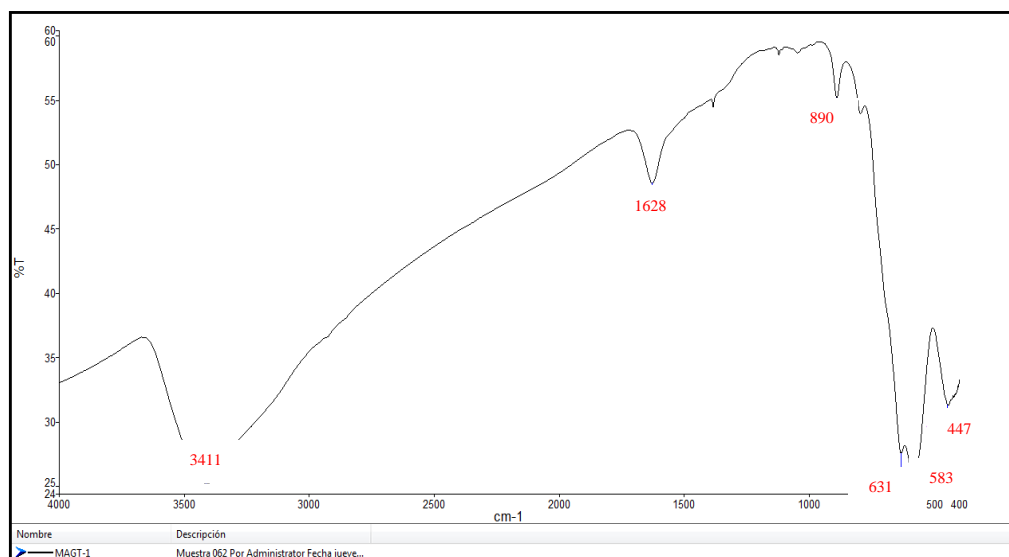
En la figura 16 se muestra el espectro FTIR de las PALG donde se observa una señal a  $3434\text{ cm}^{-1}$  atribuido al estiramiento O-H; a  $2900\text{ cm}^{-1}$  se le asigna al estiramiento asimétrico de la cadena alifática C-H (alcano); la señal que aparece a  $1613\text{ cm}^{-1}$  se asigna a grupos carbonilo C=O; a  $1423\text{ cm}^{-1}$  se asocia a la vibración de flexión del O-H (carboxílico); a  $1084\text{ cm}^{-1}$  se atribuye al estiramiento del C-O (alcohol); y a  $1031\text{ cm}^{-1}$  podría deberse al estiramiento del grupo C-O-C correspondiente a las piranosas (azúcares cíclicos) <sup>67, 68</sup>.



**Figura 16.** Espectro FTIR de la PALG

En la figura 17 se muestra el FTIR de la Maghemita, en la cual se observa una señal a  $3411\text{ cm}^{-1}$  atribuido al estiramiento del grupo O-H; el pico a  $1628\text{ cm}^{-1}$  se asigna al grupo carbonilo C=O; a  $890\text{ cm}^{-1}$  se podría asociar a la vibración de flexión del

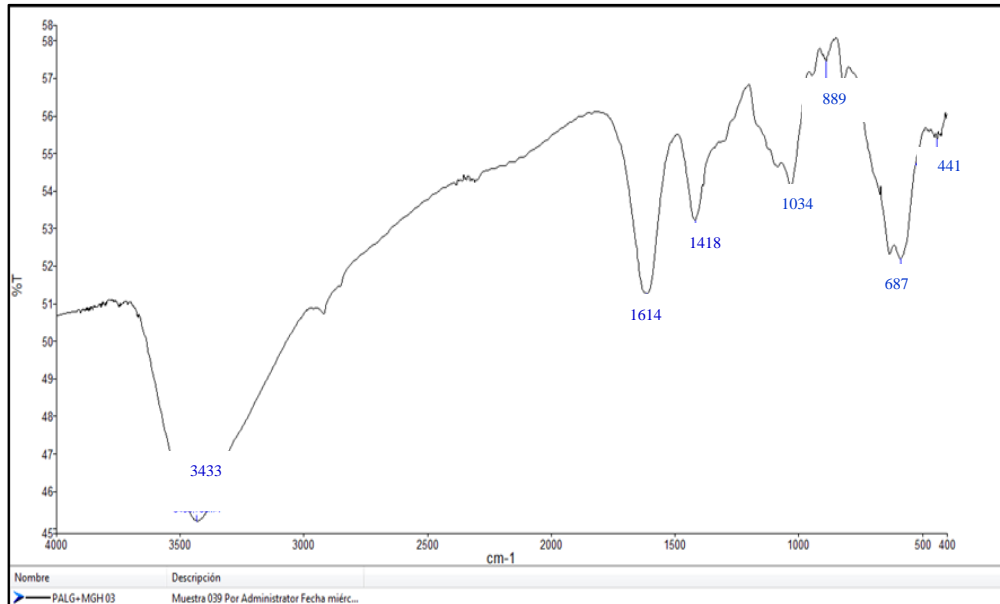
C-H; a  $583\text{ cm}^{-1}$  se atribuye al estiramiento del Fe-O; a  $631\text{ cm}^{-1}$  podría deberse al aleteo del grupo O-Fe-O, y a  $447\text{ cm}^{-1}$  se asocia al estiramiento del grupo O-Fe-O<sup>67-</sup>



69.

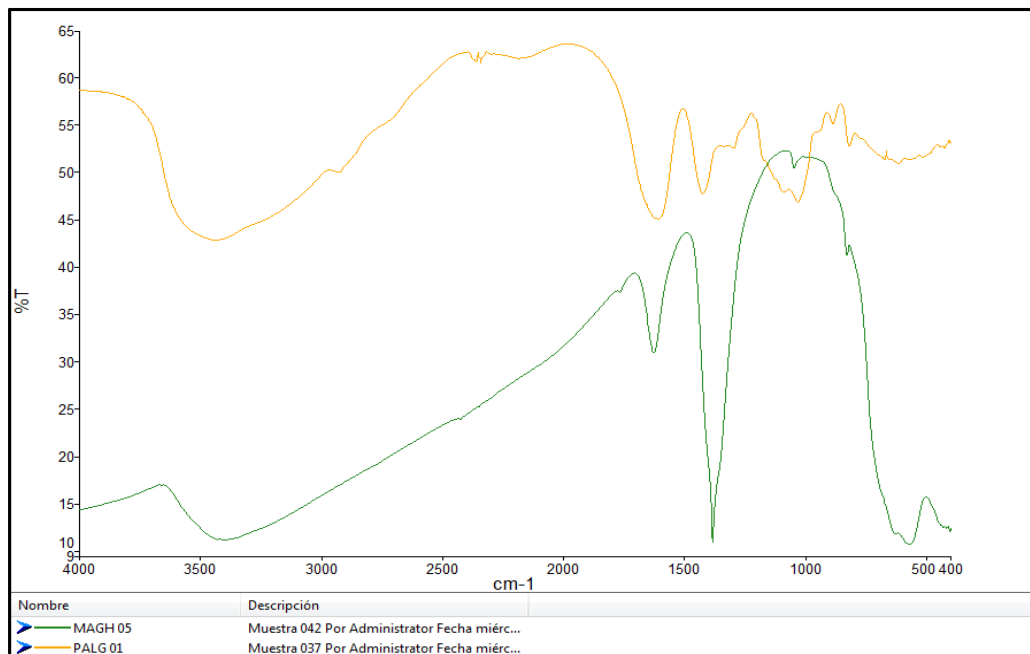
**Figura 17.** Espectro FTIR de la Maghemita.

En la figura 18 se muestra el espectro FTIR del material compuesto por las PAMGH, una señal a  $3433\text{ cm}^{-1}$  es atribuido al estiramiento O-H; a  $2900\text{ cm}^{-1}$  se le asigna al estiramiento C-H (alcano); la señal que aparece a  $1614\text{ cm}^{-1}$  se asigna a grupos carbonilo C=O; a  $1418\text{ cm}^{-1}$  se asocia a la vibración de flexión del O-H (carboxílico); a  $1034\text{ cm}^{-1}$  se atribuye al estiramiento del C-O (alcohol); a  $889\text{ cm}^{-1}$  se podría asociar a la vibración de flexión del C-H; a  $687\text{ cm}^{-1}$  se asocia al aleteo del grupo O-Fe-O, y a  $441\text{ cm}^{-1}$  se asocia al estiramiento del grupo O-Fe-O<sup>67-68</sup> estas últimas señales son relacionadas al hierro y nos permitirán detectar su presencia en las PAMGH que cumplirá una acción magnética en la recuperación de las perlas magnéticas.



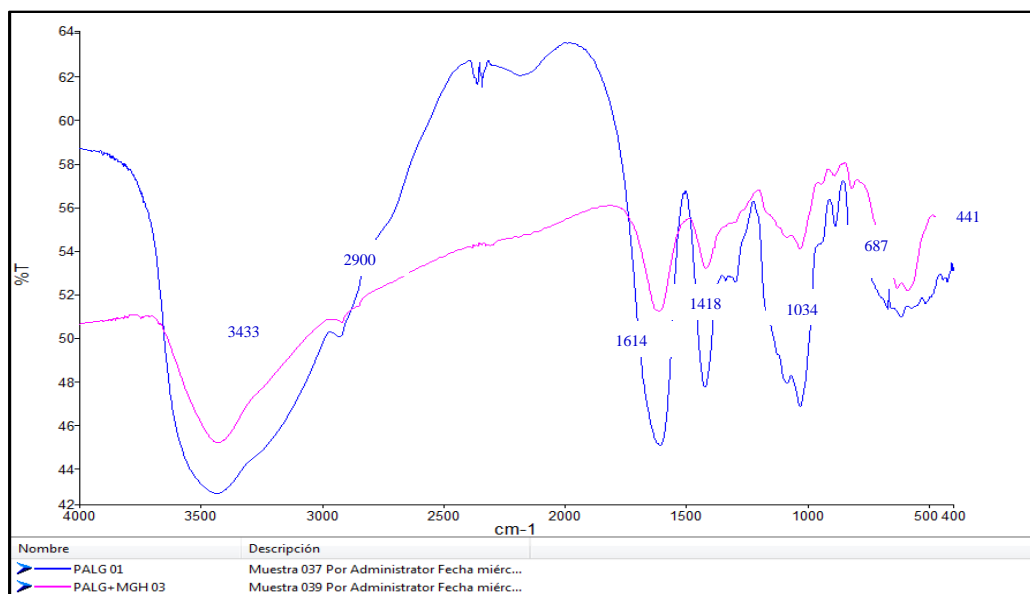
**Figura 18.** Espectro FTIR del material compuesto PAMGH.

En la figura 19 se muestran los espectros FTIR característicos comparativos de los adsorbentes preparados: PALG y MGH observándose la presencia de los picos descritos anteriormente.



**Figura 19.** Espectro FTIR comparativo de PALG y MGH.

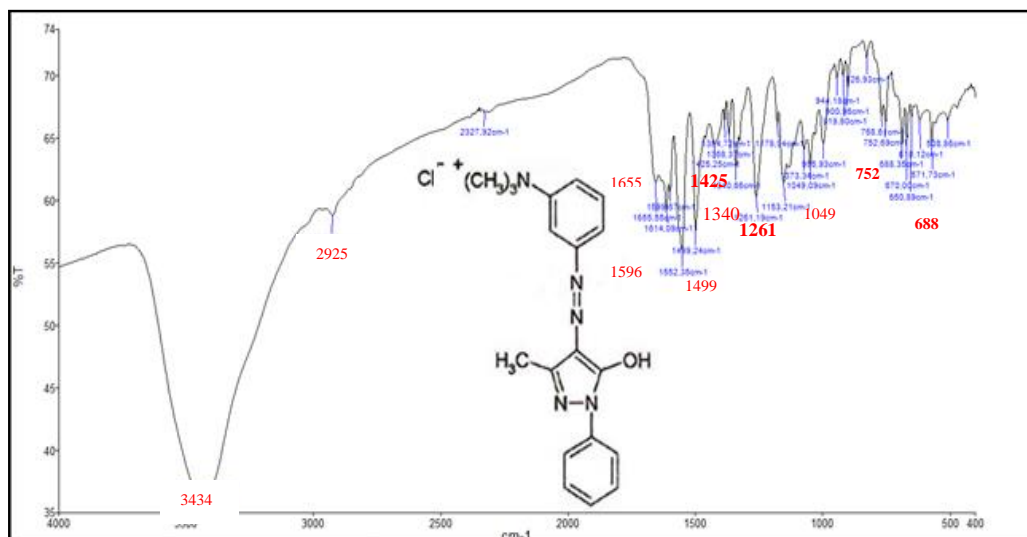
En la figura 20 se muestran los espectros FTIR comparativos de los adsorbentes preparados: PALG y PAMGH, observándose la presencia de los picos descritos anteriormente para las PALG y la MAGH las mismas que conforman las PAMGH.



**Figura 20.** Espectro FTIR comparativos entre PALG y PAMGH.

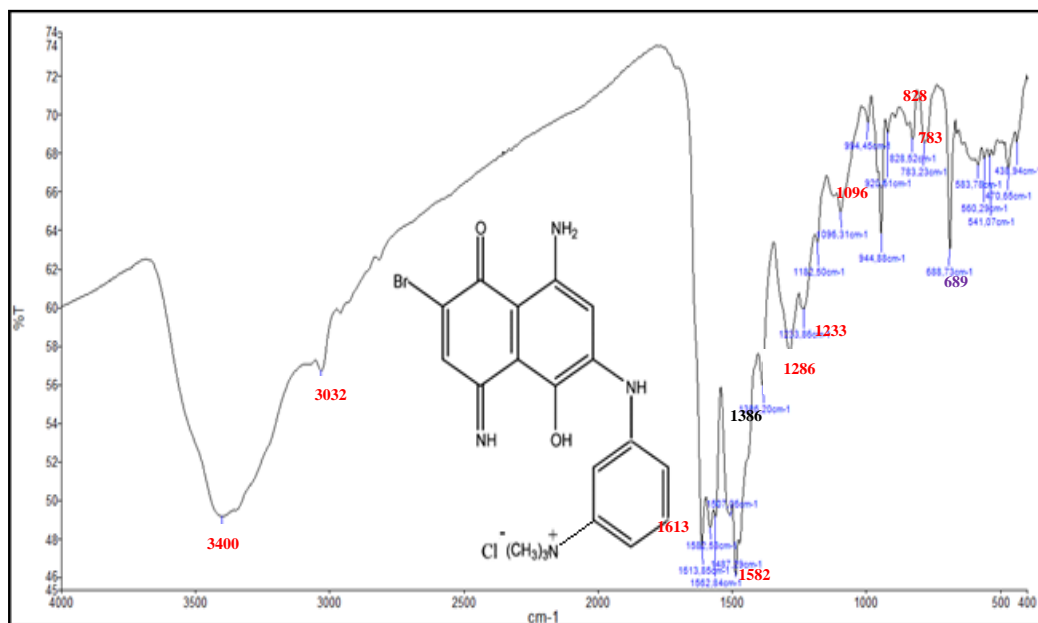
### 5.1.1.2. Espectros IR de los colorantes catiónicos.

En la figura 21 se muestra el espectro FTIR del colorante AM57, se observan los siguientes picos: la señal a  $3434\text{ cm}^{-1}$  se atribuye al estiramiento O-H; a  $2925\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento C-H (aromático); la señal a  $1655\text{ cm}^{-1}$  se atribuye al estiramiento del grupo C=N; los picos a  $1596$  y  $1340\text{ cm}^{-1}$  son atribuidos a la banda de flexión C=C (aromático); el pico  $1499\text{ cm}^{-1}$  se asignó al estiramiento C=C; la señal a  $1425\text{ cm}^{-1}$  se atribuye al estiramiento N=N (grupo azo), el pico a  $1261\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento C-N (amina terciaria-aromática), la señal a  $1049\text{ cm}^{-1}$  se asigna al estiramiento C-O (alcohol); y los picos a  $752$  y  $688\text{ cm}^{-1}$  se atribuyeron a vibraciones de flexión C-H (aromático)<sup>67</sup>.



**Figura 21.** Espectro FTIR del colorante AM57 y su estructura molecular.

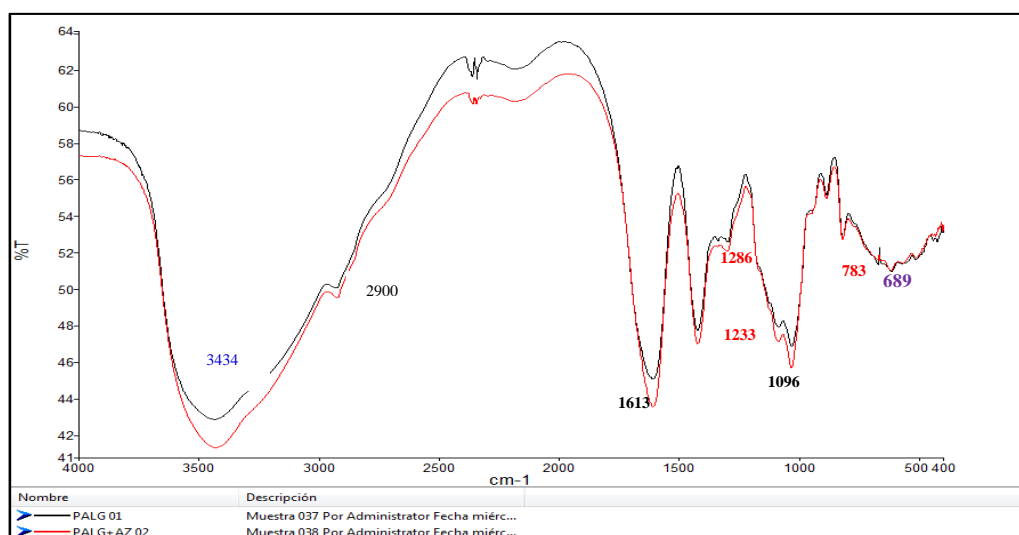
En la figura 22 se muestra el espectro FTIR del colorante AZ99, se observan los siguientes picos: a  $3400\text{ cm}^{-1}$  se atribuye esta señal al estiramiento O-H; a  $3032\text{ cm}^{-1}$  posible estiramiento N-H (amina secundaria); la señal a  $1613\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a la banda de flexión N-H y al grupo carbonilo C=O; los picos a  $1582$  y  $1386\text{ cm}^{-1}$  son atribuidos a la banda de flexión C=C (aromático); el pico  $1487\text{ cm}^{-1}$  se asignaron al estiramiento C=C; los picos a  $1286$  y  $1233\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento C-N (amina- aromático), la señal a  $1096\text{ cm}^{-1}$  se asigna al estiramiento C-O (alcohol) y al estiramiento C-N (alifático); los picos  $828$  y  $783\text{ cm}^{-1}$  se atribuyeron a vibraciones del grupo  $\text{NH}_2$ , la señal a  $689\text{ cm}^{-1}$  podría deberse a la vibración del grupo C-Br<sup>67</sup>.



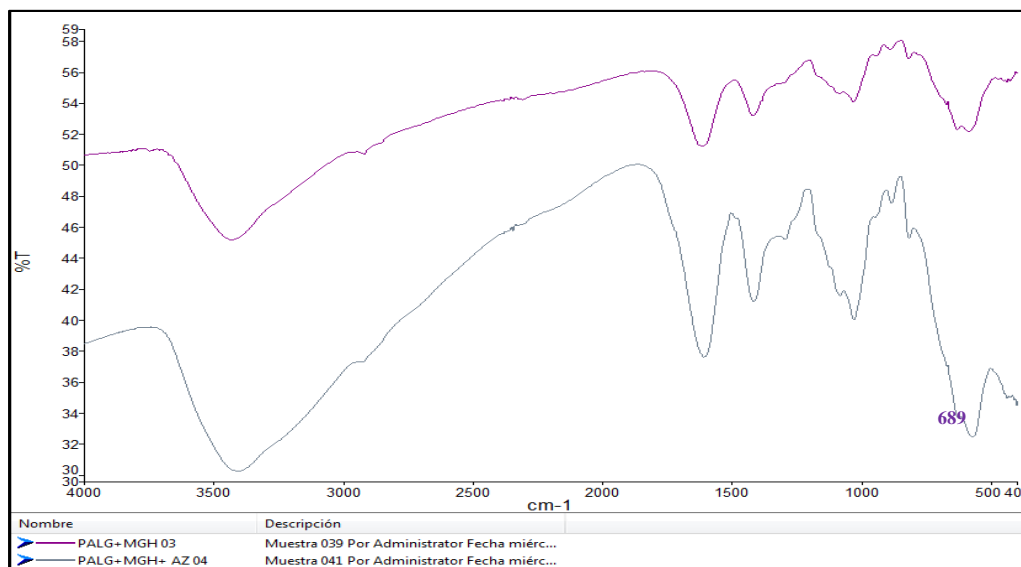
**Figura 22.** Espectro FTIR del colorante AZ99 y su estructura molecular.

### 5.1.1.3. Espectros antes y después de la adsorción.

En las figuras comparativas 23 y 24 correspondientes a PALG y PAMGH se observan espectros similares en forma antes y después del proceso de adsorción, detectándose además la presencia de la señal a  $689\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye a la vibración del grupo C-Br lo que corrobora la adsorción del colorante AZ99<sup>66</sup>.



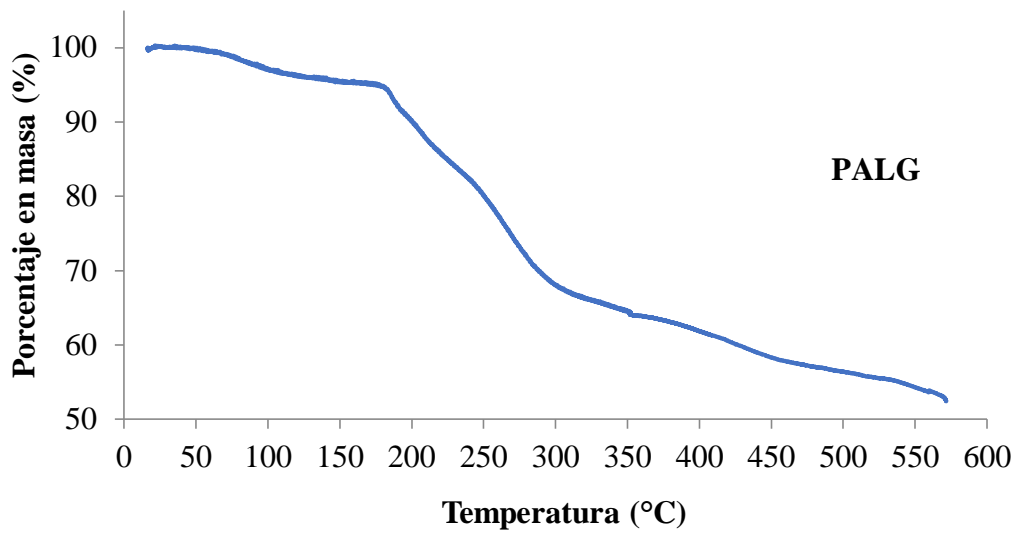
**Figura 23.** Espectro FTIR comparativo de PALG antes y después de la adsorción del colorante AZ99.



**Figura 24.** Espectro FTIR de PAMGH antes y después de la adsorción del colorante AZ99.

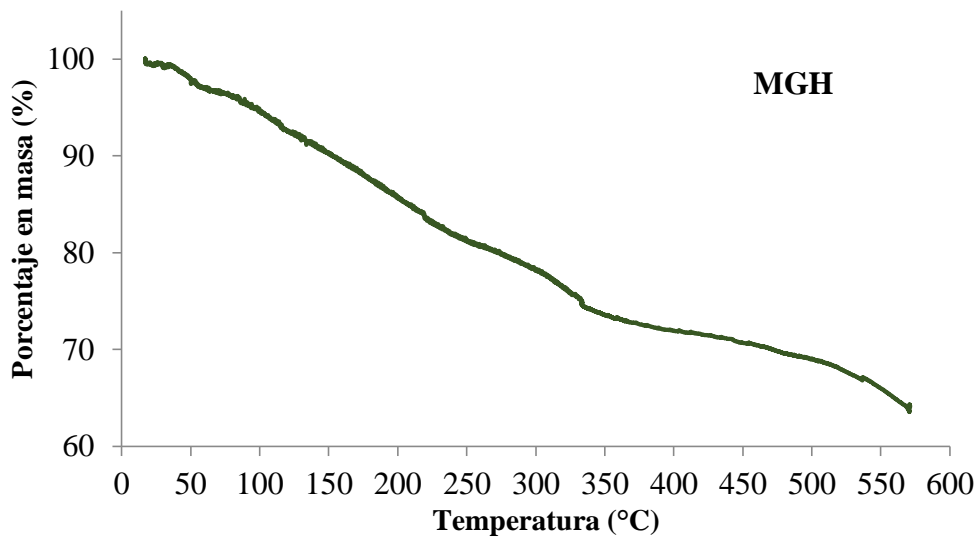
### 5.1.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LOS ADSORBENTES

En la figura 25 se presenta la gráfica del porcentaje en masa vs. temperatura del análisis termogravimétrico (TGA) de las PALG, se deduce que las perlas son estables hasta los 50 °C aproximadamente, luego se observa que a medida que se incrementa la temperatura se generan pendientes negativas expresando el descenso del contenido en masa, se observa además que en las perlas de alginato la descomposición de material empieza a temperaturas cercanas a los 100 °C lo que se le atribuye a pérdidas de agua, y solo se aprecia un ligero cambio en su masa, pero si la temperatura es mayor a los 200 °C las perlas dejan de ser estables y tienen una gran pérdida de peso por la descomposición térmica es atribuible a la volatilización de carbohidratos de cadena corta.



**Figura 25.** TGA de las perlas de alginato.

En la figura 26 se tiene el TGA de la maghemita y en él se puede observar que el material tiene una pérdida de peso constante que está en función del incremento del rango de la temperatura, con una variación lineal, la pérdida gradual de masa es atribuible a la pérdida de oxígeno y se puede observar que a temperaturas menores a 50 °C no hay pérdida de masa.

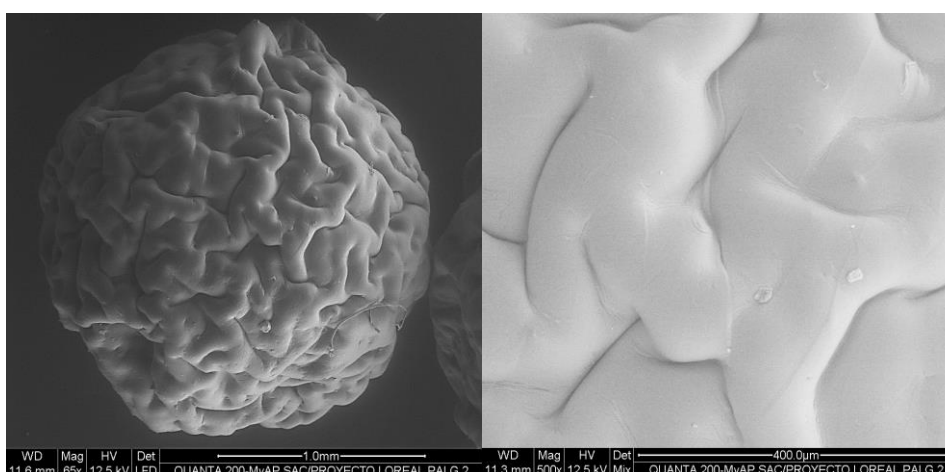


**Figura 26.** TGA de Maghemita.

### 5.1.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDX)

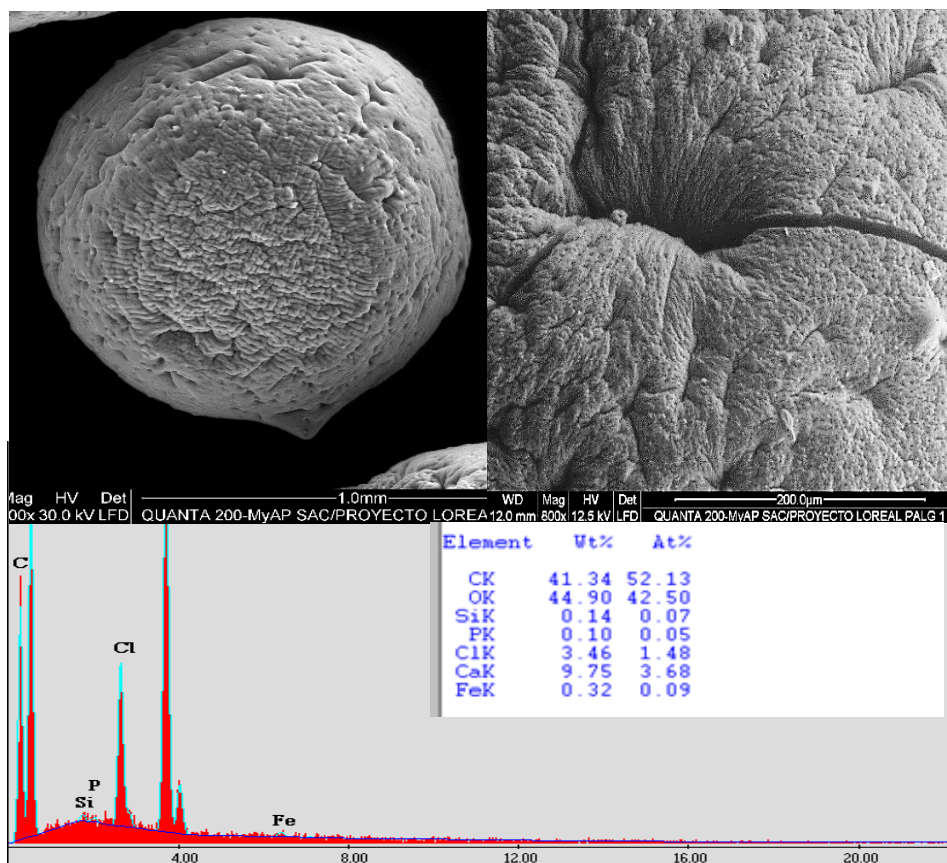
#### 5.1.3.1 Adsorbentes

En la Figura 27 se observa la micrografía de las PALG húmedas, con un aumento de 65X se observa una forma cuasi esférica de textura rugosa, morfología con presencia de surcos y protuberancias en toda la superficie, y a la derecha se observa en un aumento de 500X hinchamientos propios en las perlas húmedas con surcos, lo que estaría representando la formación de cavidades al gelificar la mezcla.



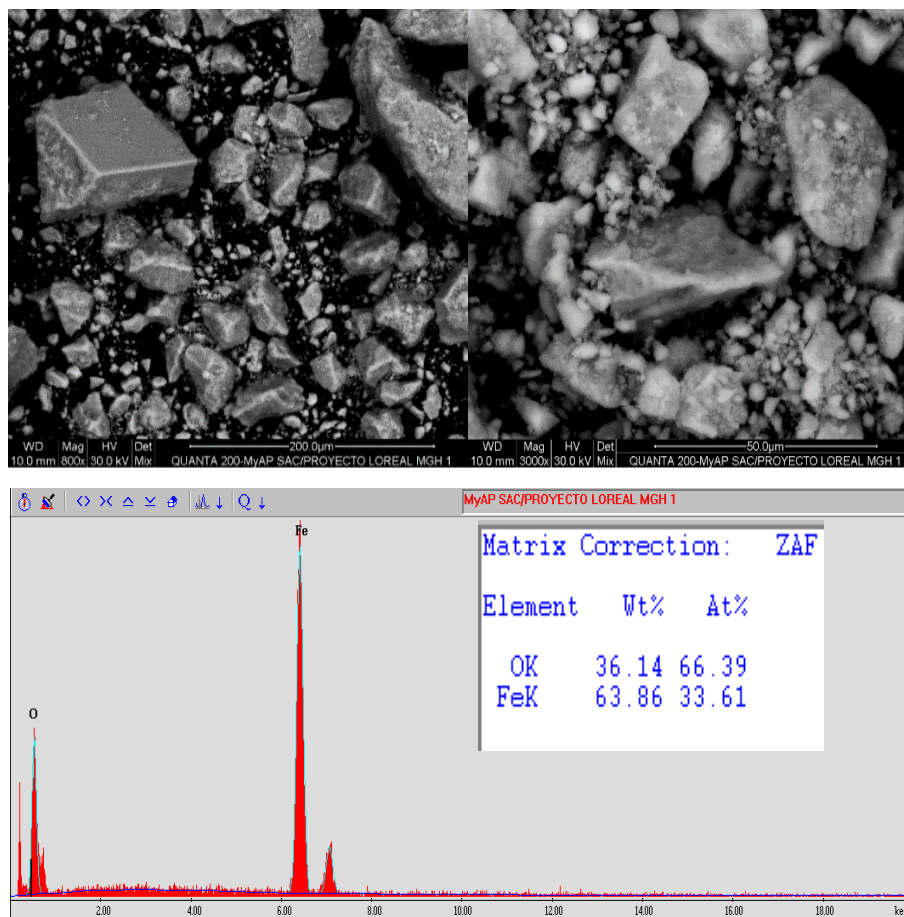
**Figura 27.** Micrografías SEM a 65X y 500X de PALG húmeda.

En la Figura 28 se observa la micrografía de las PALG secas, con un aumento de 110X se puede apreciar rugosidades conformadas por pequeñas láminas que se han aglomerado por la pérdida de agua, mostrando una consistencia compacta con una forma cuasi esférica, y exposición de poros, con el aumento de 800X (derecha) se observa uno de los surcos que se interna dentro de la microesfera formando poros o canales tubulares, en toda la superficie lo que es favorable al momento de la adsorción externa e interna. El análisis EDX demuestra que la composición está básicamente constituida por los siguientes elementos: C (41,34%), O (44,9%), Ca (9,75%), Cl (3,46%), y otros (0,55%).



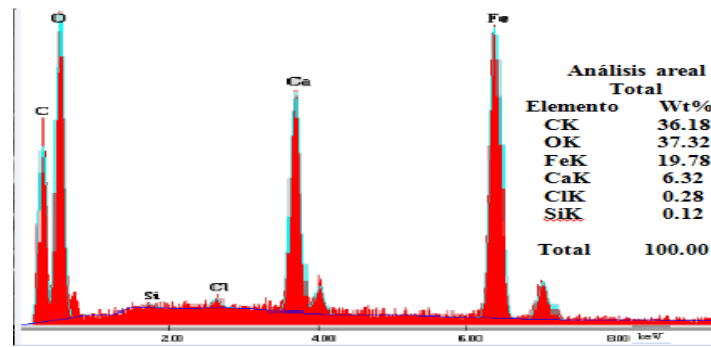
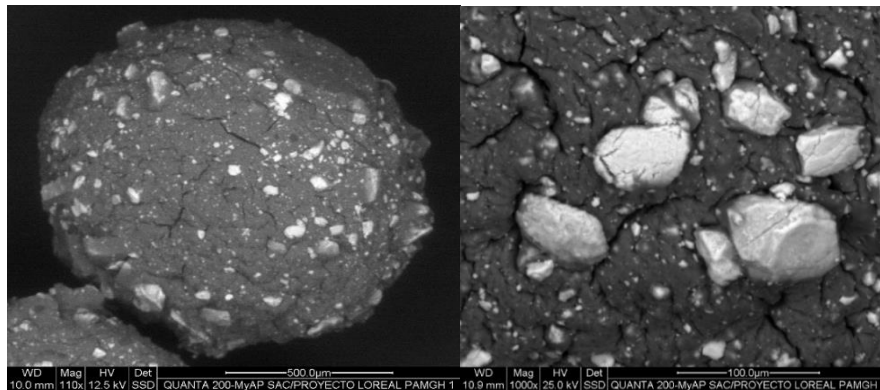
**Figura 28.** Micrografías SEM a 200X y 800 X y análisis EDX de PALG seca.

En la Figura 29 se observa la micrografía de la maghemita (MGH) con aumentos de 800X y 3000X, donde se puede apreciar que está conformada por partículas de diversos tamaños, lo que no es relevante para este estudio, ya que la presencia de la maghemita en las PAMGH es solo para aprovechar las propiedades magnéticas del hierro al momento de separar a las perlas después del proceso de adsorción con la finalidad de posibles reúsos. El EDX realizado en las partículas de maghemita demuestra que está constituida por los siguientes elementos: Fe (63,06%), O (36,14%).



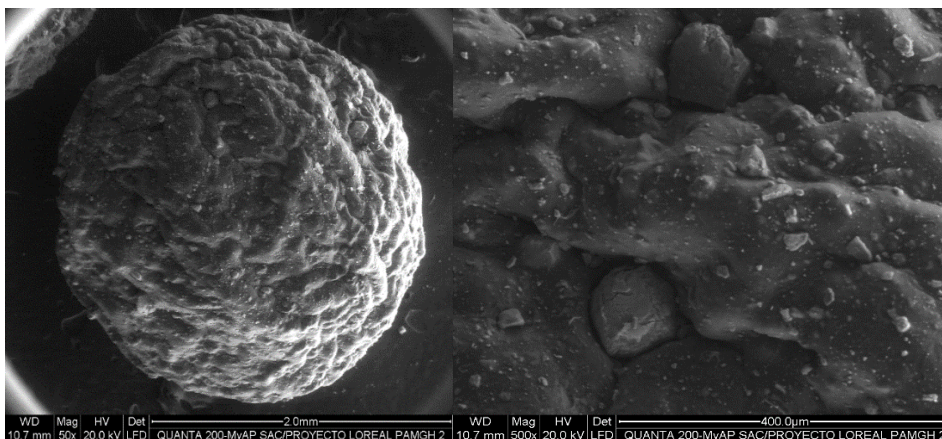
**Figura 29.** Micrografías SEM a 800X y 3000X y análisis EDX de MGH.

Por otro lado, en la Figura 30 se aprecia la micrografía del material compuesto PAMGH seca con aumentos de 50X y 500X. En este caso se observa que las partículas de maghemita (de color más claro) se encuentran dispersas heterogéneamente en toda la microesfera, sin afectar la forma final de la PAMGH. De acuerdo al análisis EDX su composición presenta Fe al 19,78%, cantidad que fue necesaria para lograr la atracción de la PAMGH con un imán. De acuerdo al análisis EDX su composición elemental es: C (36, 18%), O (37, 32%), Cl (0, 28%), Ca (6, 32%), Fe (19, 78%) y Si (0, 12%).



**Figura 30.** Micrografías SEM a 50X y 500X y análisis EDX de PAMGH seca.

En la figura 31 se puede observar al material compuesto PAMGH húmedo, el que mantiene la misma forma que las PALG húmedas, la diferencia es la presencia de incrustaciones con la forma y color propios de la MGH.



**Figura 31.** Micrografías SEM a 50X y 500X y análisis EDX de PAMGH húmeda.

### 5.1.3.2 Adsorbatos

- En la Figura 32 se muestra la micrografía SEM del colorante AM57 con aumentos de 400X y 3000X en la que se observa una mezcla formada por micropartículas cristalinas con bordes angulados y tamaños que varían entre 10 a 150  $\mu\text{m}$  y partículas muy pequeñas con tamaño inferior a 1  $\mu\text{m}$ . El análisis EDX demuestra que está constituido por los siguientes elementos: C (62,19%), O (17,45%), N (11,73%), Cl (7,72%) y Na (0,91%). Las otras partículas, más brillantes, están constituidas por C (58,71%), N (6,39%), O (8,40%), Na (0,74%), Cl (25,64%) y K (0,13%), es importante recalcar la presencia de nitrógeno total N (17,76%) en el colorante AM57, ya que permitió corroborar la presencia de este en las perlas PALG y PAMGH mediante los espectros FTIR después de la adsorción.

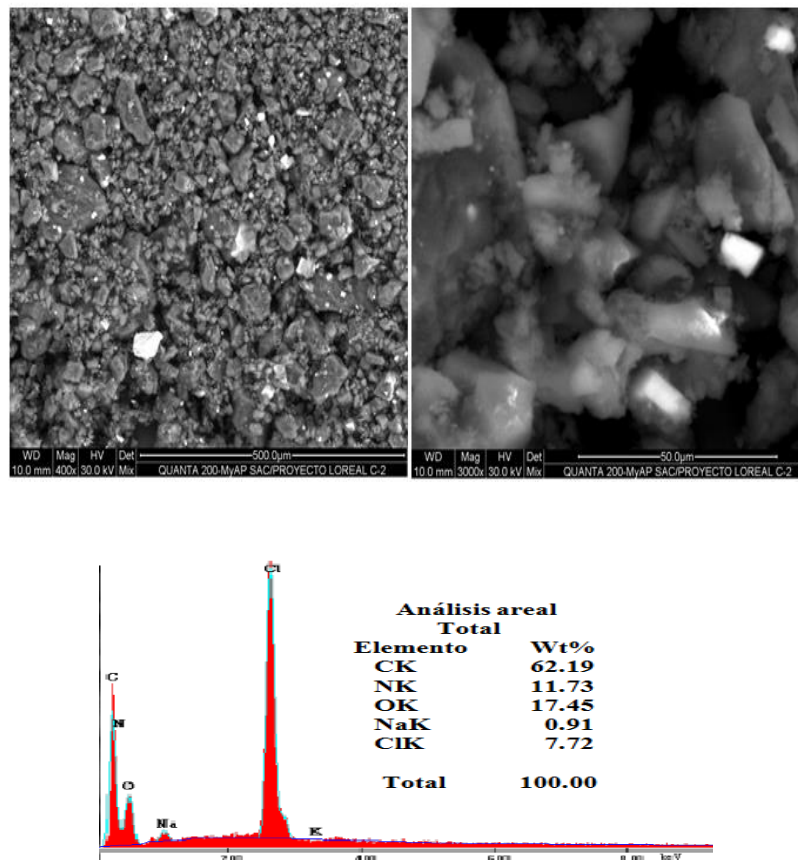
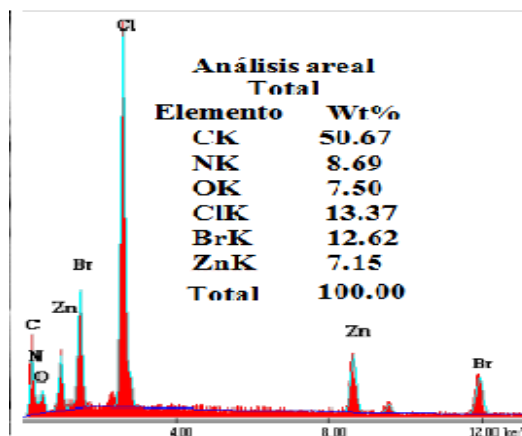
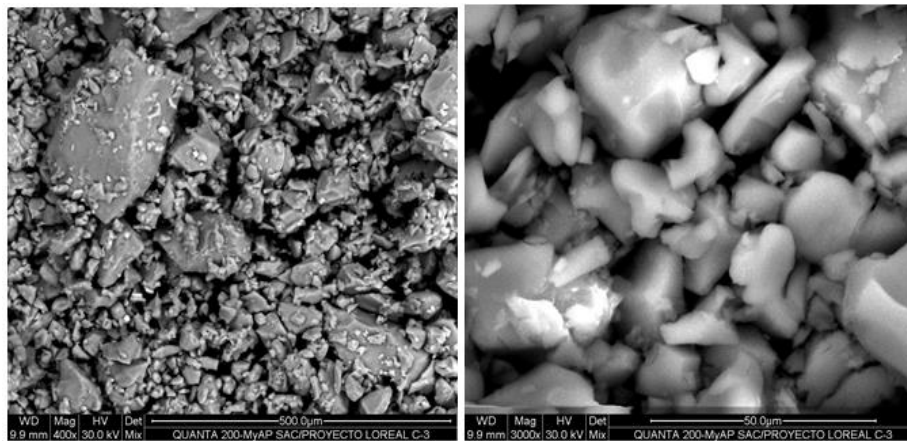


Figura 32. Micrografías SEM a 400X y 3000X y análisis EDX de AM57.

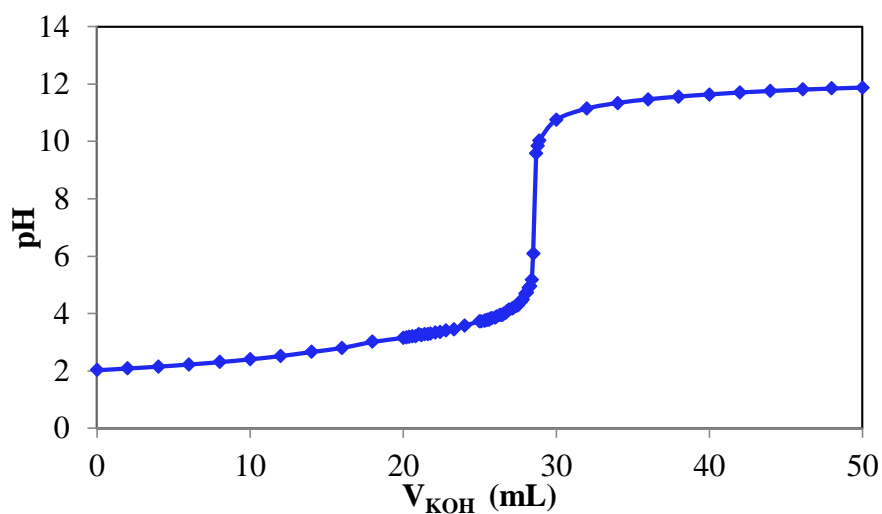
- En la Figura 33 se muestra la micrografía SEM del colorante AZ99 con aumentos de 400X y 3000X. El análisis EDX del AZ99 demuestra que está constituido por los siguientes elementos: C (50,67%), N (8,69%), O (7,50%), Cl (13,37%), Zn (7,15%), Br (12,62%). Al igual que el colorante AM57 resulta ser una mezcla formada por micropartículas cristalinas con bordes angulados con tamaños que varían entre 10 a 250  $\mu\text{m}$  y partículas muy pequeñas con tamaño inferior a 4 $\mu\text{m}$ . La gran mayoría de las partículas presentan texturas más lisas a diferencia del colorante AM57. Del análisis EDX del AZ99 es importante recalcar la presencia de Br (12,62%) en el colorante, ya que este permitió corroborar su presencia en las perlas PALG y PAMGH mediante los espectros FTIR después de la adsorción.



**Figura 33.** Micrografías SEM a 400X y 3000X y análisis EDX de AZ99.

#### 5.1.4 TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA

Se realizó la titulación potenciométrica de las PALG, cuya grafica se muestra en la figura 34. Para los cálculos del volumen y pH de neutralización, así como el cálculo de la masa equivalente, se obtuvo que el adsorbente se neutralizó tras la adición de 28,57 mL de KOH, en un pH de 7,51, ver anexo 2 tabla 14, esta información es de suma importancia porque complementando los resultados de FTIR, permite la identificación de grupos funcionales que pueden estar comprometidos en el proceso de adsorción. El hecho de que las perlas posean un pH casi neutro indica la ausencia de grupos con caracteres fuertemente ácidos como básicos. Esto se puede explicar por la quelación de los grupos carboxílicos presentes en la mezcla alginato - iones de calcio necesarios para la formación de los geles de alginato, impidiendo su reacción ácido-base. A partir de los resultados se determinó que la masa equivalente del PALG es de 143,5 g.eq<sup>-1</sup> lo que nos da una idea de la reactividad de las PALG como polímero en procesos de reticulación o dimerización comparado con otros adsorbentes.



**Figura 34.** Titulación potenciométrica de PALG a 22 °C.

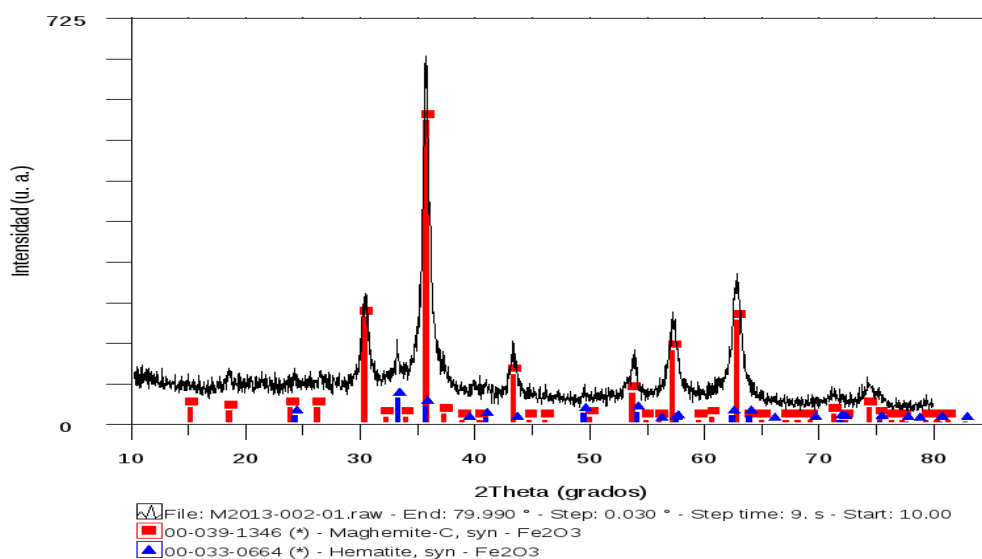
Masa PALG = 0,3103 g; NKOH = 0,0757 eq.L-1.

### 5.1.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

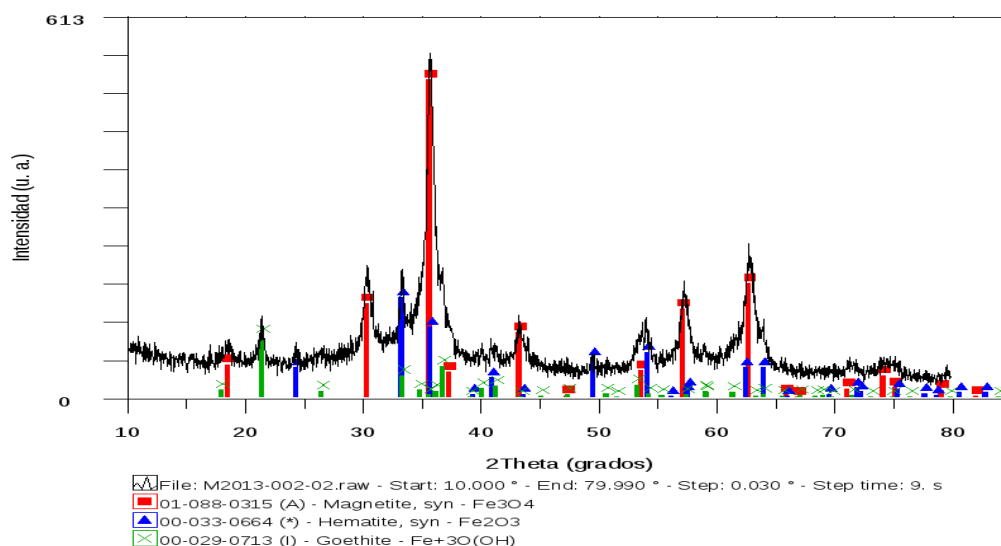
El análisis por difracción de rayos X fue realizado con las muestras de magnetita (MAGT) y maghemita (MGH). Se identificaron principalmente las fases: maghemita, magnetita, hematita y goethita, cuya descripción más detallada se indica en la tabla 3. En las figuras 35 y 36 se presentan los difractogramas con las fases identificadas correspondientes. Asimismo se observó que la calidad del ajuste, determinado por la bondad de ajuste para la cuantificación de las fases presentes es cercana al valor ideal de 1,13; lo cual indica que se ha logrado un buen ajuste de los difractogramas de las muestras analizadas.

**Tabla 3.** Fases identificadas en MGH y MAGT

Muestra	JCPDS-ICDD	Fase	Presencia de fase (%)	GOF	Fórmula Química
MGH	39-1346	maghemita	95,69	1,15	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	33-0664	hematita	4,32		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
MAGT	88-0315	magnetita	78,08	1,27	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	33-0664	hematita	12,23		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	29-0713	goethita	9,69		Fe <sup>+3</sup> O (OH)



**Figura 35.** Difractograma de rayos X de MGH mostrando las fases presentes.



**Figura 36.** Difractograma de rayos X de MAGT mostrando las fases presentes

### 5.1.6 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

El análisis por espectroscopía Mössbauer solo se realizó con las muestras de magnetita (MAGT) y maghemita (MGH) que contenían hierro y por tanto propiedades magnéticas. En la tabla 4 se muestran los resultados del análisis de la maghemita (MGH) y en la tabla 5, los correspondientes a la magnetita (MAGT). Estas tablas también incluyen la densidad superficial del analito. En ambos casos los espectros se ajustaron con un modelo que incluye dos dobletes y cinco sextetos.

**Tabla 4.** Parámetros hiperfinos de MGH.

Subespectro	Área (%)	Rel.	Iso (mm/s)	Qua (mm/s)	Bhf (T)	Γ (mm/s)
Doblete 1	11,63	0,290	0,750	n.a.	0,694	
Doblete 2	26,95	0,255	4,788	n.a.	4,023	
Sexteto 1	12,87	0,078	-0,091	47,94	0,519	
Sexteto 2	11,53	0,374	-0,005	48,70	0,456	
Sexteto 3	5,40	0,407	0,042	47,01	0,342	
Sexteto 4	11,51	0,290	0,000	43,27	0,880	
Sexteto 5	20,11	0,301	-0,088	36,85	2,306	

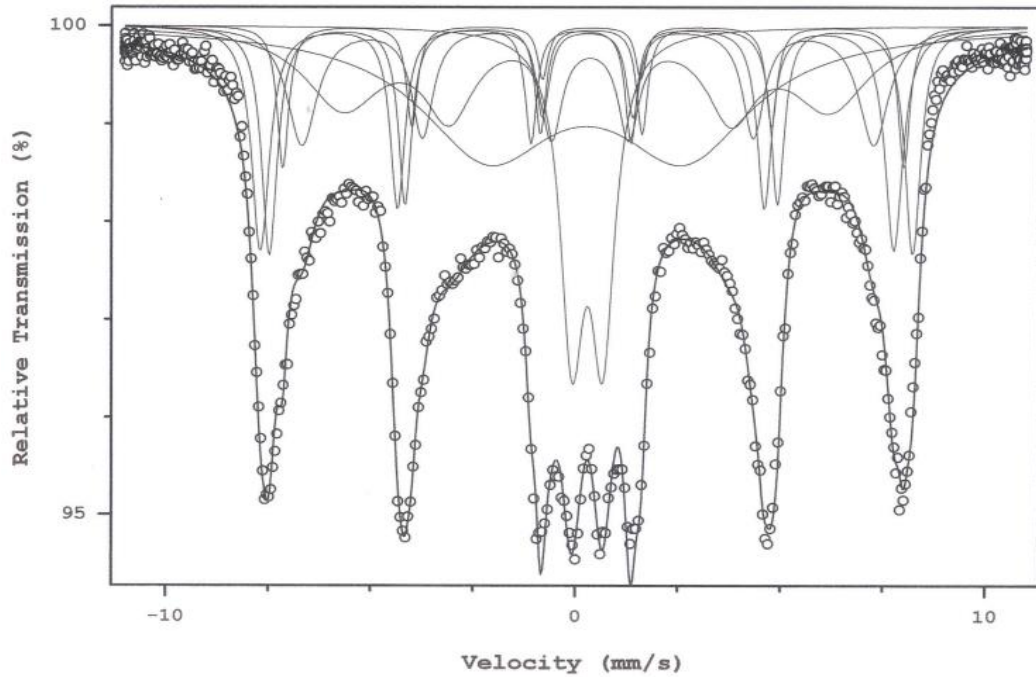
**Dens: 44.1 mg/cm<sup>2</sup>; Continuo: 1 408 723 cts; Área total: 0.037 mm/s;  $\chi^2$ : 2.00**

**Tabla 5.** Parámetros hiperfinos de MAGT.

Subespectro	Área Rel. (%)	Iso (mm/s)	Qua (mm/s)	Bhf (T)	$\Gamma$ (mm/s)
Doblete 1	35,89	0,283	0,658	n.a.	0,530
Doblete 2	19,20	0,221	6,245	n.a.	5,280
Sexteto 1	6,72	0,141	-0,276	49,01	0,407
Sexteto 2	5,42	0,420	-0,111	49,50	0,317
Sexteto 3	4,73	0,254	0,254	48,12	0,342
Sexteto 4	12,68	0,304	-0,049	44,89	0,926
Sexteto 5	15,36	0,318	-0,205	36,05	1,696

**Dens: 44.1 mg/cm<sup>2</sup>; Continuo: 1 107 132 cts; Área total: 0.044 mm/s;  $\chi^2$ : 2.94**

La diferencia más notable entre ambos espectros es la diferencia en intensidad del doblete central de Fe<sup>3+</sup>, siendo como tres veces más intenso en el caso de la muestra de magnetita. Este doblete podría estar asociado a una fase de grano muy pequeño (varios nanómetros) en estado súper paramagnético (esta propiedad se puede verificar si se toma el espectro a baja temperatura en que el doblete da lugar a un sexteto). Los campos magnéticos hiperfinos en el caso de la muestra magnetita son ligeramente mayores. Los sextetos S1 a S4 están asociados a granos de mayor tamaño. El doblete D2 y el sexteto S5 pueden estar asociados a fases amorfas en que el ambiente que rodea a los núcleos de Fe está muy desordenado. Los valores de  $\chi^2$  son bastante mayores a la unidad, lo que indica que son espectros complejos, lo único que se puede asegurar es que la fase mejor definida es la que da lugar al doblete central. En el caso de la magnetita (MAGT) este doblete es muy intenso, alrededor de 36 (figura 37).



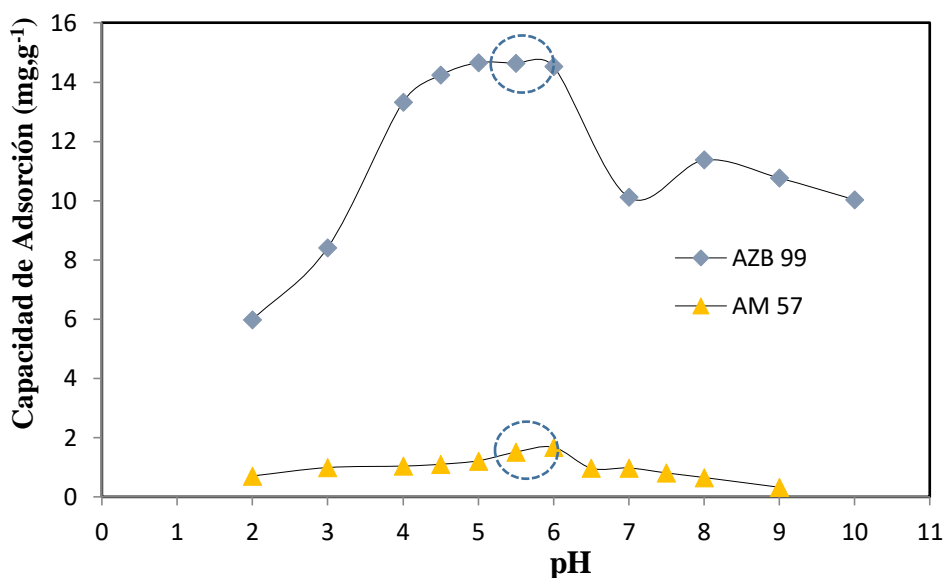
**Figura 37.** Espectro Mössbauer de MGH.

## 5.2 ENSAYOS DE ADSORCIÓN

### 5.2.1 DETERMINACIÓN DEL pH ÓPTIMO PARA CADA ADSORBENTE

#### 5.2.1.1 Microesfera de alginato.

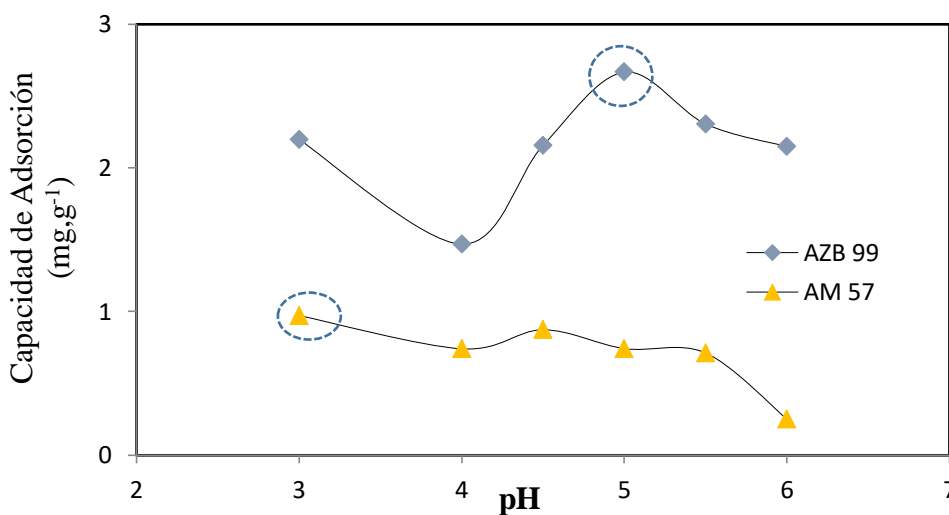
En la figura 38 se observa que en la adsorción del colorante AZ99 con las PALG se alcanza un valor de pH máximo de 5 con una capacidad de adsorción  $q_e$  de 14,66  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . La adsorción disminuye drásticamente en el caso del colorante AM57 obteniéndose un valor de  $q_e$  igual a 1,66  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , con un valor de pH óptimo de 5,5 ver anexo 3, tablas 16 y 17.



**Figura 38.** Efecto del pH en la adsorción de colorantes con PALG a 20 °C.  $C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$  de colorante y con masas: AM57 m = 75 mg, AZ99 m = 50 mg.

### 5.2.1.2 Maghemita

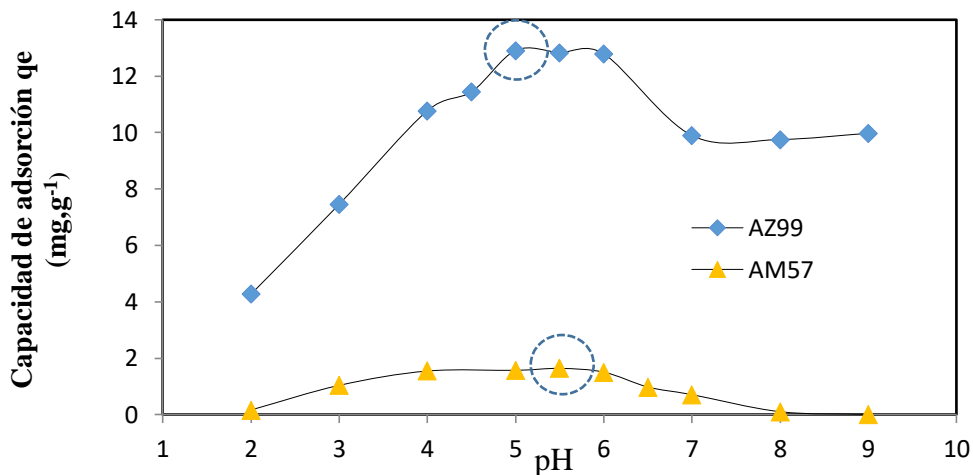
Del análisis de la figura 39 se establece que la maghemita (MGH) adsorbe pobremente el colorante AZ99 con un valor de  $q_{\text{máx}}$  de  $2,67 \text{ mg.g}^{-1}$  a pH 5. La adsorción disminuye aún más en el caso del colorante AM57 alcanzando un valor de  $q_{\text{máx}}$  de  $0,97 \text{ mg.g}^{-1}$  con un valor de pH óptimo de 3,0.



**Figura 39.** Efecto del pH en la adsorción de colorantes con MGH a 20 °C.  $C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$  de colorante y con masas: AM57 = 75 mg, AZ99 = 50 mg.

### 5.2.1.3 Perlas de alginato – maghemita

En la figura 40 se observa que en la adsorción del colorante AZ99 con las PAMGH se alcanza un valor de pH máximo de 5 con una capacidad de adsorción  $q_e$  de 12,90  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . Similarmente a las PALG la adsorción disminuye drásticamente en el caso del colorante AM57 obteniéndose un valor de  $q_e$  igual a 1,64  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , con un valor de pH óptimo de 5,5 ver anexo 3, tablas 21 y 22.



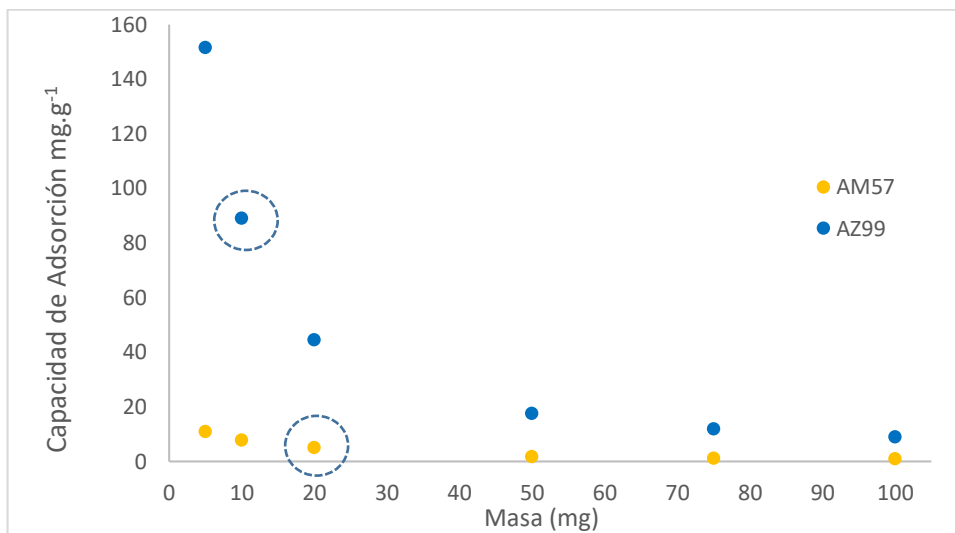
**Figura 40.** Efecto del pH en la adsorción con PAMGH a 20 °C.

$C_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de colorante y con masas: AM57 = 75 mg, AZ99 = 50 mg.

## 5.2.2 DETERMINACIÓN DE LA MASA ÓPTIMA PARA CADA ADSORBENTE

### 5.2.2.1. Perlas de alginato

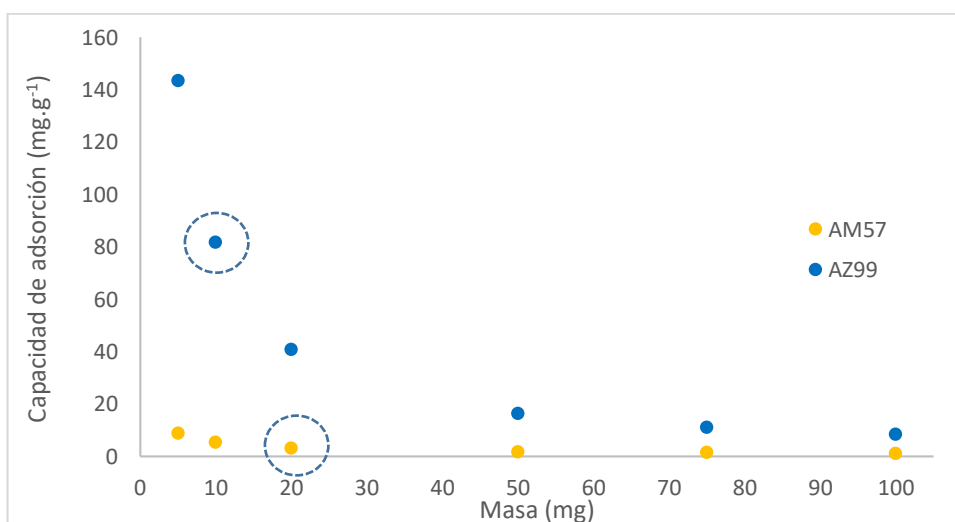
De la figura 41 se establece que las PALG presentan una adsorción preferente por el colorante AZ99 alcanzando un porcentaje de adsorción del 91% en la condición de equilibrio con una masa óptima de 10 mg, caso contrario el porcentaje de adsorción para el colorante AM57 es menor alcanzando el 10% con una masa óptima de 20 mg, ver anexo 4, tablas 23 y 24.



**Figura 41.** Efecto de la masa de PALG en la adsorción de los colorantes AZ99 a pH = 5 y AM57 a pH = 5,5;  $C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$  y  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 5.2.2.2. Perlas alginato-maghemita.

De la figura 42 se establece que el material compuesto PAMGH presenta un comportamiento similar al que se obtuvo con las PALG. El porcentaje de adsorción es preferente para el AZ99 con un 92,8% y para AM57 con un 6,14%. Se determinó que las masas óptimas en la adsorción con las PAMGH fueron: 20 mg para el AM57 y 10 mg para el AZ99 ver anexo 4 tablas 25 y 26.

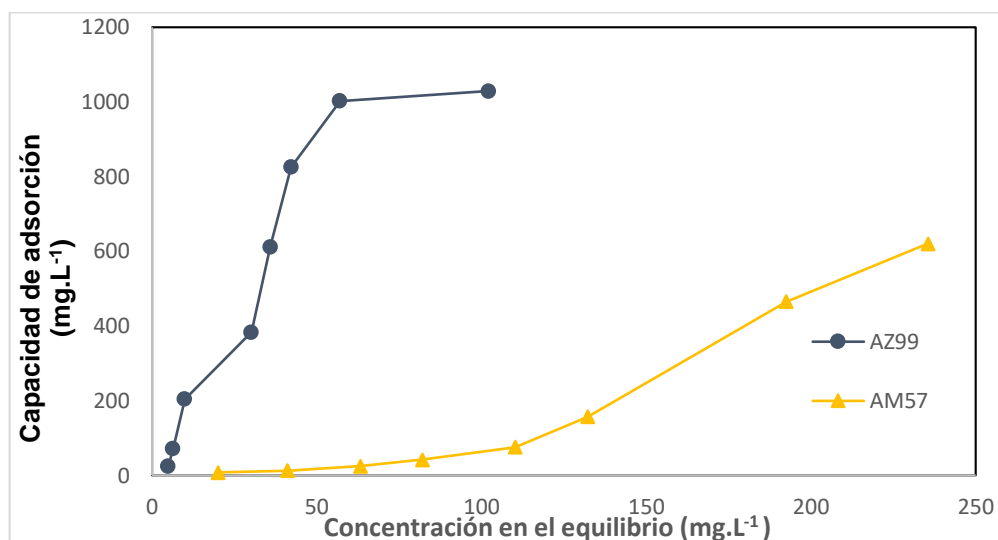


**Figura 42.** Efecto masa de PAMGH en la adsorción de los colorantes AZ99 a pH = 5 y AM57 a pH = 5,5;  $C_0 = 20 \text{ mg . L}^{-1}$  y  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## 5.2.3 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

### 5.2.3.1. Perlas de alginato

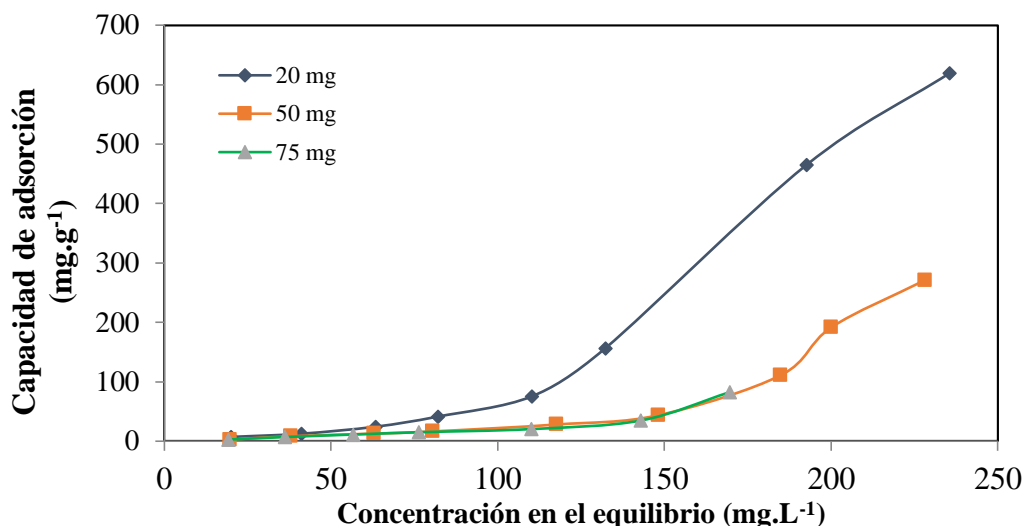
En la figura 43, se aprecian las isotermas de adsorción de las PALG con los colorantes AZ99 y AM57, en el caso del proceso de adsorción con el colorante AM57 la isoterma es del tipo S de acuerdo con la clasificación de Giles et al<sup>67</sup>, para el colorante AZ99 la forma de la isoterma es del tipo L<sup>67</sup>. Otra clasificación para las isotermas mostradas en las figuras 43, es la clasificación de S. Brunauer<sup>64</sup> en la que estos tipos de isotermas corresponden a la clasificación siguiente: tipo IV para AZ99 y para el colorante AM57 es tipo V.



**Figura 43.** Isotermas de adsorción para AM57 y AZ99 con 50 mg de PALG; a pH óptimos (5 para AZ99 y 5,5 para AM57); a T = 20 °C.

En la figura 44, se aprecian isotermas de adsorción de las perlas de alginato con el colorante AM57, la isoterma es del tipo S de acuerdo con la clasificación de Giles la curva es convexa en la parte inicial de la adsorción debido posiblemente a la resistencia al transporte de masa o difusión en la interfase sólido-líquido, este efecto se incrementa con el incremento de la masa de adsorbente. Se observa también que

la capacidad de adsorción es mayor con una masa muy pequeña del adsorbente sin llegar en ningún caso a la saturación.

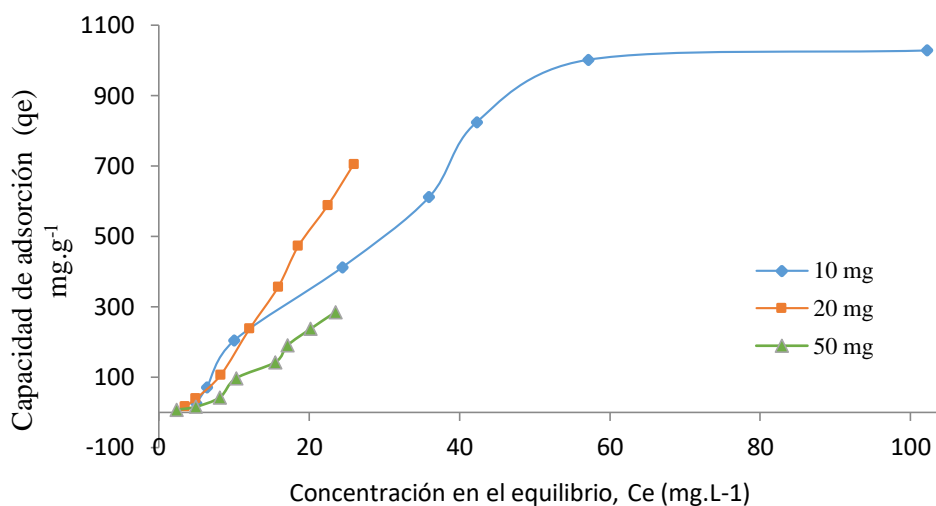


**Figura 44.** Isotermas de adsorción del AM57 a pH =5,5 con PALG a 20, 50 y 75 mg y T = 20 °C.

**Tabla 6.** Parámetros de adsorción del AM57 con perlas de alginato (PALG) a distintas masas según los modelos de las isotermas de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin y Redlich-Peterson.

ISOTERMA DE LANGMUIR						
Isoterma	PALG (mg)	R <sup>2</sup>	1/q <sub>max</sub>	1/q <sub>max</sub> .KL	q <sub>max</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	R <sub>L</sub>
1	20	<b>0,8927</b>	-0,0137	3,2044	-72,99	<b>1,119</b>
ISOTERMA DE FREUNDLICH						
Isoterma	PALG (mg)	R <sup>2</sup>	1/nF	log KF	n <sub>F</sub>	K <sub>F</sub> (L.mg <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup>
1	20	<b>0,9784</b>	<b>2,3029</b>	-2,7191	0,4342	0,002
ISOTERMA DE TEMKIN						
Isoterma	PALG (mg)	R <sup>2</sup>	RT/b <sub>T</sub>	(RT/b <sub>T</sub> )lnA	b <sub>T</sub>	K <sub>T</sub> (L.g <sup>-1</sup> )
1	20	<b>0,7319</b>	<b>320,26</b>	-1306,5	7,60	<b>0,020</b>
ISOTERMA DE DUBININ-RADUSHKEVICH						
Isoterma	PALG (mg)	R <sup>2</sup>	-B <sub>DR</sub>	ln q <sub>s</sub>	B <sub>DR</sub>	E (KJ/mol)
1	20	<b>0,5125</b>	-2,00E-04	4,6525	2,00E-04	<b>50</b>
ISOTERMA DE REDLICH-PETERSON						
Isoterma	PALG (mg)	R <sup>2</sup>	α <sup>β</sup> /K <sub>RP</sub>	β	α (L.mg <sup>-1</sup> ) <sup>β</sup>	K <sub>RP</sub> (L.g <sup>-1</sup> )
1	20	<b>0,9025</b>	-0,2790	<b>0,89</b>	-0,06	0,22

En la figura 45 se aprecian las isotermas de adsorción de las perlas de alginato con el colorante AZ99 donde la capacidad de adsorción es mayor comparada con el colorante AM57, y se incrementa a medida que disminuye la masa de alginato. La forma de las isotermas es del tipo S, lográndose la saturación a valores de  $C_e$  por encima de los  $50 \text{ mgL}^{-1}$ .



**Figura 45.** Isotermas de adsorción del AZ99 con PALG a 10, 20 y 50 mg a pH 5 y  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

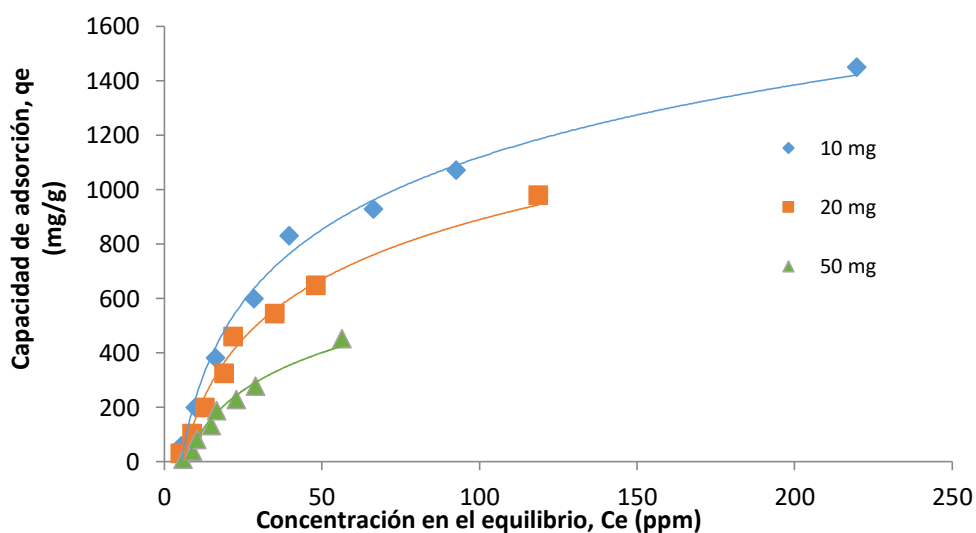
**Tabla 7.** Parámetros de adsorción del AZ99 con perlas de alginato (PALG) a distintas masas según los modelos de las isotermas de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin y Redlich-Peterson.

ISOTERMA DE LANGMUIR						
Isoterma	PALG (mg)	$R^2$	$1/q_{\max}$	$1/q_{\max}.KL$	$q_{\max}$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$R_L$
1	10	<b>0,5637</b>	0,0005	0,0441	2,000	<b>0,8984</b>
ISOTERMA DE FREUNDLICH						
Isoterma	PALG (mg)	$R^2$	$1/n_F$	log $K_F$	$n_F$	$K_F$ $\text{mg.g}^{-1}$ ( $\text{L.mg}^{-1}$ ) <sup>1/n</sup>
1	<b>10</b>	<b>0,9189</b>	<b>0,9715</b>	1,2175	1,029	16,5
ISOTERMA DE TEMKIN						
Isoterma	PALG (mg)	$R^2$	$RT/b_T$	$(RT/b_T)\ln A$	$b_T$	$K_T$ ( $\text{L.g}^{-1}$ )
1	10	<b>0,9171</b>	<b>354,96</b>	-596.98	6,9	0,19

ISOTERMA DE DUBININ-RADUSHKEVICH						
Isoterma	PALG (mg)	R <sup>2</sup>	-B <sub>DR</sub>	ln q <sub>s</sub>	B <sub>DR</sub>	E (KJ/mol)
1	10	<b>0,9442</b>	-0,0424	6,5869	0,0424	<b>3,43</b>
ISOTERMA DE REDLICH-PETERSON						
Isoterma	PALG (mg)	R <sup>2</sup>	$\alpha^\beta/K_{RP}$	$\beta$	$\alpha^\beta$ (L.g <sup>-1</sup> )	K <sub>RP</sub> (L.g <sup>-1</sup> )
1	10	<b>0,9101</b>	-0,0297	<b>0,24</b>	-0,12	3,93

### 5.2.3.2. Perlas alginato – maghemita

En la figura 46 solo se muestra el efecto de masa sobre las isothermas adsorción del colorante AZB99 con el material compuesto por las perlas de alginato con maghemita (PAMGH), como se puede apreciar la forma de las isothermas son del tipo S, lográndose la saturación a valores de C<sub>e</sub> por encima de los 50 mgL<sup>-1</sup>. Adicionalmente, las isothermas son parecidas a las obtenidas con las PALG (Figura 45), lo que indicaría que la maghemita no estaría aportando ningún efecto adicional al material compuesto salvo las propiedades magnéticas. Cabe indicar que la adsorción fue bastante baja para los otros colorantes, por lo que no se obtuvieron valores significativos.



**Figura 46.** Isothermas de adsorción del AZ99 con PAMGH a 10, 20 y 50 mg a pH óptimo y T = 20 °C.

**Tabla 8.** Parámetros de adsorción del AZ99 con las perlas de alginato – maghemita (PAMGH) a distintas masas según los modelos de las isotermas de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin y Redlich-Peterson.

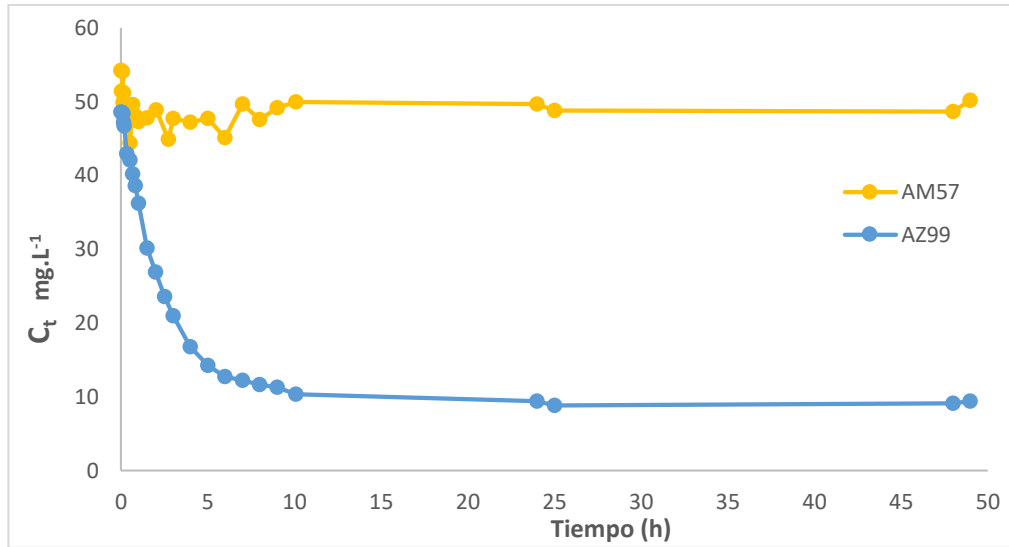
ISOTERMA DE LANGMUIR						
Isoterma	PAMGH (mg)	<b>R<sup>2</sup></b>	1/q <sub>max</sub>	1/q <sub>max</sub> .K <sub>L</sub>	q <sub>max</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	<b>R<sub>L</sub></b>
1	10	<b>0,7384</b>	0.0004	0,0469	2500,0	<b>0.9216</b>
ISOTERMA DE FREUNDLICH						
Isoterma	PAMGH (mg)	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>1/n<sub>F</sub></b>	log KF	n <sub>F</sub>	K <sub>F</sub> mg.g <sup>-1</sup> (L.mg <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup>
1	10	<b>0,9120</b>	<b>0,6109</b>	1,4606	1,23	28,9
ISOTERMA DE TEMKIN						
Isoterma	PAMGH (mg)	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>RT/b<sub>T</sub></b>	(RT/b <sub>T</sub> ) lnA	b <sub>T</sub>	K <sub>T</sub> (L.g <sup>-1</sup> )
1	10	<b>0,9912</b>	<b>383,30</b>	-646,59	6,4	0,19
ISOTERMA DE DUBININ-RADUSHKEVICH						
Isoterma	PAMGH (mg)	<b>R<sup>2</sup></b>	-B <sub>DR</sub>	ln q <sub>s</sub>	B <sub>DR</sub>	<b>E (KJ/mol)</b>
1	10	<b>0,8863</b>	-0,0419	6,7466	0,0419	<b>3,45</b>
ISOTERMA DE REDLICH-PETERSON						
Isoterma	PAMGH (mg)	<b>R<sup>2</sup></b>	α <sup>β</sup> /K <sub>RP</sub>	<b>β</b>	α <sup>β</sup> (L.g <sup>-1</sup> )	K <sub>RP</sub> (L.g <sup>-1</sup> )
1	10	<b>0,9715</b>	0,0094	<b>0,42</b>	4,48	476,19

## 5.2.4 CINÉTICAS DE ADSORCIÓN

### 5.2.4.1. Perlas de alginato

En la figura 47 se observa la cinética de adsorción de los colorantes: AM57 y AZ99 en las PALG. No puede apreciarse la misma tendencia debido a la baja adsorción del colorante AM57. El tiempo en que se alcanzó el equilibrio para el colorante AZ99 fue de 10 horas. La cinética de adsorción, para los dos colorantes, se ajusta mejor a un modelo de pseudo-primer orden, tal como se observa en la tabla 9, a partir de sus elevados coeficientes de correlación, aunque la cinética de adsorción con el AZB99 puede ser explicada también por el modelo de pseudo-primer orden. Con el coeficiente de determinación para el modelo de Elovich se confirma que no

existe un proceso de quimisorción. Debido a la baja adsorción del colorante AM57 en PALG no se realizó el ensayo en PAMGH.



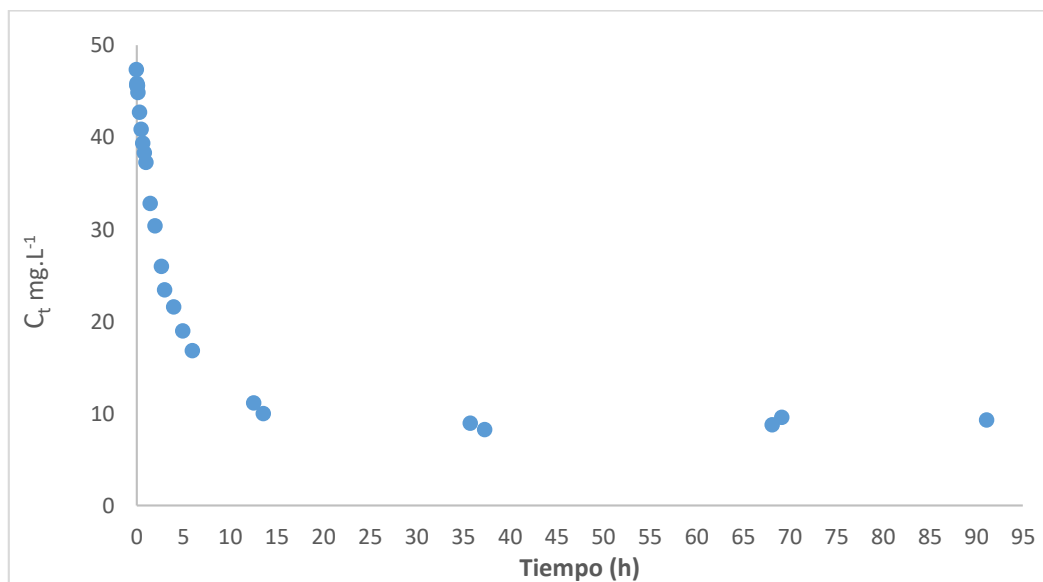
**Figura 47.** Cinética de adsorción de AM57 y AZ99 con PALG a pH y masas óptimas a T = 20 °C.

**Tabla 9.** Parámetros de correlación cinéticos para la adsorción de AM57 y AZ99 con PALG

MODELO DE PSEUDO-PRIMER ORDEN						
Colorante	R <sup>2</sup>	-k1	ln qe	k1 (h <sup>-1</sup> )		
AM 57	0,0022	0,0002	4,5484	-0,0002		
AZB99	<b>0,9911</b>	-0,3666	5,2393	<b>0,3666</b>		
MODELO DE PSEUDO-SEGUNDO ORDEN						
Colorante	R <sup>2</sup>	1/qe	1/k2qe2	k2 (g.mg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )		
AM 57	<b>0,9771</b>	0,0726	<b>-0,0327</b>	<b>-0,161</b>		
AZB99	<b>0,9707</b>	0,0041	<b>0,0087</b>	<b>0,471</b>		
MODELO DE WEBWER Y MORRIS						
Colorante	R <sub>1</sub> <sup>2</sup>	R <sub>2</sub> <sup>2</sup>	Kdif1	Kdif2	I1	I2
AM 57	0,3237	0,0319	<b>8,0146</b>	<b>-0,0441</b>	11,289	15,055
AZB99	0,938	0,6211	<b>75,628</b>	<b>0,6629</b>	19,823	190,61

### 5.2.4.2. Perlas de alginato – maghemita

En la figura 48 se muestran los resultados obtenidos del colorante AZ99 en el material compuesto PAMGH, el tiempo de estado estacionario alcanzando un estado de equilibrio fue a las 12 horas.



**Figura 48.** Cinética de adsorción de AZ99 con PAMGH a pH 5 y masa óptima = 10 mg a T = 20 °C.

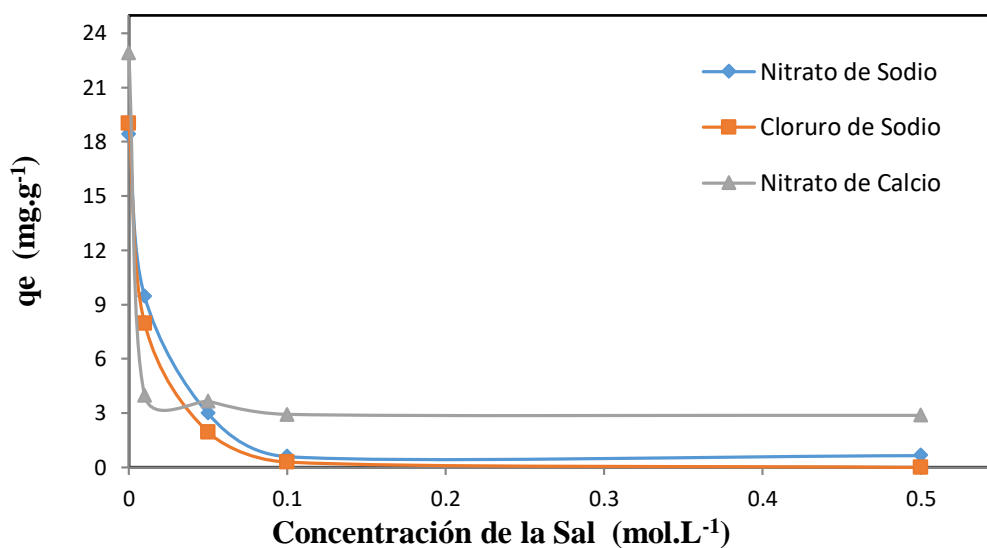
**Tabla 10.** Parámetros de correlación cinéticos para la adsorción de AZ99 con PAMGH

MODELO DE PSEUDO-PRIMER ORDEN						
Colorante	R <sup>2</sup>	-k1	ln qe	k1 (h <sup>-1</sup> )		
AZB99	<b>0,9843</b>	-0,2735	5,2079	<b>0,2735</b>		
MODELO DE PSEUDO-SEGUNDO ORDEN						
Colorante	R <sup>2</sup>	1/qe	1/k2qe2	k2 (g.mg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )		
AZB99	<b>0,9699</b>	0,0047	0,0071	<b>0,661</b>		
MODELO DE WEBWER Y MORRIS						
Colorante	R <sub>1</sub> <sup>2</sup>	R <sub>2</sub> <sup>2</sup>	Kdif1	Kdif2	I1	I2
AZB99	<b>0,9502</b>	<b>0,7055</b>	60,645	2,0646	26,428	170.68

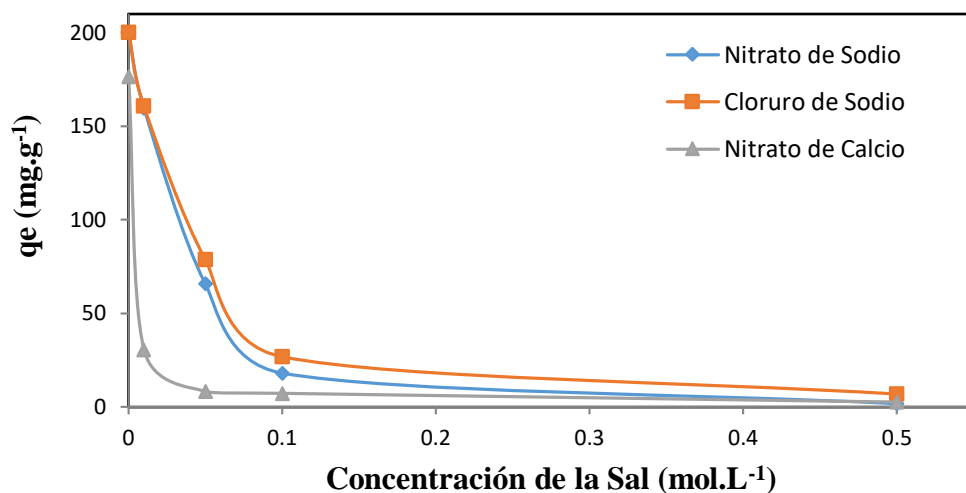
## 5.2.5 EFECTO DE LA FUERZA IÓNICA EN LA ADSORCIÓN DE LOS COLORANTES CATIÓNICOS

### 5.2.5.1. Perlas de alginato

En las figuras 49 y 50 se muestra el efecto de la fuerza iónica en la adsorción de los colorantes AM57 y AZB99 con las PALG, en ambos casos la capacidad de adsorción ( $q_e$ ) disminuye con el incremento de la concentración de las sales, siendo esta reducción mayor con el colorante AZB99 donde se alcanzó una disminución en la capacidad de adsorción de  $200 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  a una  $q_e = 18 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  para  $\text{NaNO}_3$ ; en el caso de la sal  $\text{NaCl}$  el cambio fue de  $200 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  a  $27 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  y de  $177 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  a  $7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  para  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  en concentraciones de sal  $0,1 \text{ M}$ . Siendo el  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  la sal más interferente.



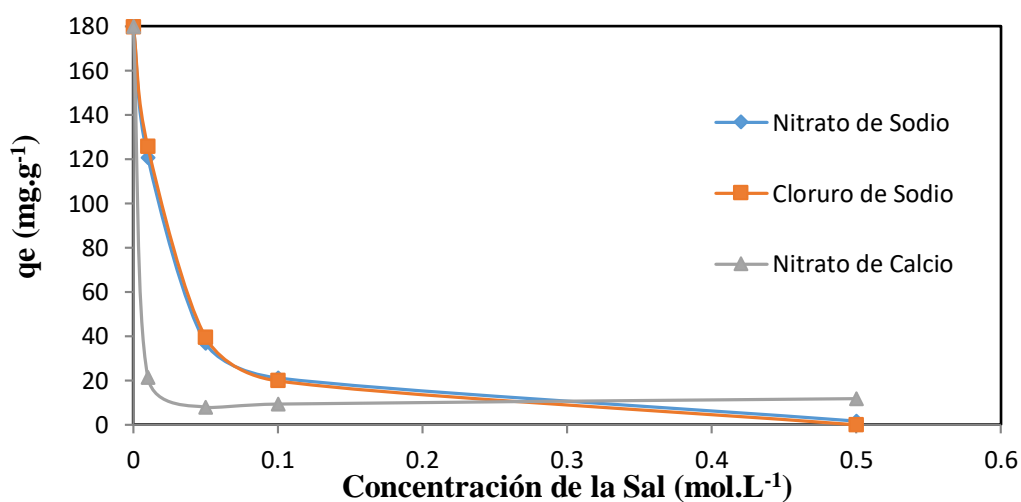
**Figura 49.** Efecto de la fuerza iónica en la adsorción de AM57 con PALG a pH 5,5 y  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 50.** Efecto de la fuerza iónica en la adsorción de AZ99 con PALG a pH 5,0 y T = 20 °C.

#### 5.2.5.2. Perlas de alginato – maghemita

Debido a la baja adsorción del colorante AM57 no se realizó este ensayo en PAMGH. De la figura 51 se observa que la capacidad de adsorción ( $q_e$ ) disminuye con el incremento de la concentración de las sales, se alcanzó una disminución en la  $q$  de 179,91  $\text{mg.g}^{-1}$  a una  $q_e = 21,11 \text{ mg.g}^{-1}$  para  $\text{NaNO}_3$ ; en el caso de la sal  $\text{NaCl}$  el cambio fue de 179,91  $\text{mg.g}^{-1}$  a 19,85  $\text{mg.g}^{-1}$  y de 179,91  $\text{mg.g}^{-1}$  a 9,40  $\text{mg.g}^{-1}$  para  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  en concentraciones de sal 0,1 M. Siendo el  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  la sal más interferente.

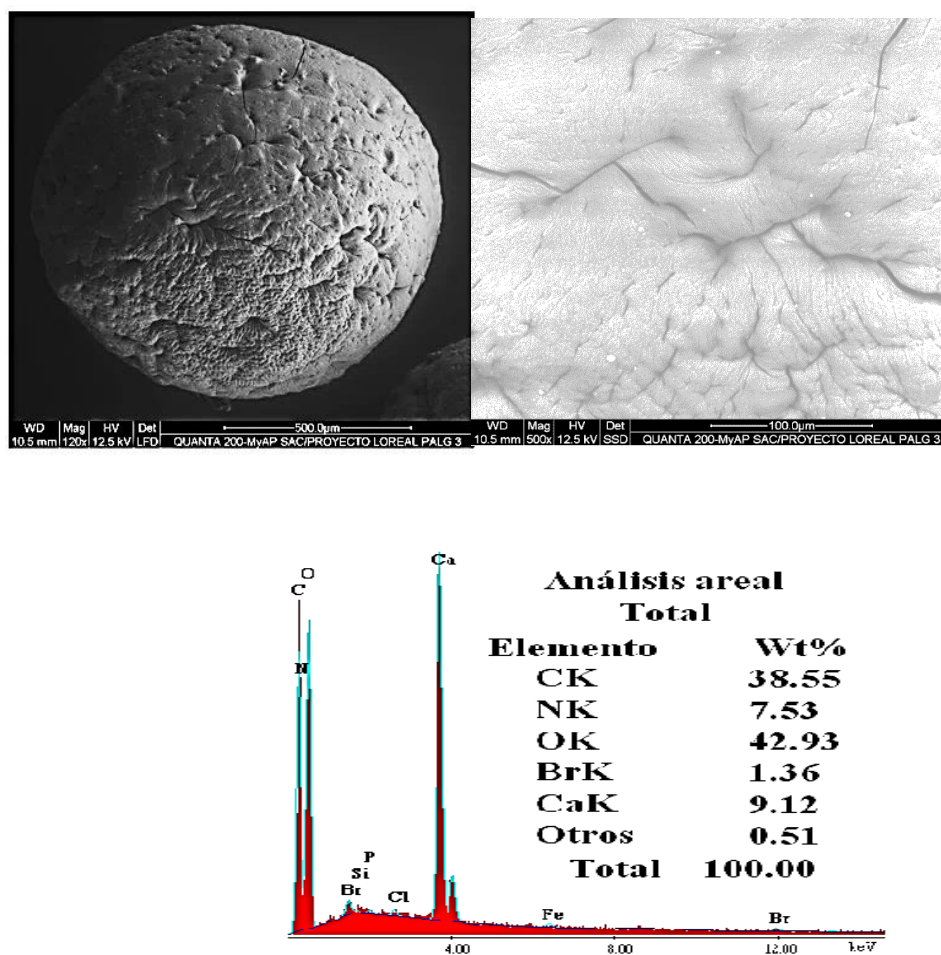


**Figura 51.** Efecto de la fuerza ionica en la adsorción de AZ99 con PAMGH a pH 5 y T = 20 °C.

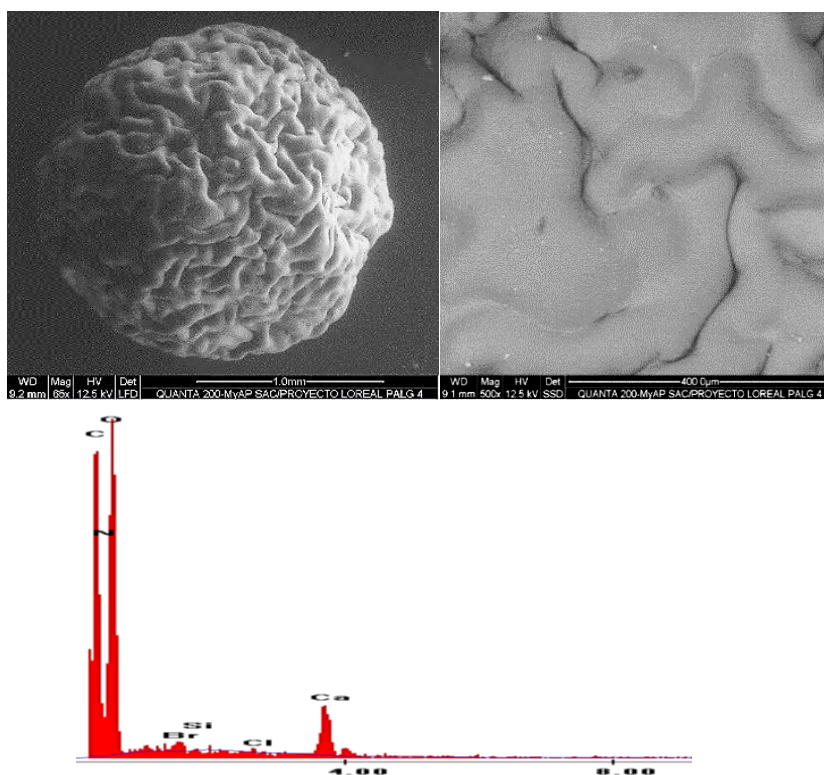
## 5.2.6 ANÁLISIS EDX Y MICROSCOPIA SEM DE LOS ADSORBENTES DESPUÉS DE LA ADSORCIÓN DE LOS COLORANTES

### 5.2.6.1. *Perlas de Alginato*

En la figura 52, se muestran los resultados del EDX y SEM a 120X y 500X de las PALG después de la adsorción del colorante AZ99, si se comparan estos con los obtenidos según figura 28, se puede afirmar que el aspecto superficial de las PALG es similar en forma pre y post adsorción, sin embargo, en el análisis elemental del área total se aprecia la presencia de 7,53 % de nitrógeno, 1,36 % de bromo que son componentes del colorante AZ99, esto confirma la adsorción del colorante AZ99.



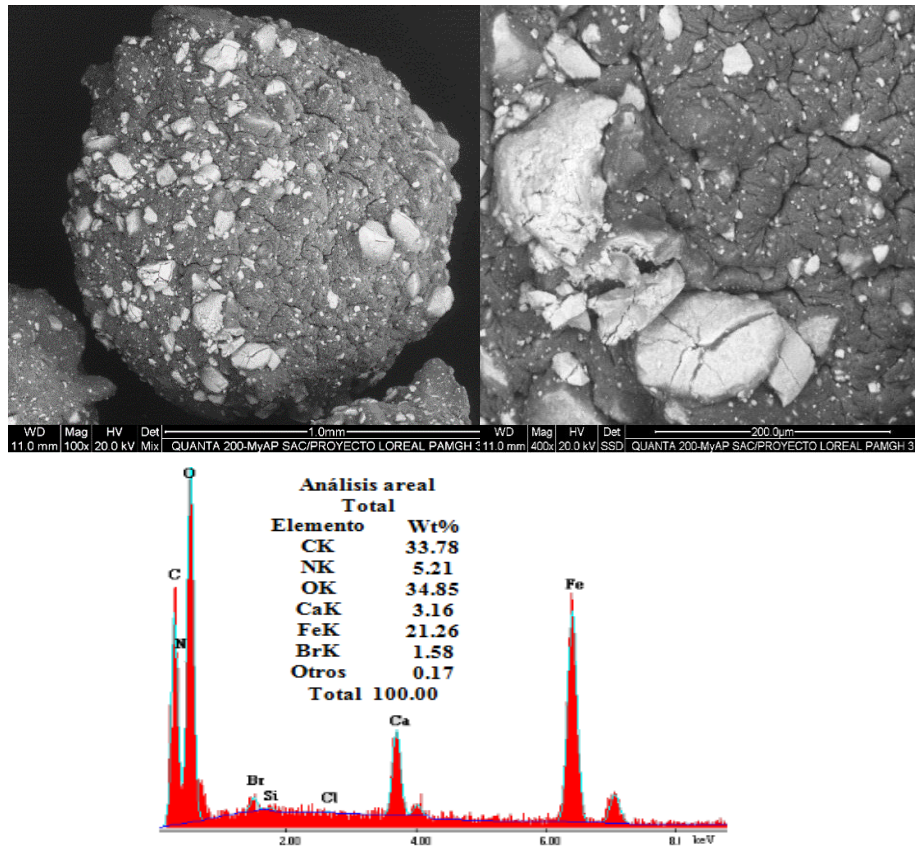
**Figura 52:** Micrografías SEM a 120X y 500X y análisis de EDX de PALG seco con AZ99



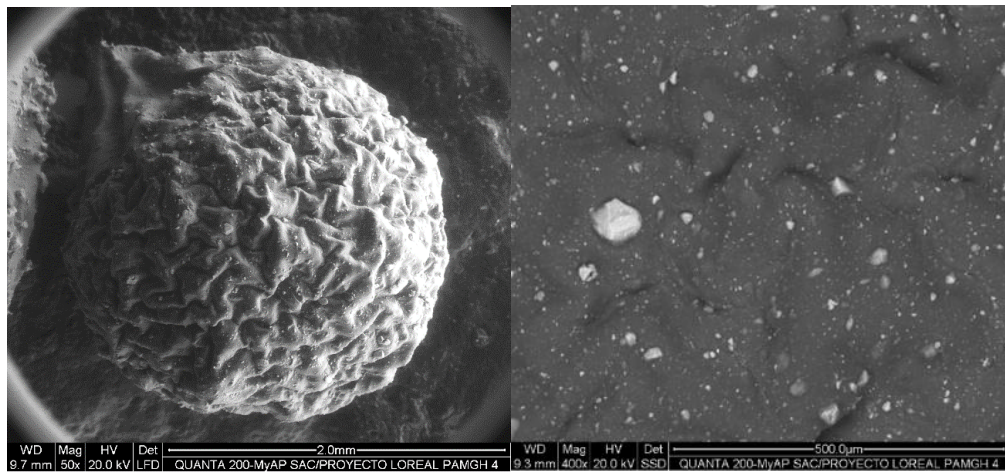
**Figura 53:** Micrografías SEM a 120X y 500X y análisis de EDX de PALG húmeda con AZ99.

#### 5.2.6.2. Perlas alginato – maghemita

En la figura 54, se muestran los resultados del EDX y SEM a 100X 400X de las PAMGH, después de la adsorción del colorante AZ99, si se comparan estos con los obtenidos según figura 31, se puede afirmar que el aspecto físico y superficial del PAMGH es el mismo, sin embargo en el análisis elemental del área total se aprecia la presencia de bromo con 1,58 %, este elemento no está presente en las PAMGH pero es componente del colorante AZ99, esto confirma la adsorción del colorante AZ99 en PAMGH.



**Figura 54.** Micrografías SEM a 100X y 400X y análisis de EDX de PAMGH seca con AZ99.

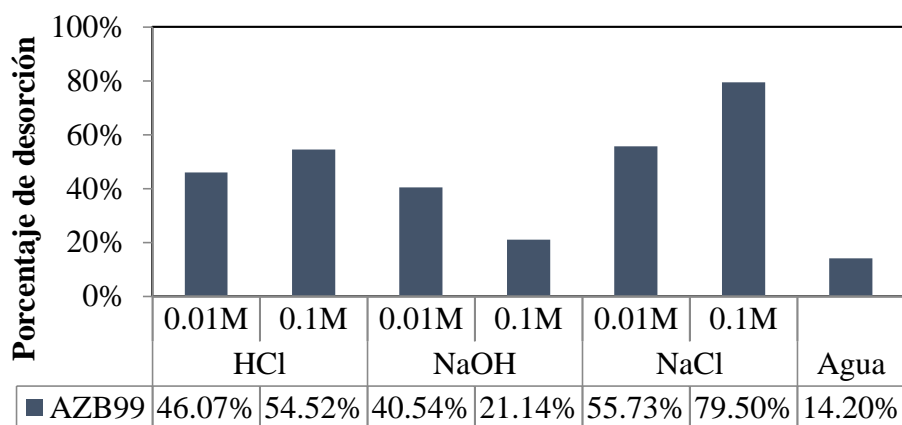


**Figura 55.** Micrografías SEM a 50X y 400X y análisis de EDX de PAMGH húmeda con AZ99.

## 5.2.7 ENSAYOS DE DESORCIÓN

### 5.2.7.1. Desorción del colorante AZ99 retenidos por las perlas de alginato

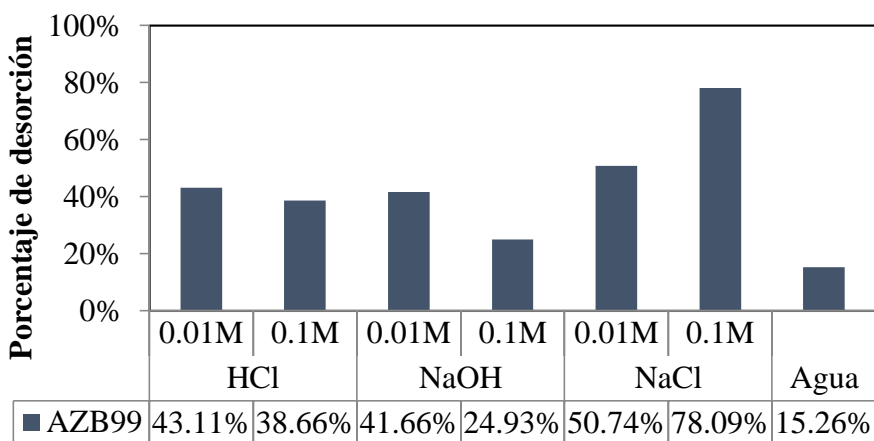
La desorción del colorante AZB99 se ve favorecida con la adición de cualquiera de las soluciones empleadas, siendo mayor en la de cloruro de sodio de mayor concentración, tal como se observa en la fig. 56.



**Figura 56.** Desorción del colorante AZ99 en el PALG con HCl, NaOH, NaCl y agua a dos concentraciones y T = 20 °C.

### 5.2.7.2. Desorción de los diferentes colorantes retenidos por las perlas de alginato-maghemita

En la figura 57, se observa que la desorción del PAMGH tiene un comportamiento similar con las PALG (figura 56). La mayor desorción se ve favorecida con las soluciones de cloruro de sodio.



**Figura 57.** Desorción del colorante AZ99 en el PAMGH con HCl, NaOH, NaCl y Agua a dos concentraciones y T = 20 °C.

## **6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.**

### **6.1. CARACTERIZACIÓN FTIR DE ADSORBATOS Y ADSORBENTES.**

Las perlas de alginato de calcio con o sin maghemita, son sintetizadas a partir del alginato un polisacárido lineal compuesto por ácidos gulurónicos y manurónicos que están dispuestos de una manera irregular dándole la propiedad de gelificarse en presencia de iones calcio, siendo la secuencia GG la que forma la parte cóncava debido a la dimerización de cadenas de alginato en solución, donde los cationes divalentes se “quedan atrapados” dentro de la estructura dimérica de alginato<sup>28</sup>.

En las figuras 16 y 18 se muestran los espectros FTIR de las PALG y PAMGH donde se encontraron grupos funcionales orgánicos tales como: O-H alcohol, C=O carbonilo, O-H carboxílico, y C-O-C piranosas (Guo, Li, Liu, Ma, & Zhang, 2011); por lo que la efectividad del proceso de adsorción es atribuible a la presencia de estos grupos funcionales oxigenados, principalmente a los grupos carboxílicos provenientes del ácido algínico<sup>44</sup> debido a las interacciones electrostáticas ya que poseen una alta densidad electrónica negativa; el pKa del ácido algínico oscila entre 3,5 - 4,5, por lo que a pH mayores de 4 el alginato está bajo su forma desprotonada y es capaz de atraer selectivamente especies catiónicas además de moléculas polares o medianamente polares<sup>26</sup>. Los grupos hidroxilos de la cadena polimérica de los alginatos están presentes en todos los polisacáridos y solo adquieren carga negativa a pH mayores a 10, por lo que interactúan mediante fuerzas intermoleculares con las partes poco polares de los colorantes catiónicos en estudio: AZ99 y AM57, a pH menores de 3 los grupos hidroxilos solo juegan un rol secundario<sup>25</sup>.

En la Figuras 9 y 10 se muestran las estructuras moleculares de los colorantes AZ99 y AM57 se observa que ambos colorantes poseen carga positiva a nivel de la amina cuaternaria, por lo que la interacción con la superficie de las PALG y PAMGH es posible mediante interacciones de atracción electrostática (ion – ion), por otro lado y según los grupos mostrados en ambas figuras cabe la posibilidad de interacciones del tipo puente de hidrógeno, dipolo-dipolo y de dispersión con la forma dimerizada de los ácidos carboxílicos y oxhidrilos de las cadenas de alginatos, la mayor preferencia de adsorción fue por el colorante AZ99, esto se puede atribuir a una mayor exposición de oxígenos y grupos funcionales amino, así como también a la presencia de bromo<sup>54</sup>.

## **6.2. EFECTO DEL pH**

Se realizó la determinación del pH óptimo para el colorante RA18 el cual posee carga aniónica con el fin de determinar su máxima capacidad de adsorción y corroborar su casi nula adsorción en PALG y PAMGH; obteniéndose un  $q_{\text{máx}}$  de  $0,36 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  a pH 1,5 y una  $q_e$  cero a pH entre 4 y 7; ver anexo 3 tabla 15; de esta manera se comprobó la poca adsorción debido a la repulsión de este colorante aniónico versus la estructura del alginato, por lo que ya no fue necesario realizar los demás ensayos de adsorción.

Del análisis de la figura 38 se establece que para las PALG el colorante AZ99 se adsorbe preferentemente, con una masa óptima de 10 mg obteniéndose un valor de  $q_{\text{máx}} = 89,14 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  a pH 5; la adsorción disminuye drásticamente en el caso del colorante AM57 obteniéndose un valor de  $q_{\text{máx}} = 5,04 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  con una masa óptima de 20 mg a pH óptimo = 5,5, ver anexo 4, tablas 23 y 24. De los resultados obtenidos se puede corroborar que los grupos expuestos para la adsorción de los colorantes

son los carboxilatos (aparecen a pH mayores de 4), comportándose como iones atractores de cargas positivas favoreciendo a las interacciones del tipo ion – ion reflejado en sus valores máximos de adsorción, a pH menores a 2 se observa una adsorción muy pobre ya que el medio es ácido y los grupos expuestos básicamente serían los grupos OH de las cadenas poliméricas y de los ácidos carboxílicos con interacciones del tipo ion-dipolo.

La variación de las capacidades de adsorción (AZ99=89,14 y AM57=5,04 mg.g<sup>-1</sup> en PALG) puede deberse a la solubilidad del soluto ya que para que la adsorción tenga lugar es conveniente romper la atracción entre el soluto y el disolvente ya que cuanto mayor es la solubilidad más fuerte es la atracción entre ellos y menor el grado de adsorción<sup>76</sup>, las solubilidades de los colorantes en agua son de 10 -100 g/L para el AZ99<sup>53</sup> y mayores a 100 g/L para el AM57<sup>55</sup>, siendo el colorante AM57 más soluble en agua estaría afectando la capacidad de adsorción debido a las interacciones con el disolvente.

En el caso de la adsorción de colorantes con MGH figura 39, los valores de  $q_{m\acute{a}x}$  están muy por debajo que los alcanzados con las PALG: 0,97 y 2,67 mg.g<sup>-1</sup> para AM57 y AZ99 respectivamente, por lo que se observa que la maghemita no tiene un rol significativo en la adsorción de los colorantes, esto corrobora la poca interferencia en el proceso de adsorción. Ver anexo 3, tablas 18 y 19. En el material compuesto PAMGH previamente se realizó la estabilización de la MGH con un recubrimiento de iones citrato para evitar que la MGH interfiera en el proceso de adsorción<sup>34</sup>.

Del análisis de la figura 37 se establece que el material compuesto PAMGH adsorbe preferentemente el colorante AZ99; y con la determinación de la masa óptima se

obtuvo que el valor de  $q_{\text{máx}}$  es  $81,74 \text{ mg.g}^{-1}$  a pH óptimo igual a 5, en el caso del colorante AM57 la capacidad de adsorción fue mucho menor siendo el  $q_{\text{máx}}$  de  $3,10 \text{ mg.g}^{-1}$  a un pH óptimo igual a 5,5, ver anexo 4, tablas 25 y 26. Se observa además que los valores de pH obtenidos en ambos casos son similares a los obtenidos con las PALG; la pequeña disminución en la capacidad de adsorción también puede ser explicada, ya que en la formación de las PALG el remanente de iones calcio es utilizado en el entrecruzamiento de las cadenas de alginato a nivel de las unidades G, mientras que en las PAMGH la presencia de la maghemita recubierta en citrato ocuparía posiciones en la microesfera afectando el entrecruzamiento y logrando disminuir algunos sitios disponibles para la adsorción, dicho de otra forma, la capacidad de adsorción disminuye cuando la cantidad de iones calcio se incrementa esto puede deberse a: (i) el desplazamiento del intercambio iónico en equilibrio entre  $\text{Ca}^{+2}$  y los colorantes catiónicos o (ii) al incremento de la fuerza iónica en las perlas debido a la poca accesibilidad de los sitios activos <sup>37</sup>.

### **6.3. EFECTO MASA Y CONCENTRACIÓN INICIAL DEL ADSORBATO**

De las figuras 41 y 42 con los dos tipos de adsorbentes PALG y PAMGH se reconfirma una adsorción preferente por el colorante AZ99 con porcentajes de adsorción en equilibrio mayores al 91% a masa óptima, el porcentaje de adsorción para el colorante AM57 fue menor alcanzando el 10%. Los resultados indican que, bajo las mismas condiciones, un aumento en la masa del adsorbente por encima de 10 mg para AZ99 y 20 mg para AM57 no aumenta la capacidad de adsorción ver anexo 4, tablas 23 - 26. Esto refleja que el aumento de más sitios activos no afecta el equilibrio ni mejora el proceso considerando además que la concentración de

colorante es limitante, tratándose de perlas donde la adsorción es superficial e intraparticular.

En la figura 43, se aprecian las isotermas de adsorción de las perlas de alginato con los colorantes AZ99 y AM57, en el caso del proceso de adsorción con el colorante AM57 la isoterma es del tipo S de acuerdo con la clasificación de Giles et al<sup>67</sup> la curva es convexa en la parte inicial de la adsorción debido posiblemente a la resistencia de difusión en la interfase sólido-líquido o poca afinidad, luego este efecto se incrementa en proporción a la concentración de adsorbato. Este tipo de interacción específica entre el adsorbato y adsorbente suele darse, cuando existe una moderada atracción entre las moléculas adsorbidas o cuando las moléculas de soluto y las de disolvente compiten por los sitios de adsorción del adsorbente; esto se refleja en la baja adsorción ya que los valores de  $q_{m\acute{a}x}$  alcanzados fueron de 5,04 y 3,1  $mg \cdot g^{-1}$  para PALG y PAMGH respectivamente con 20 mg del adsorbente (ver anexo 5, tabla 27).

Caso contrario para el colorante AZ99 la forma de la isoterma es del tipo L<sup>67</sup> donde la curvatura inicial de la isoterma indica que a medida que transcurre la adsorción aumenta la dificultad para que las moléculas del adsorbato encuentren sitios de adsorción vacantes, en este tipo de isoterma no suele haber fenómenos de competencia entre el adsorbato y el disolvente por los sitios de adsorción por lo que a menudo se habla de una adsorción específica y la capacidad de adsorción se incrementa a menor cantidad de masa de adsorbente lo que concuerda con los valores de  $q_{m\acute{a}x}$  alcanzados ya que fueron de 89,14 y 81,74  $mg \cdot g^{-1}$  para PALG y PAMGH respectivamente con 10 mg del adsorbente lográndose la saturación a valores de  $C_e$  por encima de los 50  $mg \cdot L^{-1}$ , ver anexo 3, tabla 30.

Otra clasificación para las isothermas mostradas en las figuras 43, 44 y 45 es la clasificación de S. Brunauer<sup>64</sup> en la que estos tipos de isothermas corresponden a la clasificación siguiente: tipo IV para el colorante AZ99, en donde el comportamiento inicial consiste en formar una monocapa, para luego mostrar comportamiento de percolación hasta alcanzar un “espesor de multicapa” máximo. Este comportamiento se puede justificar postulando un adsorbente poroso en el cual la monocapa inicial deja muchos huecos, permitiendo acceder a mayor cantidad de sitios activos hasta que terminan por saturarse típico de materiales mesoporosos<sup>77</sup>. Y en el caso del colorante AM57 es tipo V donde predomina una adsorción física tipo “multicapas”, considerando además que la constante de equilibrio de formación de la primera capa es igual que para las siguientes capas (no se observa diferencia entre el llenado de la primera capa y del resto), lo que concuerda ya que ambos tipos de isothermas son fenómenos comunes en materiales porosos como las PALG y PAMGH que presentan adsorción superficial e interna debido a la presencia de poros. Con el fin de explicar el fenómeno de adsorción en equilibrio se aplicaron varios modelos matemáticos, entre ellos: Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin, Dubinin – Radushkevich; obteniéndose que en las linearizaciones con el modelo de Langmuir<sup>63</sup> valores de correlación  $R^2$  no óptimos tales como: PALG-AM57 = 0,89, PALG-AZ99 = 0,56 y PAMGH-AZ99 = 0,74 ya que comparándolos con el valor de  $R_L$  en los tres casos se obtuvieron valores cercanos y superiores a la unidad lo que indicaría un proceso poco favorable para la adsorción en monocapa. ver las tablas 6, 7 y 8.

Los resultados de las linearizaciones en Freundlich<sup>52</sup> muestran valores de  $R^2$  para: PALG-AM57 = 0,98, PALG-AZ99 = 0,92 y PAMGH-AZ99 = 0,91 alcanzando valores

óptimos de correlación lo que indicaría que el proceso de adsorción toma lugar sobre superficies heterogéneas y que la capacidad de adsorción está relacionada con la concentración del colorante en el equilibrio. Analizando el valor de  $1/n$  constante relacionada con la intensidad de adsorción, se obtuvo para PALG-AM57 un valor de  $1/n = 2,3029$  lo que significa proceso no favorable con interacciones débiles lo que concuerda con la baja adsorción para este colorante AM57 y además los valores  $1/n > 1$  son indicativos de isothermas de tipo S, que son poco frecuentes, pero a menudo se observan en intervalos de baja concentración para compuestos que contienen un grupo funcional polar. Se ha formulado la hipótesis de que, en bajas concentraciones, estos compuestos compiten con el agua por los sitios de adsorción<sup>78</sup>; en la adsorción del colorante AZ99 con PALG y PAMGH se obtuvieron valores de  $1/n = 0,9715$  y  $0,6109$  respectivamente lo que refleja un proceso de adsorción favorable, cuando la concentración del colorante aumenta, la adsorción relativa disminuye (isoterma de tipo L). Esto tiende a ser indicativo de la saturación de los sitios de adsorción disponibles para el colorante, dando como resultado una adsorción relativamente rápida. Como este modelo propone que el proceso de adsorción puede producirse sobre un sistema heterogéneo<sup>79</sup> dicha heterogeneidad puede ser atribuida a la distribución aleatoria de los sitios activos en el adsorbente debido a la complejidad de la perla y es posible que los sitios activos más fuertes se enlacen primero por fuerzas electrostáticas tipo dipolo – dipolo<sup>80</sup>. Ver las tablas 6, 7 y 8; anexo 5 figuras 68 y 73.

El modelo de Redlich- Peterson<sup>74</sup> también alcanza una correlación alta en las pruebas de isothermas de adsorción para PALG-AM57 = 0,9025, PALG-AZ99 = 0,9101 y PAMGH-AZ99 = 0,9715 (tablas 6, 7 y 8), y considerando que se aplica tanto para

sistemas homogéneos y heterogéneos (tipo Langmuir y Freundlich), se analizó el valor de  $\beta$  que varía entre 0 y 1 el cual determina el grado de heterogeneidad de la superficie, siendo más homogénea al acercarse al valor de 1; y según los valores de  $\beta$  obtenidos 0,89 para AM57 - PALG y 0,24 para AZ99 - PALG y finalmente 0,42 para AZ99 - PAMGH, se observa que para AM57 el proceso de adsorción no es únicamente heterogéneo, mientras que para AZ99 se aproxima más al modelo de Freundlich dado que los valores de  $\beta$  son cercanos a cero ver anexo 5 figuras 70 y 75.

El análisis de datos según el modelo de Temkin<sup>74</sup> se ajustó mejor para el colorante AZ99 alcanzando valores de  $R^2$  para PALG = 0,9171 y PAMGH = 0,9912 de acuerdo con este modelo el proceso de adsorción se caracteriza por una distribución uniforme de las energías de adsorción del adsorbato sobre el adsorbente hasta alcanzar un máximo valor de energía de enlace. Además, la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea, considerando que el calor de adsorción de todas las moléculas en la capa adsorbida disminuye linealmente debido a la repulsión entre el adsorbato y el adsorbente<sup>80</sup>. De los valores de B (constante relacionada con el calor de adsorción) se obtuvieron valores de 355 J/mol para AZ99 - PALG y 383 J/mol para AZ99 - PAMGH de lo que se deduce interacciones débiles en el proceso de adsorción, el que puede estar asociado con la naturaleza del adsorbato, dado que las perlas de alginato poseen grupos hidroxilos en la cadena polimérica con lo que se evidencia la posible formación de puentes de hidrógeno (dipolo- dipolo) u otras fuerzas intermoleculares débiles. Ver anexo 5 figuras 69 y 74.

Finalmente, del modelo de Dubinin-Radushkevich<sup>81</sup> según los valores de  $R^2$  obtenidos se puede deducir que este modelo se ajusta más al colorante AZ99 obteniéndose los valores siguientes de  $R^2$  para PALG = 0,9442 y PAMGH = 0,8867 y analizando los valores de E con resultados de PALG-AZ99 = 3,43 y PAMGH-AZ99 = 3,45 K/J.mol se corrobora la presencia de interacciones débiles del tipo ion – ion, puentes de hidrógeno, London entre otras. Ver anexo 5 figuras 70 y 75.

#### **6.4. EFECTO CINÉTICO**

La cinética en la adsorción se realizó con el fin de analizar el tiempo de contacto óptimo en los sistemas estudiados, este fenómeno favorece el entendimiento del comportamiento del adsorbente y el mecanismo del proceso de adsorción. En búsqueda del mejor modelo que represente a los datos obtenidos experimentalmente, se consideraron efectos como: tiempo de contacto, cantidad de adsorbente y concentración de solución de adsorbato y se evaluaron los siguientes modelos cinéticos: de primer orden por Langergren<sup>68</sup> (1898) que nos informa en líneas generales si es que la adsorción de ese sistema será a partir de la fisisorción, el modelo de segundo orden por Y.S. Ho, G. Mckay<sup>69</sup> (2000) el cual apunta a que la adsorción será controlada por el fenómeno de quimisorción y el modelo de difusión intraparticular por Weber y Morris<sup>70</sup> (1963) el cual refiere que el proceso se desarrolla en etapas sobre materiales porosos. Para el sistema

PALG - AZ99 se observa una rápida adsorción durante las primeras 5 horas luego que disminuye por lo que se asumió una aproximación de estado estacionario alcanzando un estado de equilibrio a las 10 horas, lo más probable es que los sitios activos de adsorción se encuentren ocupados por lo que más moléculas de colorante no se pueden incorporar a mayor profundidad en la estructura del adsorbente

específicamente en los sitios de más alta energía. Esta agregación anula la influencia del tiempo de contacto ya que los mesoporos se saturan, generando resistencia a la difusión de moléculas agregadas de colorante en el adsorbente<sup>82</sup>. La cinética de adsorción, se ajustó mejor a un modelo de pseudo-primero orden  $R^2 = 0,99$ , tal como se observa en la tabla 9, lo que indica predominancia del fenómeno de fisisorción; el modelo de pseudo-segundo orden alcanzó un  $R^2 = 0,97$ , por lo que no se deben descartar otros fenómenos considerando además que se trata de un material poroso, ver anexo 6, tabla 37, figuras 80 y 81.

En la figura 48 se observa la cinética de adsorción del colorante AZB99 – PAMGH. Durante las primeras 6 horas se observa un incremento en  $q_t$ , alcanzando el equilibrio a las 12 horas, mostrando la misma tendencia con el sistema AZ99 – PALG por lo que se deduce que el fenómeno de adsorción tuvo el mismo comportamiento explicado anteriormente. La cinética de adsorción se ajusta mejor a un modelo de pseudo-primero orden a partir de su elevado coeficiente de correlación  $R^2 = 0,9843$  sin descartar el modelo de pseudo segundo orden que alcanzó un  $R^2 = 0,9699$ , tal como se observa en la tabla 10, ver figuras 83 y 84.

Para el modelo cinético de Weber y Morris con el colorante AZ99 se presenta el modelamiento de los datos experimentales donde se gráfica  $q_t$  frente al  $t^{0,5}$  el cual se refleja en dos tramos lineales de diferentes pendientes; los valores de  $R^2$  obtenidos en la linearización fueron para PALG ( $R_1^2 = 0,94$  y  $R_2^2 = 0,62$ ) y en las PAMGH ( $R_1^2 = 0,95$  y  $R_2^2 = 0,71$ ), ver anexo 6 la tabla 10, figuras 82 y 85; los coeficientes de correlación son altos en los valores de  $R_1^2$  correspondiente la primera región lineal que es atribuida a la difusión en la superficie o seno del fluido, esta desviación de la línea con respecto al origen de coordenadas puede ser atribuida

a la diferencia de velocidad de transferencia de materia en las etapas iniciales y finales de la adsorción<sup>83</sup>, y la segunda región lineal es atribuida a la difusión intrapartícula<sup>84</sup>, el cual es considerado como uno de los pasos limitantes de la velocidad de adsorción<sup>85</sup>. Sin embargo, la multilinealidad indica que están ocurriendo varias etapas que condicionan la cinética del proceso de adsorción, que deben ser analizadas independientemente. La interpretación de estas regiones es confusa en la bibliografía ya que diferentes autores responden de manera diferente a este fenómeno, Dogan y otros atribuyen la parte inicial de la curva a la difusión en los macroporos<sup>83,86-88</sup> y otros explican que dicha parte informa de la difusión en la capa límite<sup>89-92</sup> sin embargo muchos otros procesos pueden estar operando simultáneamente<sup>93</sup>.

De lo expuesto anteriormente se infiere que la primera linearización corresponde a la adsorción en la superficie externa de las perlas, incluyendo los macroporos y mesoporos, hasta que esta superficie externa alcanza la saturación y a partir de ese momento, el colorante empieza a penetrar a los poros menos accesibles, los microporos, de manera que la resistencia a la difusión aumenta, disminuyendo la velocidad de difusión<sup>92</sup>. Por tanto,  $k_{id1} > k_{id2}$  en ambos casos a una  $C_0$ : 50 mg/L alcanzando valores en PALG  $75,628 > 0,6629$  y para PAMGH a la misma concentración  $60,645 > 2,0646$  lo que significa que conforme se hace menor el recorrido libre disponible para la difusión, con el bloqueo adicional de algunos poros, se reduce la magnitud de los parámetros de difusión<sup>92</sup>. La segunda línea corresponde a la difusión en los microporos, la verdadera difusión interna siendo esta mucho menor.

## 6.5. EFECTO DE LA FUERZA IONICA.

En las figuras 49 y 50 se muestra el efecto interferente de la presencia de tres sales: NaCl, NaNO<sub>3</sub> y Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, en la remoción de los colorantes AM57 y AZ99 con las PALG; se pudo observar que con las tres sales la capacidad de adsorción disminuye drásticamente para ambos colorantes; y que en el caso del colorante AZ99 se alcanzó una disminución en la capacidad de adsorción de 200 mg.g<sup>-1</sup> a una q<sub>e</sub> = 18 mg.g<sup>-1</sup> para NaNO<sub>3</sub>; en el caso de la sal NaCl el cambio fue de 200 mg.g<sup>-1</sup> a 27 mg.g<sup>-1</sup> y de 177 mg.g<sup>-1</sup> a 7 mg.g<sup>-1</sup> para Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en concentraciones de sal 0,1 M (similar a las concentraciones de sales en el mar).

Estos cambios pueden explicarse ya que el proceso de adsorción se realiza gracias a interacciones electrostáticas adsorbato-adsorbente, entonces la existencia de iones espectadores en solución generalmente apantallan cargas netas estabilizando la electrostática de la solución ejerciendo un efecto competitivo entre el colorante y la sal iónica por ocupar los centros de adsorción.<sup>28</sup> Por otra parte, se sabe que para el proceso de formación de las perlas PALG y PAMGH se necesitaron cationes con carga +2 (cloruro de calcio), por lo que las sales de sodio que son +1 no compiten de la misma manera con las sales de calcio (Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) que son más afines al CaCl<sub>2</sub>, por lo que se da una mayor interferencia en la adsorción con sales de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> debido a una alta afinidad electrónica del ion Ca<sup>+2</sup>, se observa además que no se produce hinchamiento en las PALG pero si se observa decoloración a una concentración 0,5M, ver anexo 12, foto 12; lo que puede explicarse con el concepto de acidez de Lewis<sup>31</sup>, (definida como la relación masa/carga de un catión determinado); poseer una gran masa involucra mayor volumen para generar una mejor distribución de carga dentro del ion incrementando la polarizabilidad del ion

la cual minimiza las repulsiones electrón – electrón entre adsorbente y adsorbato<sup>94</sup> lo que fortalece una mejor interacción de estos iones con el adsorbente.

En el caso de las sales de sodio quienes interactúan en mayor grado deben ser los aniones  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{Cl}^-$  quienes estarían blindado a los colorantes catiónicos, aumentando así el volumen de su atmósfera iónica evitando el fácil acceso hacia los sitios activos<sup>80</sup>, esta ionización de las sales de sodio en la solución interactúa por medio de fuerzas intermoleculares con las moléculas de agua formando esferas de hidratación las cuales pueden disminuir en una medida macroscópica el volumen de la solución acuosa<sup>95</sup>, estas moléculas de agua no están completamente libres, tienen una movilidad restringida y no tienen suficiente capacidad de interactuar con las moléculas del adsorbente, lo cual está reflejado en una menor interferencia de las sales de sodio. Además, se observaron fenómenos de hinchamiento en las perlas a 0,01, 0,05, 0,1M con sales de sodio y ruptura de estas a una concentración 0,5 M lo cual corrobora la presencia de esferas de hidratación en la solución hasta provocar la ruptura de la resistencia mecánica estructural de las perlas.

De la figura 51 el efecto de la fuerza iónica en la adsorción del colorante AZ99 con el material compuesto PAMGH es muy parecida a la obtenida con las PALG, lo que indicaría que la maghemita no estaría aportando ningún efecto al material compuesto salvo las propiedades magnéticas, que era el objetivo al agregar MGH a las PALG.

## 6.6. EFECTO DE DESORCIÓN.

La industria de tintes y colorantes en general contienen varios tipos de compuestos disueltos o suspendidos, estas impurezas pueden ser ácidas, básicas, sales o metales iónicos, por lo que para el efecto desorción se trabajó con soluciones de HCl, NaOH, NaCl y agua.

La desorción del colorante AZ99 se vio favorecida con la adición de cualquiera de las soluciones empleadas, siendo mayor la desorción en la solución de cloruro de sodio 0,1M; tal como se observa en la figura 56. Esto podría deberse a la facilidad que tiene el ion sodio de ingresar a la perla y solvatare provocando el hinchamiento sin llegar a la ruptura de la misma. Esto demuestra que el agua de mar puede ser utilizada para el reciclaje de las perlas. Próximos estudios podrían evaluar la cinética de desorción en NaCl 0,1M con el fin de extraer el máximo colorante en el mínimo tiempo evitando el deterioro del adsorbente.

La presencia de NaCl 0,1M en la desorción afecta en mayor porcentaje al equilibrio de adsorción cerca al 80 %, si la sal baja la adsorción es muy probable que la interacción sea del tipo ion-ion ya que a pH mayores a 5 tenemos la presencia del ion  $\text{COO}^-$  vs el colorante AZ99 catiónico, tal como se corrobora con el efecto pH donde se observa que la mayor adsorción es a pH 5, comparado con las interacciones a pH 2 que serían principalmente ion-dipolo, entonces el tipo de interacciones vencidas son ion – ion la cuales se encuentran en mayor proporción de 3 a 1, ver figura 38.

La presencia del HCl 0,1M en la desorción interfiere en el equilibrio de adsorción del colorante AZ99 en las PALG, las posibles interacciones vencidas para la liberación del AZ99 serían del tipo ion – dipolo provenientes de la interacción entre

el colorante AZ99 vs COOH; esto puede corroborarse con el efecto pH (fig. 35), donde se observa una baja adsorción a pH bajos (2–3) entonces al agregarle HCl se está disminuyendo la cantidad de aniones carboxilato  $\text{COO}^-$  por lo que las interacciones ion-ion disminuyen aumentando las ion- dipolo provenientes del colorante AZ99 vs COOH y dipolo - dipolo como puentes de hidrógeno propias de las PALG, presentando una disminución cercana al 50% en la  $q_e$ .

La presencia del NaOH 0,1M afecta el equilibrio de adsorción débilmente, alcanzando un porcentaje de desorción del 20% lo que podría deberse a que las esferas de hidratación que se forman con el agua y el ion  $\text{Na}^+$  entrarían en competencia por un fenómeno osmótico logrando por impedimento estérico bloquear sitios de adsorción en las perlas de alginato liberando moléculas de colorante o que también se está formando mayor cantidad de iones hidronio aumentando las interacciones tipo ion-dipolo.

En el caso de la desorción con agua, esta se debe principalmente a la humedad externa post adsorción y a algunas interacciones superficiales propias de las perlas ya que estas no fueron enjuagadas sino secadas delicadamente con papel adsorbente con el fin de no deteriorarlas.

En la figura 57, se observa que la desorción del PAMGH tiene un comportamiento similar con las PALG (figura 56). La mayor desorción se ve favorecida con las soluciones de cloruro de sodio 0,1M, concentración a la cual el adsorbente aun retiene sus propiedades mecánicas.

## 7. CONCLUSIONES.

Con los datos experimentales obtenidos en el presente trabajo el colorante catiónico AZ99 alcanzó la mayor capacidad de adsorción con las PALG y las PAMGH con valores de  $q_{\text{máx}} = 89,14$  y  $81,74 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  respectivamente.

Los adsorbentes PALG y PAMGH no son eficientes en la adsorción del colorante AM57 ya que este alcanzó valores muy bajos en su capacidad de adsorción  $5,04$  y  $3,1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  respectivamente, debido a su alta solubilidad en soluciones acuosas.

El pH óptimo en el proceso de adsorción del colorante catiónico AZ99 fue de 5 con ambos adsorbentes: PALG y PAMGH.

En base a las microscopías electrónicas de barrido se ha determinado que los dos tipos de perlas (PALG y PAMGH) secas y húmedas tienen una morfología cuasi-esférica con superficie irregular y alta porosidad lo cual ayuda en el proceso de adsorción.

Las PAMGH no intervienen significativamente en el proceso de adsorción, pero si contribuye en el proceso de separación.

Del estudio de las isotermas del proceso de adsorción se observa que la adsorción para el colorante AZ99 con PALG y PAMGH, se ajustan mejor al modelo de Freundlich. Lo que indica que este proceso se desarrolla sobre un adsorbente con propiedades heterogéneas.

De la cinética del proceso de adsorción se ha determinado que la adsorción de AZ99 – PALG necesita 10 h para alcanzar el equilibrio, en el proceso de adsorción mientras que para la adsorción de AZ99 - PAMGH lo alcanzó en 12 h.

La cinética del proceso de adsorción se describe por la ecuación de pseudo-primer orden, que indica que la adsorción se da en dos etapas primero a nivel de la superficie externa y luego en la superficie interna de los poros propios del adsorbente.

Las propiedades magnéticas de las perlas compuestas PAMGH las habilita para ser separadas y reusadas desde los efluentes usando campos magnéticos simples, sin interferir en el proceso de adsorción además de facilitar el desarrollo de un proceso de remediación de aguas contaminadas con colorantes.

## 8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. S. Aparecida da França, M. Ferrera, V. Brigatto, A. Rolim, M. Robles. Review: Types of Hair Dye and Their Mechanisms of Action. *Cosmetics* 2015, 2, 110-126; doi:10.3390/cosmetics2020110.
2. G. Nohynek, R. Fautz, F. Benech-Keffer, H. Toutain, Toxicity and human health risk of hair dyes, *Food and Chemical Toxicology* 2004, 42, 517-543.
3. W. Steiling, J. Kreutz, H. Hofer, Percutaneous penetration /dermal absorption of hair dyes in vitro, *Toxicology. In Vitro*, 2001, 15, 565-570.
4. R. Bronaugh, E. Congdon, Percutaneous Absorption of Hair Dyes: Correlation with Partition Coefficients, *The Journal Investigative Dermatology*, 1984, 83, 124-127.
5. P. Semeraro, P. Fini, M. D'Addabbo, V. Rizzi, P. Cosma. Removal from wastewater and recycling of azo textile dyes by alginate-chitosan beads. *International Journal of Environment, Agriculture and Biotechnology*. 2017, 2, 1835-1850.
6. K. Elwakeel, A. El-Bindary, A. El-Sonbati, A. Hawas. Magnetic alginate beads wuth high basic dye removal potential and excellent regeneration ability. *Canadian Journal of Chemistry*, 2017, 1-28.
7. M. Yagub, T. Kanti Sen, S. Afroze, H. Ang. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advanced in Colloid Interface Science*. 2014, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>.
8. A. El-Bindary, M. Diab, M. Hussien, A. El-Sobanti, A. Eessa. *Specrochim. Acta A*. 2014, 124.70.

9. N Mohammad. Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics of Dye Removal Using Alginate in Binary System. *Journal of Chemical & Engineering Data*, ACS publications. 2011, 56, 2602-2611.
10. Chih-Hui Yang, Ming-Cheng Shih, Han-Chen Chiu and Keng-Shiang Huang. Magnetic Pycnopus sanguineus-Loaded Alginate Composite Beads for Removing Dye from Aqueous Solutions. *Molecules*, 2014, 19, 8276-8288.
11. T. Davis, B. Volesky, A. Mucci. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by Brown algae. *Water Research.*, 2003, 37, 4311-4330.
12. M. Kumar, R. Tamilarasana, V. Sivakumar. Adsorption of Victoria blue by carbon/Ba/alginate beads: Kinetics, thermodynamics and isotherm studies, *Carbohydrate Polymers* 2013, 98, 505–513.
13. Lunhong Ai, Ming Li, and Long Li, Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution with Activated Carbon/Cobalt Ferrite/Alginate Composite Beads: Kinetics, Isotherms, and Thermodynamics, *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2011, 56, 3475–3483.
14. S. Mozia, M. Tomaszewska, A. Morawski, Studies on the effect of humic acids and phenol on adsorption-ultrafiltration process performance, *Water Research*, 2005, 501-509.
15. QU. Jui hui, Research progress of novel adsorption processes in water purification: A Review. *J. Environ. Sci.*, 2008, 20, 1-13.
16. E. Rosales, O. Iglesias, M. Pazos, M.A. Sanromán. Decolourisation of dyes electro-Fenton process using Fe alginate gel beads. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 213-214, 369-377.

17. M. Sleiman y Col., Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: Optimization and kinetic modeling using a chemometric approach. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007. 77(1-2): pp. 1-11.
18. N. Zaghbani, A. Hafiane, M. Dhahbi, Removal of Safranin T from wastewater using micellar enhanced ultrafiltration. *Desalination*, 2008. 222(1-3): pp. 348-356.
19. J. S. WU y Col., Removal of cationic dye methyl violet 2B from water by cation exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 2008. 309 (1-2): pp. 239-245.
20. G. Sudarjanto, B. Keller-Lehmann and J. Keller. Optimization of integrated chemical-biological degradation of a reactive azo dye using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, 2006. 138(1): pp. 160-168.
21. A. Baban, A. Yediler, D. Lienert, N. Kemerdere, A. Kettrup. Ozonation of high strength segregated effluents from a wollen textile dyeing and finishing plant. *Dyes and Pigments*. 2003, 58, 93-98.
22. S. Papic, N. Koprivanac, A.L. Bozic, A.Metes, Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al(III) coagulation/carbon adsorption process. *Dyes and Pigments*. 2004, 62, 291.
23. A. Navarro, N. Cuizano, R. Portales, B. Llanos, Adsorptive removal of 2-Nitrophenol and 2-Chlorophenol by cross-linked algae from aqueous solutions, *Separation Science & Technology*, 2008, 43, 3183-3199.

24. A. Navarro, N. Cuizano, J. Lazo, M. Sun-Kou, B. Llanos, Comparative study of removal of phenolic compounds by biological and non-biological adsorbents, *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 164, 1439-1446.
25. A. Navarro, R. Portales, M. Sun-Kou, B. Llanos, Effect of pH on phenol biosorption by marine seaweeds, *Journal of Hazardous Materials*, **2008**, 156, 405-411.
26. N. Cuizano, B. Llanos, A. Navarro, Aplicaciones ambientales de la adsorción mediante biopolímeros naturales: parte 1 - compuestos fenólicos. *Revista Sociedad Química del Perú*, 2009, 75 (4), 497-500.
27. N. Tapia H., J. Cabrejos, N. Rojas P., F. Torres D., I. Reyes M. Preparación de Perlas de alginato de calcio con propiedades magnéticas y su aplicación en la adsorción de Cu. *Rev. Per. Quím. Ing. Quím. Peru*, 2009, 12(2) 29-33.
28. A. Navarro, D. Blanco, B. Llanos, J. Flores, H. Maldonado, Bioremoción de Cadmio (II) por desechos de algas marinas: Optimización del Equilibrio y Propuesta del Mecanismo, *Revista Sociedad Química del Perú*, 2004, 70, 47-157.
29. N. Cuizano, U. Reyes, S. Dominguez, B. Llanos, A. Navarro, Relevancia del pH en la adsorción de iones metálicos mediante algas pardas, *Revista Sociedad Química del Perú*, 2010, 76(2) 123-130.
30. U. Reyes, A. Navarro, B. Llanos, Algas marinas del litoral peruano como biosorbentes potenciales de ion Cu (ii) en tratamiento de efluentes industriales *Rev. Soc. Quím. Perú*, 75 vol 3 2009.
31. A. Navarro, K. Ramos, K. Campos, H. Maldonado, Elucidación del efecto del pH en la adsorción de metales pesados mediante Biopolímeros

- Naturales: cationes divalentes y superficies activas, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 2006, 7, 115-128.
32. M. Darder, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, Bionanocomposites: A New Concept of Ecological, Bioinspired, and Functional Hybrid Materials, *Advanced Materials*, 2007, 19, 1309-1319. soluble en agua > 100 g/L
33. A. Ngomsik, A. Bee, J. Siaugue, V. Cabuil, G. Cote, Nickel adsorption by magnetic alginate microcapsules containing an extractant, *Water Research*, 2006, 40, 1848, 1856.
34. A. Ngomsik, A. Bee, J. Siaugue, D. Talbot, V. Cabuil, G. Cote., Co(II) removal by magnetic beads containing Cyanex 272, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166, 1043-1049.
35. V. Rocher, J. Siaugue, V. Cabuil, A. Bee, Removal of organic dyes by magnetic alginate beads, *Water Research.*, 2008, 42, 1290-1298.
36. M. Safarikova, I. Royb, M. Gupta, I. Safajjraik, Magnetic alginate microparticules for purification of  $\alpha$ -amylases, *Journal of Biotechnology*, 2003, 105, 255-260.
37. Semeraro P., Rizzi V., Fini P., Matera S., Cosma P., Franco E., García R., Ferrándiz M., Núñez E., Gabaldón J.A., Fortea I., Pérez E., Ferrándiz M. Interaction between industrial textile dyes and cyclodextrins. *Dyes Pigments*. 2015, 119:84–94.
38. Brüscheiler B.J., Küng S., Bürgi D., Muralt L., Nyfeler E. Identification of non-regulated aromatic amines of toxicological concern which can be cleaved from azo dyes used in clothing textiles. *Regul Toxicol Pharmacol*. 2014, 69:263–272.

39. Y. Sharma, Uma, S. Upadhyay, Removal of a cationic Dye from Wastewaters by Adsorption on Activated Carbon Developed from Coconut Coir, *Energy & Fuels*, 2009, 2983-2988.
40. Watershed Academy| US EPA [Internet]. US EPA. 2018 [cited 9 February 2018].
41. Dirección General de Calidad Ambiental. (2017). Normativa. [Internet] Disponible en: <http://www.minam.gob.pe/calidadambiental/normativa/> [Actualizado el 7 Ago 2017].
42. SINIS | Sistema Nacional de Información Ambiental [Internet]. MINAM. 2018 [Actualizado al 9 de febrero 2018]. Disponible en: <http://sinia.minam.gob.pe/>
43. Pedro Pablo Kuczynski - presidente de la República, “Decreto Supremo N°004-2017-MINAM- “Aprueban Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Agua y establecen Disposiciones complementarias. 7 junio del 2017.
44. B Volesky. Sorption and Biosorption. BV Sorbex, Inc. Montreal, Canada. 2003.
45. T. Davis, B. Volesky, A. Mucci, A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by Brown algae, *Water Research.*, 2003, 37, 4311-4330.
46. R. Dronskowski, The Little Maghemite Story: A Classic Functional Material, *Advanced Functional Materials*, 2001, 11, 27-29.
47. J. Castaño y C. Arroyave. La funcionalidad de los óxidos de hierro. *Rev. Metal. Madrid*, 34 (3), 1998.
48. Maghemita. De Wikipedia, la enciclopedia libre. Disponible en: <http://wikivisually.com/lang-es/wiki/Maghemita>.

49. Espectro electromagnético. Imagen disponible en: <https://www.researchgate.net/figure/Figura-158-Espectroelectromagneticofig55272090105>
50. Ascensión Sanz Tejedor. La industria de los colorantes y pigmentos.  
Disponible en:  
<https://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-11.php>
51. Fernandez, Q. H. E. Pigmentos orgánicos e inorgánicos utilizados en las industrias de pinturas o recubrimientos y del plástico. Tesis de Licenciatura Química – Univ. De Chile 2008, 13 – 20.
52. Scientific Committee on Cosmetic Products and Non-Food Products intended for consumers, COLIPA C1 (2003) y COLIPA C175, 2004.
53. Opinion of the scientific committee on cosmetic products and non-food products intended for consumers. Opinion on Basic Blue 99 (C059) The SCCS adopted this Opinion on 6 June 2017.  
[https://ec.europa.eu/health/sites/health/files/scientific\\_committees/consumer\\_safety/docs/sccs\\_o\\_205.pdf](https://ec.europa.eu/health/sites/health/files/scientific_committees/consumer_safety/docs/sccs_o_205.pdf).
54. Cosmetic Ingredient Review Expert Panel, et al. Final report on the safety assessment of Basic Blue 99. International Journal of Toxicology, 26:2007.
55. Opinion of the scientific committee on cosmetic products and non-food products intended for consumers. Opinion on Basic Yellow 57 COLIPA n° C10 The SCCS adopted this opinion at its 6th plenary meeting of 23 March 2010.  
[https://ec.europa.eu/health/scientific\\_committees/consumer\\_safety/docs/sccs\\_o\\_020.pdf](https://ec.europa.eu/health/scientific_committees/consumer_safety/docs/sccs_o_020.pdf).

56. Opinion of the scientific committee on cosmetic products and non-food products intended for consumers. Opinion on Acid Red 18 COLIPA n° C175 adopted by the SCCNFP on 23 April 2004 by means of the written procedure.
- [http://ec.europa.eu/health/ph\\_risk/committees/sccp/documents/out265\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/sccp/documents/out265_en.pdf).
57. M. Salleh, D. Mahmoud, W. Karim, & A. Idris, Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination*. 2011, 280 (1-3).
58. N. Tapia. Adsorción y Biosorción, Mecanismos y principales modelos para describir el fenómeno de biosorción”. *Curso Aplicaciones ambientales de biotecnología en la industria, PUCP*. Agosto. 2002.
59. A. Navarro. “Selección del mejor biosorbente para la biosorción del ion cadmio (II): Modelamiento del Equilibrio y Cinética”. *Tesis Química*, 2004.
60. Atkins P. *Physical chemistry* Oxford University press, London, 1999: 6th Edn. 857 – 864.
61. A. Sponza. “Biosorción de iones metálicos cobre (II) y Zinc (II) en desechos de hojas de té verde y menta”. *Tesis Química*, 2014.
62. Romera, E., González, F., Ballester, A., Blázquez, M. L. & Muñoz, J., Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae, *Bioresource Technology*, 2007; 98: 3344-3353.
63. I. Langmuir, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1918, 40, 1361.
64. Freundlich, H.Z. *Physik. Chem.* 1907, 57, 385-470.

65. M. Sawalha, J. Peralta-Videa, J. Romero-Gonzalez, J. Gardea-Torresday, Biosorption of Cd (II), Cr (III), and Cr (VI) by saltbush (*Atriplex canescens*) biomass: Thermodynamic and isotherm studies, *Journal of Colloid and Interface Science.*, 2006, 300, 100-104.
66. Yu Liu, Jianlong Wang, *Fundamentals and Applications of Biosorption Isotherms, Kinetics and Thermodynamics.* Nova Scientia Publisher. 2009, 2-24.
67. Giles, C.H.; Smith, D., Huitson, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. *I. Theoretical. J. Colloid Interf. Sci.* 1974, 47, 755–765.
68. S. Lagergreen. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 1898, 24, 1-39.
69. Y. Ho, G. McKay, Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chemical Engineering. Journal*, 1998, 70, 115-124.34.
70. Weber, W.J., Asce, Jr J.M. and Morris, J.C., Kinetic of Adsorption on carbon from solutions, *Journal of Sanitary Engineering Division, Proceedings of the American Society of Civil Engineers*, 1963, 89, 31-59.
71. Skoog DA, Leary JJ. *Análisis instrumental.* Cuarta edición. McGraw-Hill. Madrid. 1994.
72. Roberto Rodríguez, Ángel García-Cortés, Roberto Rodríguez Fernández. *Los residuos minero-metalúrgicos en el medio ambiente*, Instituto Geológico y minero de España. Madrid 2006, pág 660.
73. Skoog DA, West DM, Holler FJ, Crouch SR. *Fundamentos de química analítica.* Octava edición. Thomson. Madrid. 2005.

74. Dada, A.O, Olalekan, A.P, Olatunya, A.M; Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of  $Zn^{2+}$  Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk, Journal of Applied Chemistry ISSN: 2278-5736. Volume 3, Issue 1, Pag. 38-451. Nov. – Dec. 2012, [www.iosrjournals.org](http://www.iosrjournals.org) [www.iosrjournals.org](http://www.iosrjournals.org).
75. Asma Nasrullah, A.H. Bhat, Abdul Naeem, Mohamed Hasnain Isa, Mohammed Danish High surface area mesoporous activated carbon-alginate beads for efficient removal of methylene blue, International Journal of Biological Macromolecules, Volume 107, Part B, February 2018, Pages 1792-1799.
76. Walter J. Weber, Jr. Control de la calidad del agua en los procesos fisicoquímicos. Barcelona: Editorial Reverté; 2003 pág 243-244.
77. A. A. Elzatahry, E. A. Soliman, M. S. Mohy Eldin, M. Elsayed Youssef. Experimental and Simulation Study on Removal of Methylene Blue Dye by Alginate Micro-beads. Journal of American Science 2010, 10, 6.
78. Naja, G.; Volesky, B. The Mechanisms of metal cation and anion Biosorption. En Microbial Biosorption of Metals; Pavel Kotrba, Martina Mackova, Thomas Macek, Springer Science and Business Media, 2011 57.
79. European centre for ecotoxicology and toxicology of chemicals. <http://www.ecetoc.org/report/measured-partitioning-property-data/adsorption-desorption-distribution-kd-and-organic-carbon-water-partition-koc-coefficients/freundlich-isotherms/>
80. Lunhong Ai, \* Ming Li, and Long Li, Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution with Activated Carbon/Cobalt Ferrite/Alginate

- Composite Beads: Kinetics, Isotherms, and Thermodynamics. *Journal of Chemical and Engineering Data* doi.org/10.1021/je200536h| *J. Chem. Eng. Data* 2011, 56, 3475–3483.
81. F. Granados-Correa, J. Bonifacio Martínez, J. Serrano Gómez. Estudio cinético y termodinámico de la adsorción de Cr(VI) presente en solución acuosa sobre fosfato de calcio sintético *Revista Sociedad Química del Perú*. 2009, 75 (2).
82. Alexander P. Vasco, Mariluz V. Betancur, Estudio de la cinética de adsorción de índigo carmín en piezas abrasivas; *Revista Investigaciones Aplicadas* | ISSN 2011-0413 | Medellín - Colombia Vol. 8, No. 2 (2014) Julio - Diciembre | PP. 131 - 139
83. Dogan, M. y M. Alkan, 2003. Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite. *Chemosphere*, 517–528. Guaraldo, T. S. Pulcinelli (2010). Influence of particle size on the photoactivity of Ti/TiO<sub>2</sub>, 59– 266.
84. Allen, S., K. McKay y K. Khader (1989). Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat. *Environmental Pollution*, 39-50.
85. Pagnanelli, F.; Equilibrium, Kinetic and Dynamic Modelling of Biosorption Processes. En *Microbial Biosorption of Metals*; Pavel Kotrba, Martina Mackova, Thomas Macek, Springer Science & Business Media, 2011, pp 59-120.
86. Gulipalli, C., B. Prasad y L. Wasewar (2011). batch study, equilibrium and kinetics of adsorption of selenium using rice husk ash (rha). *Journal of Engineering Science and Technology*, 586 - 605.

87. Lakshmi, U., R. Srivastava, V. C., I.D. Mall y D. Lataye (2008). Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive. *Journal of Environmental Management*. M.A, S. y otros (2007). Numerical study of the adsorption of dyes from textile effluents, 32, 1711–1718.
88. Kumar, P., B. Prasad, I. Mishra y S. Chand (2007). Treatment of composite wastewater of a cotton textile mill. *Journal of Hazardous Materials*, 770–779.
89. Kumar. K y K. Porkodi (2007). Mass transfer, kinetics and equilibrium studies for the biosorption of methylene blue using *Paspalum notatum*. *Journal of Hazardous Materials*, 214–226.
90. Srivastava, V. C., I.D. Mall y I.M. Mishra (2006). Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. *Journal of Hazardous Materials*, 257–267.
91. Venkat, M., D. Indra y S.V. Chandra (2006). Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash. *Journal of Environmental Management*, 390–400.
92. Cheung, W., Y. Szeto, Y. McKay (2007). Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. *Bioresource Technology*, 2897–2904.
93. Kannan, K. y M. Sundaram (2001). Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study. *Dyes and Pigments*, 51, 25–40.

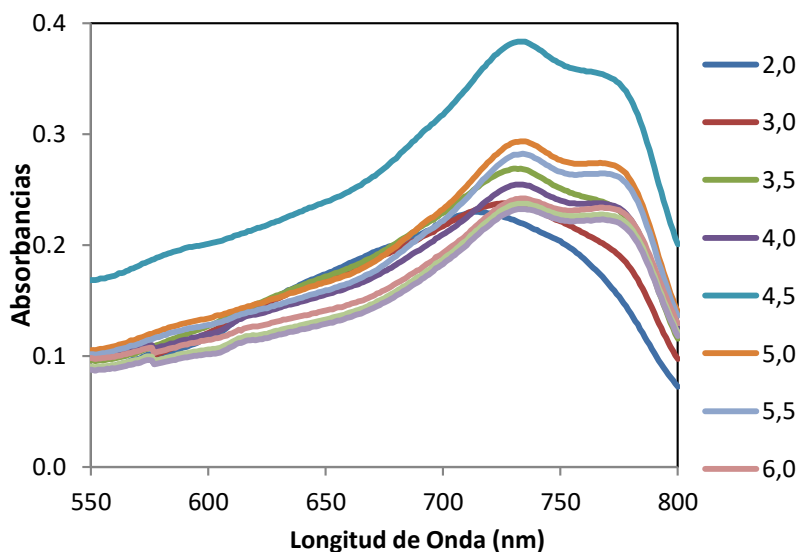
94. N. Cuizano, B. Llanos, A. Navarro, Application of marine seaweeds as lead (II) biosorbents: Analysis of the equilibrium state, *Revista Sociedad Química del Perú*, 2009,75, 33 – 40.
95. Rene P. Schwarzenbach, Philip M. Gschwend, and Dieter M. Imboden, *Environmental Organic Chemistry*, Wiley, 3rd Edition, 1193, 143-149.
96. Kaewprasisit,Ch.; Hequet,E.; Abidi,N.; Gourlot,J.P. Application of methylene blue adsorption to cotton fiber specific surface area measurement. *Journal of Cotton Science* 2. 1998. 164-173.
97. Ardizzzone, S.; Gabrielli,G.; Lazzari,P. Adsorption of Methylene blue at solid/liquid and water /air interfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 76, 1993, 149-157.
98. Itodo,A.U.; Itodo,H.U.; Gafar,M.K. Estimation of Specific Surface Area using Langmuir Isotherm Method. *Journal Appl. Sci. Environ manage.* Vol 14 (4) 141-145).
99. L. G. Wade, Jr. *Química Orgánica*. Pearson Educación, México. 2011. Vol I 7a Edición.

## ANEXOS

### ANEXO 1: Determinación de la longitud de onda de máxima absorción de los colorantes en función del pH

Se preparó 400 mL de una solución con una concentración de 20 mg/L a partir de la solución *stock* de 1000 mg/L del colorante, y se dividió en ocho partes. Con ayuda de un potenciómetro marca termo Electron Corporation, modelo Orion 525A y empleando HCl 0,1 M, y NaOH 0,1 M; se ajustaron los valores de pH de cada una de las partes hasta obtener valores finales de 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 9, respectivamente. Mediante el uso del espectrofotómetro UV-Visible marca Shimadzu modelo UV mini 1240, se obtuvo la absorbancia de las soluciones, para un rango de longitudes de onda entre 380 y 650 nm. En todos los casos se utilizó agua destilada con el pH ajustado correspondiente como blanco para cada valor de pH. Se obtuvo la longitud de onda de máxima absorción para cada uno y se calculó el promedio de las mismas.

**A1.1.** En la figura 59 se muestran los espectros obtenidos a diferentes pH para el colorante AZ99 y en la tabla 12 se resumen los resultados de las longitudes de onda obtenidos y el valor promedio.



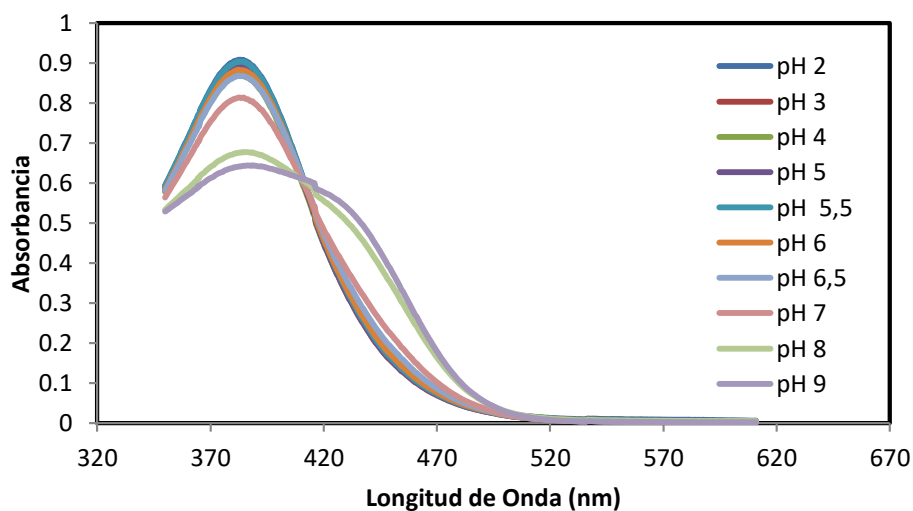
**Figura 59.** Determinación de la longitud de onda de máxima absorción en función del pH para el colorante Azul Básico 99

**Tabla 11.** Longitudes de onda de máxima absorción del colorante Azul para cada valor de pH y su valor promedio

<i>pH</i>	3	3,5	4	4,5	5	6	8	10	$\lambda_{m\acute{a}x}$ <i>prom</i> (nm)
$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	569	570	574	574	573	573,5	574	574,5	<b>572,75</b>

De esta manera se determinó la longitud de onda en 573 nm para el colorante Azul Básico 99 para los ensayos de adsorción.

**A1.2.** En la figura 60 se muestran los espectros obtenidos a diferentes pH para el colorante AM57 y en la tabla 13 se resumen los resultados de las longitudes de onda obtenidos y el valor promedio.



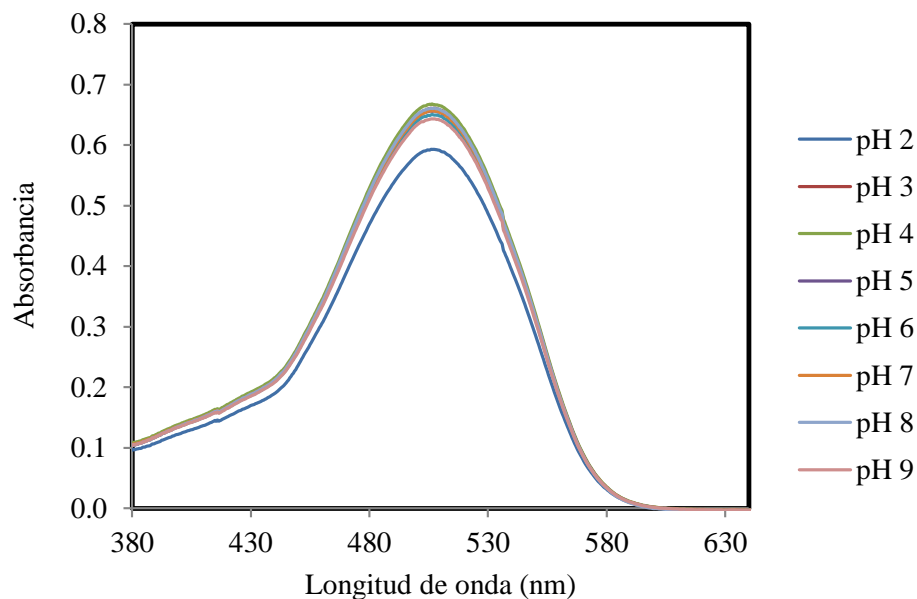
**Figura 60.** Determinación de la longitud de onda de máxima absorción en función del pH para el colorante Amarillo Básico 57

**Tabla 12.** Longitudes de onda de máxima absorción del colorante Amarillo para cada valor de pH y su valor promedio

<i>pH</i>	2	3	4	5	5,5	6	6,5	7	8	9	$\lambda_{m\acute{a}x}$ <i>prom</i> (nm)
$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	382,0	383,0	382,5	384,5	382,0	382,5	383	382,0	384,5	387,5	<b>383,0</b>

De esta manera se determinó la longitud de onda en 383 nm para el colorante Amarillo Básico 57 para los ensayos de adsorción.

**A1.3.** En la figura 61 se muestran los espectros obtenidos a diferentes pH para el colorante RA18 y en la tabla 14 se resumen los resultados de las longitudes de onda obtenidos y el valor promedio.



**Figura 61.** Determinación de la longitud de onda de máxima absorción en función del pH para el colorante Rojo Ácido 18

**Tabla 13.** Longitudes de onda de máxima absorción del colorante rojo para cada valor de pH y su valor promedio

<i>pH</i>	2	3	4	5	6	7	8	9	$\lambda_{m\acute{a}x}$ <i>prom</i> (nm)
$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	507.0	507.5	506.5	505.5	506.5	507.0	507.5	507.0	<b>507.0</b>

De esta manera se determinó la longitud de onda en 507 nm para el colorante Rojo Ácido 18 para los ensayos de adsorción.

## **ANEXO 2: Determinación del volumen de neutralización, pH de neutralización y masa equivalente de los adsorbentes a partir de la titulación potenciométrica.**

### **A2.1. Determinación del volumen y pH de neutralización.**

El volumen y pH de neutralización se obtienen a partir de la gráfica de la titulación potenciométrica de los adsorbentes, correspondiendo a los valores de la abscisa y ordenada del punto de inflexión, respectivamente. Dicho punto de inflexión se obtuvo de forma analítica, mediante la función *SOLVER* de Microsoft Office Excel, ajustando los puntos a una curva sigmoidea de fórmula:

$$pH = A + \frac{D - A}{1 + \left(\frac{V_{titulante}}{C}\right)^B}$$

Donde:

A: Valor máximo de pH

B: Pendiente en la parte media de la curva

C: Valor en la abscisa de  $V_{titulante}$

D: Valor mínimo de pH

Dicho ajuste consistió en el ensayo de valores para las constantes A, B, C y D; de forma que se minimizó la suma de la diferencia de cuadrados entre los valores experimentales de pH, y los obtenidos analíticamente.

### **A2.2. Determinación de la masa equivalente.**

La masa equivalente se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$m_{eq} = \frac{m_{ads}}{V_{tit} \times N_{tit}}$$

Donde:

$m_{eq}$ : masa equivalente del adsorbente ( $\text{g}\cdot\text{eq}^{-1}$ )

$m_{ads}$ : masa de adsorbente (g)

$V_{tit}$ : volumen gastado de titulante para la neutralización (L)

$N_{tit}$ : normalidad de titulante ( $eq.L^{-1}$ )

**Tabla 14.** Datos para la titulación potenciométrica de las perlas de alginato de calcio (PALG)

VKOH	pH	VKOH	pH
0	2.025	26.1	3.883
2	2.085	26.3	3.945
4	2.15	26.4	3.951
6	2.224	26.5	3.955
8	2.306	26.6	3.998
10	2.405	26.7	4.02
12	2.518	26.8	4.078
14	2.66	26.9	4.138
16	2.802	27.1	4.179
18	3.009	27.2	4.195
20	3.151	27.4	4.272
20.2	3.175	27.5	4.283
20.4	3.18	27.6	4.39
20.6	3.199	27.7	4.419
20.8	3.211	27.8	4.489
21	3.276	28	4.689
21.2	3.25	28.1	4.725
21.4	3.271	28.2	4.901
21.6	3.281	28.3	4.944
21.8	3.291	28.4	5.177
22.1	3.329	28.5	6.09
22.4	3.348	28.7	9.573
22.8	3.415	28.8	9.845
23.3	3.453	28.9	10.03
24	3.57	30	10.749
25	3.733	32	11.142
25.1	3.72	34	11.336
25.3	3.741	36	11.464
25.4	3.769	38	11.56
25.5	3.782	40	11.635
25.6	3.789	42	11.702
25.7	3.815	44	11.755
25.8	3.829	46.1	11.803
26	3.851	48	11.84
		50	11.874

### ANEXO 3: Determinación del pH óptimo para cada adsorbente.

**Tabla 15.** Data obtenida para determinar el pH óptimo de **PALG** con el colorante **RA18** a Temperatura ambiente,  $\lambda = 507$  nm, 20 ppm y m = 75 mg.

pH	Abs Bco	Cc Bco	Abs eq	Ce	% ADS	Q prom
0.5	0.6654	18.2575	0.6511	17.8658	2.1459	0.2612
1	0.6989	19.1753	0.6828	18.7342	2.3003	0.2941
1.5	0.7067	19.3890	0.6866	18.8384	2.8402	0.3671
2	0.7082	19.4301	0.6902	18.9370	2.5381	0.3288
2.5	0.6990	19.1781	0.6968	19.1178	0.3143	0.0402
3	0.6993	19.1863	0.6974	19.1342	0.2713	0.0347
4	0.7015	19.2466	0.7015	19.2466	0.0000	0.0000
5	0.7018	19.2548	0.7019	19.2575	0.0000	0.0000
6	0.7109	19.5041	0.7104	19.4904	0.0702	0.0091
7	0.7103	19.4877	0.7106	19.4959	0.0000	0.0000
8	0.7194	19.7370	0.7188	19.7205	0.0833	0.0110
9	0.7160	19.6438	0.7195	19.7397	0.0000	0.0000

**Tabla 16.** Data obtenida para determinar el pH óptimo de **PALG** con el colorante **AM57** a Temperatura ambiente,  $\lambda = 380$  nm, 20 ppm y m = 75 mg.

pH	Abs Bco	Cc Bco	Abs eq	Ce	% ADS	Q prom
2	0.8819	20.5833	0.8359	19.5219	5.1566	0.7076
3	0.8883	20.7311	0.8240	19.2471	7.1585	0.9894
4	0.8877	20.7173	0.8202	19.1594	7.5200	1.0386
4.5	0.8811	20.5649	0.8096	18.9145	8.0249	1.1002
5	0.8874	20.7104	0.8084	18.8868	8.8049	1.2157
5.5	0.8569	20.0060	0.7590	17.7460	11.2968	1.5067
6	0.8230	19.2231	0.7946	18.5681	10.9968	1.4035
6.5	0.7715	18.0338	0.6917	16.1905	10.2212	1.2289
7	0.7603	17.7752	0.7685	17.9642	8.2212	1.1000
7.5	0.7429	17.3733	0.6903	16.1594	6.9876	0.8093
8	0.7642	17.8652	0.7215	16.8799	5.5153	0.6569
9	0.7385	17.2717	0.7170	16.7760	2.8702	0.3305

**Tabla 17.** Data obtenida para determinar el pH óptimo de **PALG** con el colorante **AZ99** a Temperatura ambiente,  $\lambda = 573$  nm, 20 ppm y m = 50 mg.

<b>pH</b>	<b>Abs Bco</b>	<b>Cc Bco</b>	<b>Abs eq</b>	<b>Ce</b>	<b>% ADS</b>	<b>Q prom</b>
2	0.2106	12.651	0.1095	6.669	47.2872	5.9822
3	0.2217	13.308	0.0795	4.893	63.2281	8.4142
4	0.3041	18.6687	0.0829	5.3434	71.3779	13.3253
4.5	0.3204	19.6506	0.0840	5.4096	72.4709	14.2410
5	0.326	19.9880	0.0826	5.3253	73.3574	14.6627
5.5	0.327	20.0482	0.0840	5.4096	73.0168	14.6386
6	0.327	20.0482	0.0857	5.5120	72.5060	14.5361
7	0.2728	16.331	0.1018	6.213	61.9565	10.1183
8	0.2897	17.331	0.0975	5.959	65.6197	11.3728
9	0.2771	16.586	0.0951	5.817	64.9304	10.7692
10	0.2544	15.243	0.0848	5.207	65.8385	10.0355

**Tabla 18.** Data obtenida para determinar el pH óptimo de **MGH** con el colorante **AM57** a Temperatura ambiente,  $\lambda = 380$  nm, 20 ppm y m = 75 mg.

<b>pH</b>	<b>Abs Bco</b>	<b>Cc Bco</b>	<b>Abs eq</b>	<b>Ce</b>	<b>% ADS</b>	<b>Q prom</b>
	0.8659	20.4397	0.8782	20.7305	-1.4226	-0.1939
3	0.9047	21.3570	0.8430	19.8983	6.8298	0.9724
4	0.8752	20.6596	0.8282	19.5485	5.3782	0.7407
4.5	0.8817	20.8132	0.8263	19.5035	6.2926	0.8731
5	0.8755	20.6667	0.8284	19.5532	5.3878	0.7423
5.5	0.8698	20.5319	0.8246	19.4634	5.2044	0.7124
6	0.8522	20.1158	0.8362	19.7376	1.8804	0.2522
	0.7404	17.4728	0.7887	18.6147	-6.5350	-0.7612
	0.7444	17.5674	0.7968	18.8061	-7.0515	-0.8258
	0.7050	16.6359	0.8059	19.0213	-14.3385	-1.5902

**Tabla 19.** Data obtenida para determinar el pH óptimo de **MGH** con el colorante **AZ99** a Temperatura ambiente,  $\lambda = 573$  nm, 20 ppm y m = 50 mg.

<b>pH</b>	<b>Abs Bco</b>	<b>Cc Bco</b>	<b>Abs eq</b>	<b>Ce</b>	<b>% ADS</b>	<b>Q prom</b>
3	0.218	14.755	0.1972	13.340	9.5897	1.4150
4	0.2535	17.170	0.2319	15.701	8.5578	1.4694
4.5	0.2861	19.388	0.2544	17.231	11.1228	2.1565
5	0.2935	19.891	0.2543	17.224	13.4063	2.6667
5.5	0.276	18.701	0.2421	16.395	12.3318	2.3061
6	0.2855	19.347	0.2539	17.197	11.1111	2.1497

**Tabla 20.** Data obtenida para determinar el pH óptimo de **PAMGH** con el colorante **RA18** a Temperatura ambiente,  $\lambda = 507$  nm, 20 ppm y m = 75 mg.

<b>pH</b>	<b>Abs Bco</b>	<b>Cc Bco</b>	<b>Abs eq</b>	<b>Ce</b>	<b>% ADS</b>	<b>Q prom</b>
1	0.6699	18.7570	0.5078	14.2291	24.1400	3.0186
1.5	0.6740	18.8715	0.3710	10.4078	44.8490	5.6425
2	0.6853	19.1872	0.4725	13.2430	30.9798	3.9628
3	0.6824	19.1061	0.6368	17.8324	6.6667	0.8492
4	0.6851	19.1816	0.6940	19.4302	-1.2961	-0.1657
5	0.6804	19.0503	0.6902	19.3240	0.0000	0.0000
6	0.6909	19.3436	0.6927	19.3939	-0.2599	-0.0335
7	0.6888	19.2849	0.6919	19.3715	0.0000	0.0000
8	0.6790	19.0112	0.6836	19.1397	-0.6759	-0.0857
9	0.6912	19.3520	0.6927	19.3939	0.0000	0.0000

**Tabla 21.** Data obtenida para determinar el pH óptimo de **PAMGH** con el colorante **AM57** a Temperatura ambiente,  $\lambda = 380$  nm, 20 ppm y m = 75 mg.

pH	Abs Bco	Cc Bco	Abs eq	Ce	% ADS	Q prom
2	0.8844	20.0586	0.8734	19.8108	1.2351	0.1652
3	0.8985	20.3761	0.8292	18.8153	7.6600	1.0405
4	0.8643	19.6059	0.7611	17.2815	11.8553	1.5495
5	0.8850	20.0721	0.7802	17.7117	11.7594	1.5736
5.5	0.8784	19.9234	0.7690	17.4595	12.3672	1.6426
6	0.8683	19.6959	0.7679	17.4347	11.4808	1.5075
6.5	0.8206	18.6216	0.7554	17.1532	7.8858	0.9790
7	0.8153	18.5023	0.7682	17.4414	5.7334	0.7072
8	0.7616	17.2928	0.7549	17.1419	0.8726	0.1006
9	0.7320	16.6261	0.7319	16.6239	0.0135	0.0015

**Tabla 22.** Data obtenida para determinar el pH óptimo de **PAMGH** con el colorante **AZ99** a Temperatura ambiente,  $\lambda = 573$  nm, 20 ppm y m = 50 mg.

pH	Abs Bco	Cc Bco	Abs eq	Ce	% ADS	Q prom
2	0.1437	8.4425	0.0693	4.1667	50.6467	4.2759
3	0.2428	14.1379	0.1130	6.6782	52.7642	7.4598
4	0.2866	16.7765	0.1035	6.0059	64.2006	10.7706
5	0.2908	17.0235	0.0964	5.5882	67.1735	11.4353
5	0.3099	18.1471	0.0906	5.2471	71.0859	12.9000
6	0.3131	18.3353	0.0950	5.5059	69.9711	12.8294
6	0.3168	18.5529	0.0996	5.7765	68.8649	12.7765
7	0.2909	16.9023	0.1189	7.0172	58.4835	9.8851
8	0.2891	16.7989	0.1195	7.0517	58.0226	9.7471
9	0.2886	16.7701	0.1152	6.8046	59.4243	9.9655

#### **ANEXO 4: Data para la determinación de masa óptima de cada adsorbente.**

**Tabla 23.** Data obtenida para determinar la masa óptima de **PALG** con el colorante **AM57** a 20 ppm, pH óptimo y a temperatura ambiente.

MASA	Abs Bco	Cc Bco	abs eq	Ceq	% ADS	Q prom
5	0.8948	20.3560	0.8466	19.2619	5.3748	10.9410
10	0.8948	20.3560	0.8252	18.7766	7.7587	7.8968
20	0.8948	20.3560	0.8059	18.3401	9.9031	5.0397
50	0.8948	20.3560	0.8115	18.4671	9.2793	1.8889
75	0.8948	20.3560	0.8124	18.4875	9.1790	1.2457
100	0.8948	20.3560	0.8089	18.4082	9.5689	0.9739

**Tabla 24.** Data obtenida para determinar la masa óptima de **PALG** con el colorante **AZ99** a 20 ppm, pH óptimo y a temperatura ambiente.

MASA	Abs Bco	Cc Bco	abs eq	Ceq	% ADS	Q prom
5	0.3229	19.5808	0.0697	4.4192	77.4312	151.6168
10	0.3229	19.5808	0.0744	1.7528	91.0482	89.1400
20	0.3229	19.5808	0.0753	1.7732	90.9440	44.5190
50	0.3229	19.5808	0.0817	1.9184	90.2028	17.6625
75	0.3229	19.5808	0.0715	1.6871	91.3841	11.9292
100	0.3229	19.5808	0.0643	1.5238	92.2179	9.0285

**Tabla 25.** Data obtenida para determinar la masa óptima de **PAMGH** con el colorante **AM57** a 20 ppm, pH óptimo y a temperatura ambiente.

MASA	Abs Bco	Cc Bco	abs eq	Ceq	% ADS	Q prom
5	0.8961	20.2232	0.8567	19.3438	4.3488	8.7946
10	0.8961	20.2232	0.8494	19.1808	5.1545	5.2121
20	0.8961	20.2232	0.8405	18.9821	6.1369	3.1027
50	0.8961	20.2232	0.8213	18.5536	8.2561	1.6696
75	0.8961	20.2232	0.8080	18.2567	9.7241	1.3110
100	0.8961	20.2232	0.8019	18.1205	10.3974	1.0513

**Tabla 26.** Data obtenida para determinar la masa óptima de **PAMGH** con el colorante **AZ99** a 20 ppm, pH óptimo y a temperatura ambiente.

MASA	Abs Bco	Cc Bco	abs eq	Ceq	% ADS	Q prom
5	0.1576	17.6154	0.0505	3.2695	81.4397	143.4592
10	0.1576	17.6154	0.0530	1.2676	92.8042	81.7391
20	0.1576	17.6154	0.0554	1.3220	92.4952	40.7335
50	0.1576	17.6154	0.0595	1.4150	91.9674	16.2004
75	0.1576	17.6154	0.0526	1.2585	92.8557	10.9046
100	0.1576	17.6154	0.0490	1.1769	93.3191	8.2193

**ANEXO 5: Data para la determinación de las isothermas de adsorción de cada adsorbente y Linearización de gráficas según modelos.**

**Tabla 27.** Datos usados para calcular los parámetros de adsorción del colorante **AM57** con **20 mg de PALG** a distintas concentraciones según los modelos de las isothermas de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin y Redlich-Peterson.

[ppm]	Abs Bco	Cc Bco	Cc Bco * Dil	Abs eq	Cc eq	Ceq	% ADS	Q prom
<b>25</b>	0.209	4.614	23.070	0.183	4.023	20.113	12.818	7.393
<b>50</b>	0.415	9.271	46.354	0.370	8.246	41.230	11.054	12.810
<b>75</b>	0.654	14.657	73.284	0.566	12.686	63.431	13.445	24.633
<b>100</b>	0.879	19.754	98.770	0.732	16.422	82.111	16.867	41.648
<b>150</b>	0.627	14.047	140.474	0.493	11.025	110.248	21.517	75.564
<b>200</b>	0.867	19.483	194.831	0.590	13.228	132.280	32.105	156.377
<b>300</b>	0.653	14.652	293.047	0.419	9.368	187.359	36.065	264.221
<b>400</b>	0.694	15.146	378.659	0.358	7.705	192.627	49.129	465.078
<b>500</b>	0.883	19.339	483.481	0.436	9.424	235.588	51.273	619.734

[ppm]	Ce/Qe	log Ce	log Qe	Lnqe	$(RT \cdot \ln(1+(1/Ce)))^2$	Ln(Ce)	Ce <sup>β</sup>
<b>25</b>	2.721	1.303	0.869	2.001	13971.688	3.001	4.485
<b>50</b>	3.219	1.615	1.108	2.550	3407.963	3.719	6.421
<b>75</b>	2.575	1.802	1.392	3.204	1451.938	4.150	7.964
<b>100</b>	1.972	1.914	1.620	3.729	869.549	4.408	9.061
<b>150</b>	1.459	2.042	1.878	4.325	483.824	4.703	10.500
<b>200</b>	0.846	2.121	2.194	5.052	336.585	4.885	11.501
<b>300</b>	0.709	2.273	2.422	5.577	168.149	5.233	13.688
<b>400</b>	0.414	2.285	2.668	6.142	159.100	5.261	13.879
<b>500</b>	0.380	2.372	2.792	6.429	106.466	5.462	15.349

**Tabla 28.** Datos usados para calcular los parámetros de adsorción del colorante **AM57** con **50 mg de PALG** a distintas concentraciones según los modelos de las isothermas de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin y Redlich-Peterson.

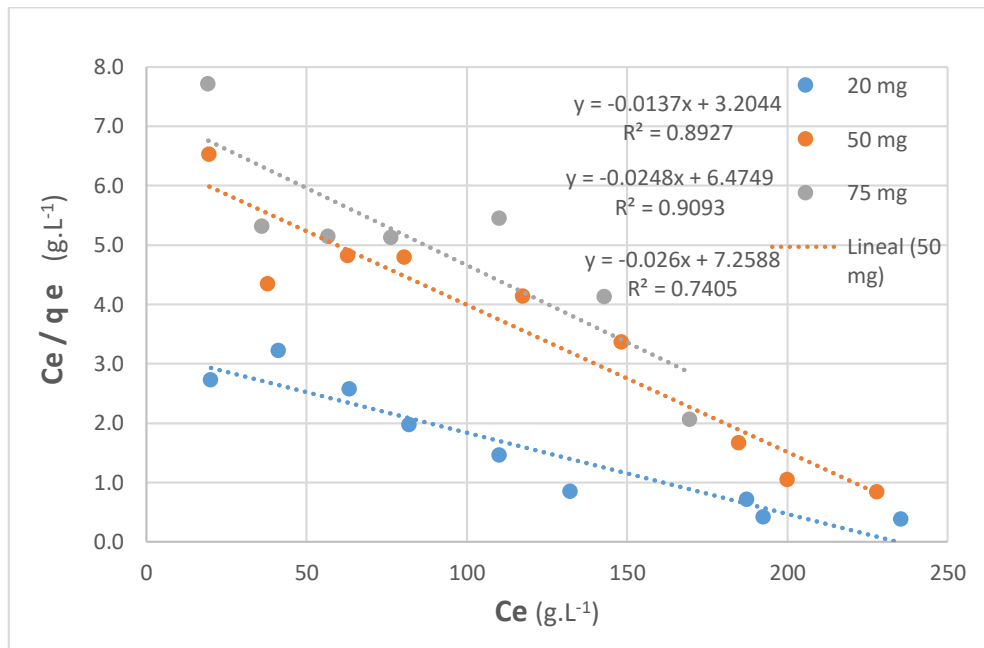
[ppm]	Abs Bco	Cc Bco	Cc Bco * Dil	Abs eq	Cc eq	Ceq	% ADS	Q prom
25	0.204	22.739	0.181	0.174	0.177	19.716	13.293	3.023
50	0.415	46.727	0.340	0.336	0.338	37.983	18.714	8.744
75	0.672	75.955	0.561	0.553	0.557	62.892	17.198	13.063
100	0.861	97.386	0.708	0.718	0.713	80.580	17.258	16.807
150	0.646	145.955	0.516	0.526	0.521	117.545	19.464	28.409
200	0.850	192.386	0.666	0.646	0.656	148.239	22.947	44.148
300	0.655	296.227	0.415	0.406	0.410	184.841	37.602	111.386
400	0.694	392.159	0.356	0.355	0.356	200.028	48.993	192.131
500	0.883	499.602	0.413	0.398	0.405	228.097	54.344	271.506

[ppm]	log Ce	log Qe	Ce/Qe	Ln (Ce)	$\epsilon^2$	Lnqe	Qe/Ce	Ce <sup>β</sup>
25	1.295	0.480	6.523	2.981	14525.995	1.106	17.058	1.739
50	1.580	0.942	4.344	3.637	4007.443	2.168	25.875	2.957
75	1.799	1.116	4.815	4.141	1476.739	2.570	23.445	3.614
100	1.906	1.225	4.794	4.389	902.700	2.822	23.579	4.100
150	2.070	1.453	4.138	4.767	425.855	3.347	54.538	5.330
200	2.171	1.645	3.358	4.999	268.232	3.788	67.303	6.644
300	2.267	2.047	1.659	5.219	172.749	4.713	271.442	10.554
400	2.301	2.284	1.041	5.298	147.572	5.258	540.072	13.861
500	2.358	2.434	0.840	5.430	113.558	5.604	670.136	16.477

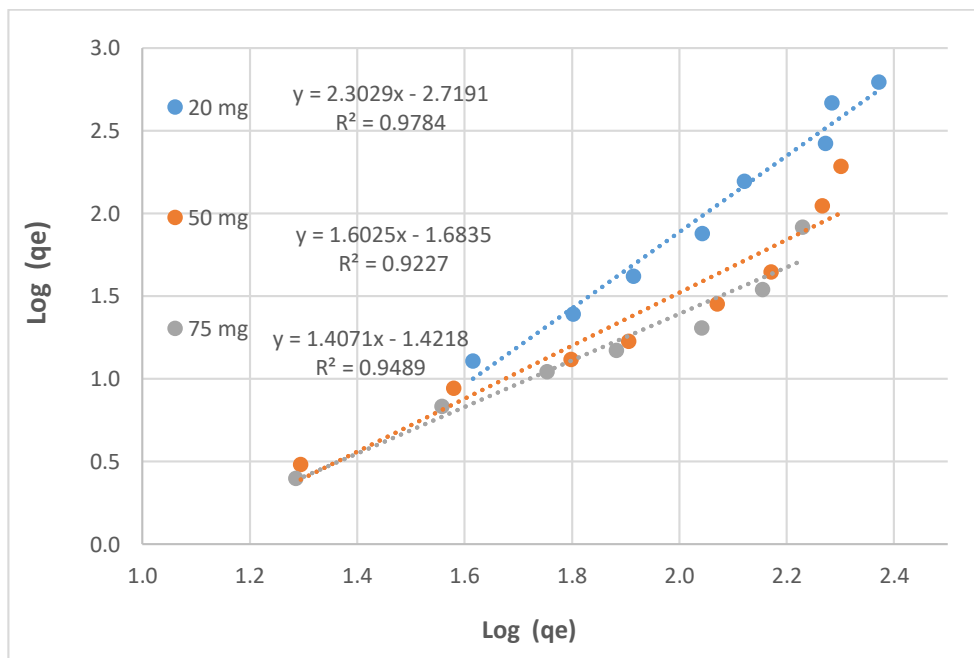
**Tabla 29.** Datos usados para calcular los parámetros de adsorción del colorante **AM57** con **75 mg de PALG** a distintas concentraciones según los modelos de las isothermas de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin y Redlich-Peterson.

[ppm]	Abs Bco	Cc Bco	Cc Bco * Dil	Abs eq	Cc eq	Ceq	% ADS	Q prom
25	0.209	4.614	23.070	0.175	3.862	19.312	16.292	2.506
50	0.415	9.271	46.354	0.325	7.228	36.140	22.036	6.810
75	0.654	14.657	73.284	0.507	11.348	56.738	22.578	11.031
100	0.879	19.754	98.770	0.681	15.282	76.411	22.637	14.906
150	0.627	14.047	140.474	0.492	11.014	110.135	21.597	20.226
200	0.867	19.483	194.831	0.637	14.291	142.912	26.648	34.612
300	0.653	14.652	293.047	0.380	8.481	169.616	42.120	82.287

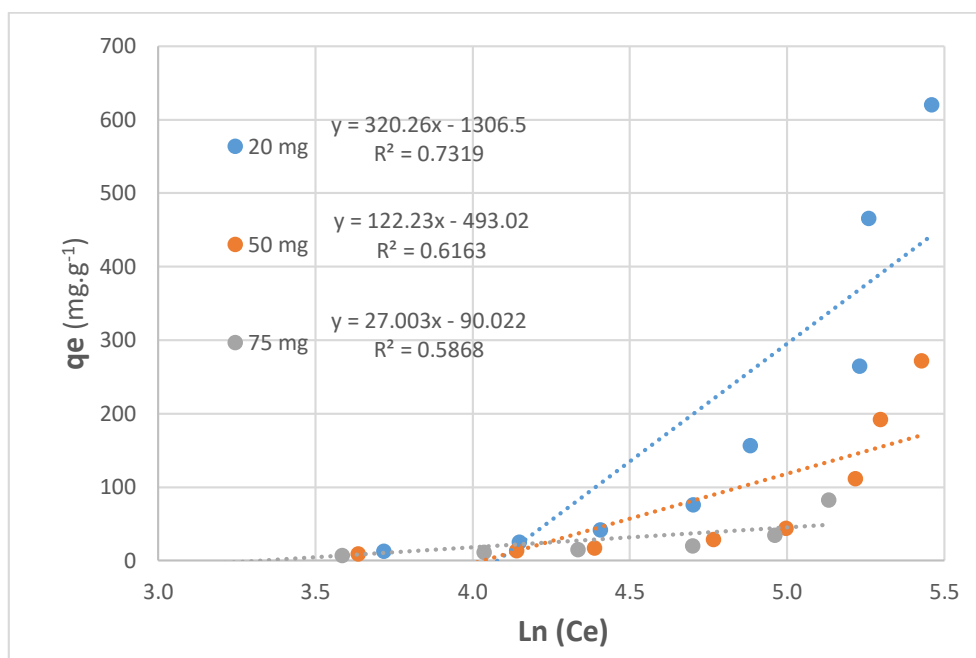
[ppm]	log Ce	log Qe	Ce/Qe	$\epsilon^2$	Lnqe	Ln Ce	Ce $^\beta$
25	1.286	0.399	7.707	15125.317	0.919	2.961	4.394
50	1.558	0.833	5.307	4420.784	1.918	3.587	6.012
75	1.754	1.043	5.144	1811.366	2.401	4.038	7.532
100	1.883	1.173	5.126	1003.211	2.702	4.336	8.741
150	2.042	1.306	5.445	484.811	3.007	4.702	10.495
200	2.155	1.539	4.129	288.528	3.544	4.962	11.955
300	2.229	1.915	2.061	205.053	4.410	5.134	13.024



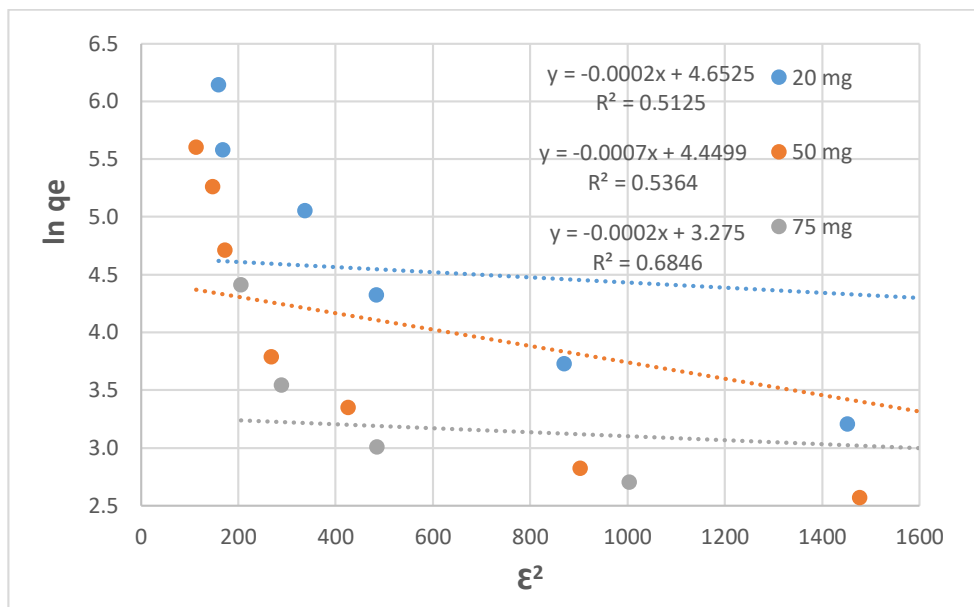
**Figura 62.** Linearización de Langmuir para las isothermas de adsorción del AM57 con PALG a 20, 50 y 75 mg a pH = 5,5 y T = 20 °C.



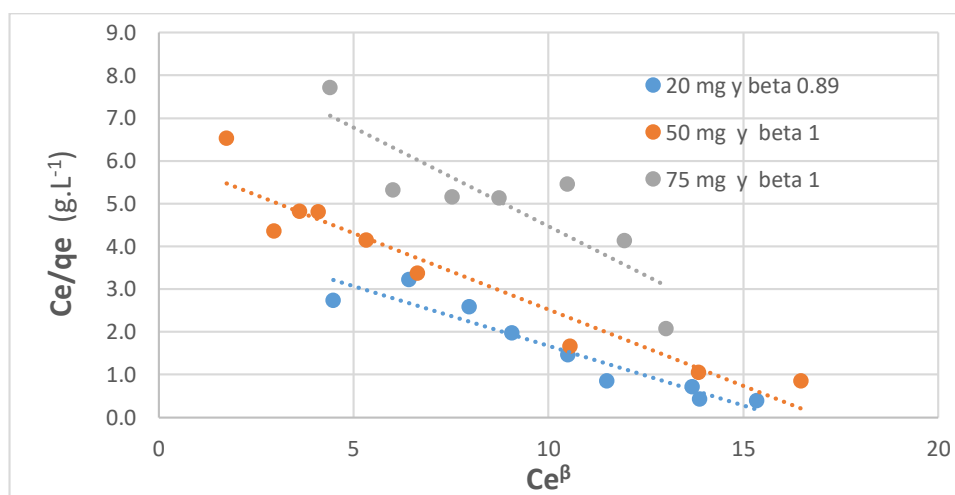
**Figura 60.** Linearización de Freundlich para las isothermas de adsorción del AM57 con PALG a 20, 50 y 75 mg a pH = 5,5 y T = 20 °C



**Figura 61.** Linearización de Temkin para las isothermas de adsorción del AM57 con PALG a 20, 50 y 75 mg a pH = 5,5 y T = 20 °C.



**Figura 62.** Linearización de Dubinin-Radushkevich para las isothermas de adsorción del AM57 con PALG a 20, 50 y 75 mg a pH = 5,5 y T = 20 °C.



**Figura 63.** Linearización de Redlich-Peterson para las isothermas de adsorción del AM57 con PALG a 20, 50 y 75 mg a pH = 5,5 y T = 20 °C.

**Tabla 30.** Datos usados para calcular los parámetros de adsorción del **AZ99** con **10 mg de PALG** a distintas concentraciones según los modelos de las isothermas de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin y Redlich-Peterson.

[ppm]	blanco	Cc blanco	PN A	PN B	PROM A y B	Prom Ce	% ADS	Q prom
10	0.156	9.802	0.049	0.051	0.050	4.902	49.994	24.503
20	0.331	20.617	0.074	0.074	0.074	6.362	69.143	71.277
50	0.819	50.704	0.136	0.130	0.133	9.982	80.314	203.611
100	0.170	106.852	0.019	0.020	0.019	30.215	71.723	383.186
150	0.254	158.210	0.029	0.028	0.029	35.920	77.296	611.448
200	0.333	207.284	0.039	0.039	0.039	42.270	79.608	825.070
250	0.414	257.531	0.064	0.062	0.063	57.086	77.833	1002.225
300	0.496	307.963	0.137	0.137	0.137	102.209	66.811	1028.772

[ppm]	Ce/Qe	log Ce	log Qe	Lnqe	(RT*Ln(1+(1/Ce)))^2	Ln(Ce)
10	0.200	0.690	1.389	3.199	83.962	1.590
20	0.089	0.804	1.853	4.267	51.918	1.850
50	0.049	0.999	2.309	5.316	22.207	2.301
100	0.079	1.480	2.583	5.949	2.583	3.408
150	0.059	1.555	2.786	6.416	1.837	3.581
200	0.051	1.626	2.916	6.715	1.332	3.744
250	0.057	1.757	3.001	6.910	0.735	4.045
300	0.099	2.009	3.012	6.936	0.231	4.627

**Tabla 31.** Datos usados para calcular los parámetros de adsorción del **AZ99** con **20 mg de PALG** a distintas concentraciones según los modelos de las isothermas de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin y Redlich-Peterson.

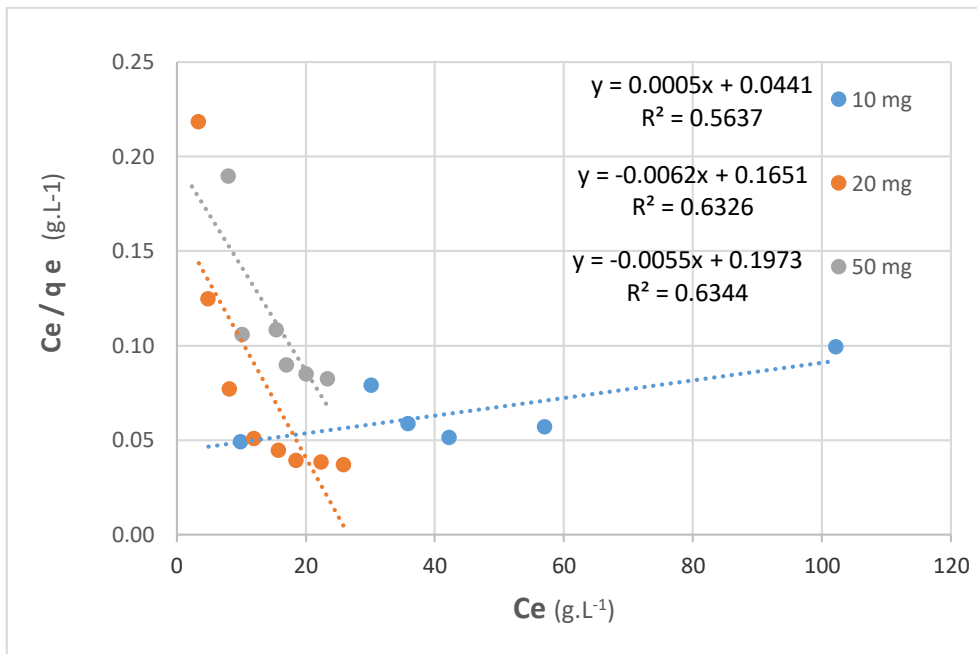
[ppm]	blanco	Cc blanco	PN A	PN B	PROM A y B	Prom Ce	% ADS	Q prom
<b>10</b>	0.156	9.802	0.057	0.053	0.055	3.463	64.670	15.848
<b>20</b>	0.331	20.617	0.080	0.077	0.078	4.899	76.239	39.296
<b>50</b>	0.819	50.704	0.132	0.132	0.132	8.193	83.841	106.276
<b>100</b>	0.170	106.852	0.355	0.034	0.195	12.031	88.741	237.053
<b>150</b>	0.254	158.210	0.051	0.049	0.050	15.844	89.986	355.916
<b>200</b>	0.333	207.284	0.029	0.029	0.029	18.528	91.062	471.891
<b>250</b>	0.414	257.531	0.036	0.034	0.035	22.454	91.281	587.692
<b>300</b>	0.496	307.963	0.041	0.040	0.041	25.920	91.583	705.107

[ppm]	Ce/Qe	log Ce	log Qe	Lnqe	$(RT*\ln(1+(1/Ce)))^2$	Ln(Ce)
10	0.219	0.539	1.200	2.763	156.757	1.242
20	0.125	0.690	1.594	3.671	84.058	1.589
50	0.077	0.913	2.026	4.666	32.305	2.103
100	0.051	1.080	2.375	5.468	15.531	2.487
150	0.045	1.200	2.551	5.875	9.125	2.763
200	0.039	1.268	2.674	6.157	6.731	2.919
250	0.038	1.351	2.769	6.376	4.625	3.111
300	0.037	1.414	2.848	6.558	3.491	3.255

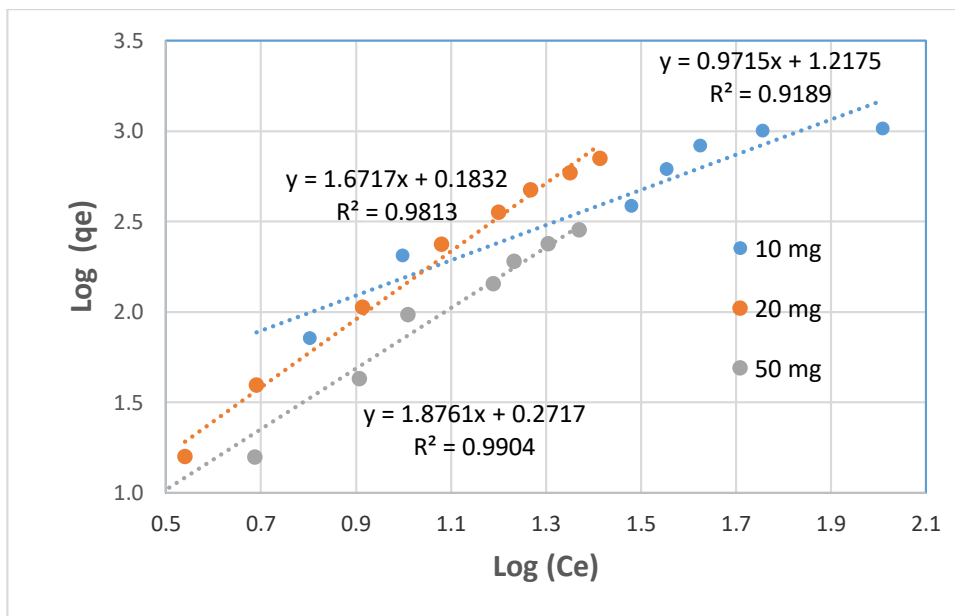
**Tabla 32.** Datos usados para calcular los parámetros de adsorción del **AZ99** con **50 mg de PALG** a distintas concentraciones según los modelos de las isotermas de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin y Redlich-Peterson.

[ppm]	blanco	Cc blanco	PN A	PN B	PROM A y B	Prom Ce	% ADS	Q prom
10	0.156	9.802	0.037	0.035	0.036	2.319	76.343	7.483
20	0.331	20.617	0.078	0.078	0.078	4.859	76.433	15.758
50	0.819	50.704	0.133	0.127	0.130	8.086	84.053	42.618
100	0.170	106.852	0.031	0.033	0.032	10.230	90.426	96.622
150	0.254	158.210	0.047	0.050	0.049	15.475	90.218	142.734
200	0.333	207.284	0.028	0.025	0.026	17.086	91.757	190.198
250	0.414	257.531	0.031	0.031	0.031	20.153	92.174	237.377
300	0.496	307.963	0.037	0.036	0.037	23.436	92.390	284.527

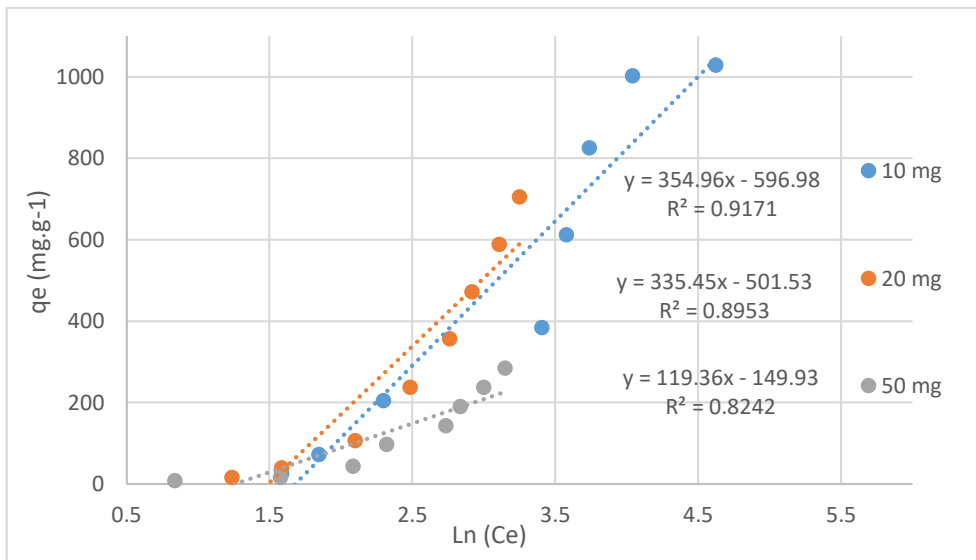
[ppm]	Ce/Qe	log Ce	log Qe	Lnqe	$(RT*\ln(1+(1/Ce)))^2$	Ln(Ce)
10	0.310	0.365	0.874	2.013	313.124	0.841
20	0.308	0.687	1.198	2.757	85.321	1.581
50	0.190	0.908	1.630	3.752	33.120	2.090
100	0.106	1.010	1.985	4.571	21.189	2.325
150	0.108	1.190	2.155	4.961	9.551	2.739
200	0.090	1.233	2.279	5.248	7.881	2.838
250	0.085	1.304	2.375	5.470	5.713	3.003
300	0.082	1.370	2.454	5.651	4.253	3.154



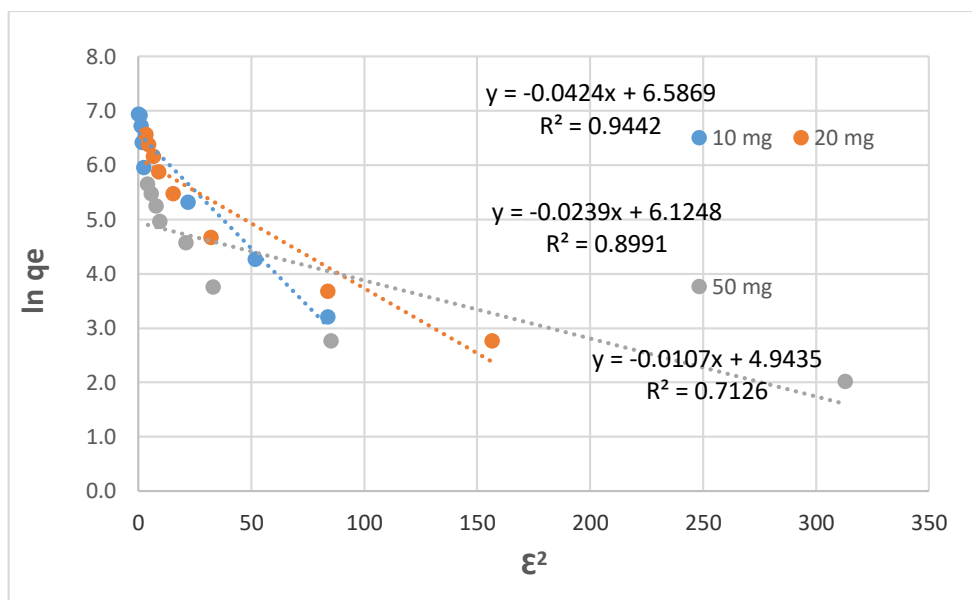
**Figura 64.** Linearización de Langmuir para las isothermas de adsorción del AZ99 con PALG a 10, 20 y 50 mg a pH = 5 y T = 20 °C.



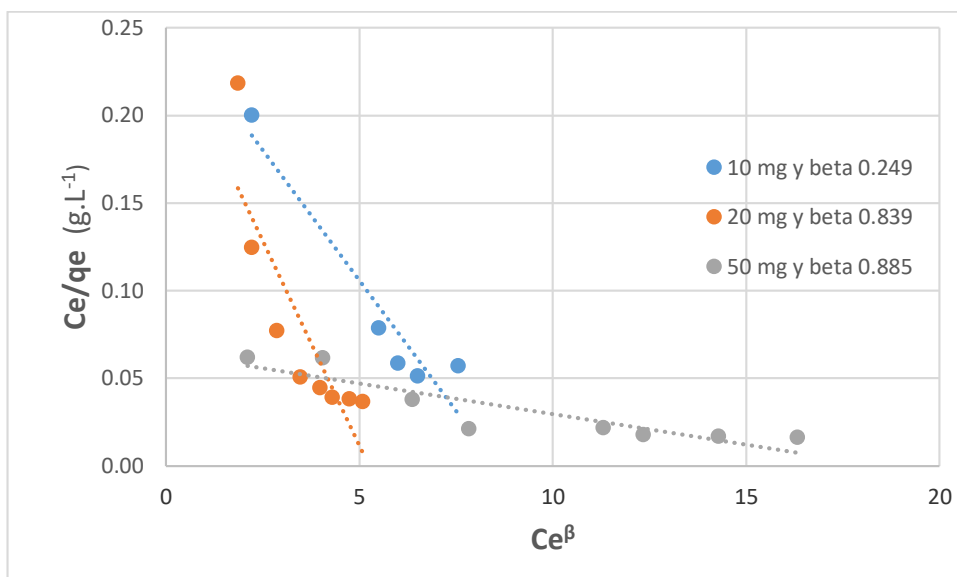
**Figura 65.** Linearización de Freundlich para las isothermas de adsorción del AZ99 con PALG a 10, 20 y 50 mg a pH = 5 y T = 20 °C.



**Figura 66.** Linearización de Temkin para las isothermas de adsorción del AZ99 con PALG a 10, 20 y 50 mg a pH =5 y T = 20 °C.



**Figura 67.** Linearización de Dubinin-Radushkevich para las isothermas de adsorción del AZ99 con PALG a 10, 20 y 50 mg a pH = 5 y T = 20 °C.



**Figura 68.** Linearización de Redlich-Peterson para las isoterms de adsorción del AZ99 con PALG a 10, 20 y 50 mg a pH = 5 y T = 20 °C.

**Tabla 33.** Datos usados para calcular los parámetros de adsorción del **AZ99** con **10 mg de PAMGH** a distintas concentraciones según modelos de las isoterms de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin y Redlich-Peterson.

[ppm]	blanco	Cc blanco	PN A	PN B	PROM A y B	Prom Ce	% ADS	Q prom
20	0.289	17.311	0.098	0.092	0.095	5.460	68.457	59.253
50	0.823	49.860	0.166	0.169	0.167	9.869	80.207	199.954
100	0.310	92.866	0.058	0.059	0.059	16.174	82.584	383.460
150	0.493	148.750	0.100	0.099	0.099	28.521	80.826	601.143
200	0.343	205.793	0.067	0.074	0.070	39.573	80.770	831.098
250	0.419	252.195	0.117	0.112	0.114	66.372	73.682	929.116
300	0.509	307.012	0.147	0.168	0.157	92.622	69.831	1071.951
500	0.842	509.939	0.351	0.380	0.366	219.726	56.911	1451.067

[ppm]	Ce/Qe	log Ce	log Qe	Lnqe	$\xi^2$	Ln(Ce)
20	0.092	0.737	1.773	4.082	68.893	1.698
50	0.049	0.994	2.301	5.298	22.693	2.289
100	0.042	1.209	2.584	5.949	8.767	2.783
150	0.047	1.455	2.779	6.399	2.893	3.351
200	0.048	1.597	2.920	6.723	1.517	3.678
250	0.071	1.822	2.968	6.834	0.545	4.195
300	0.086	1.967	3.030	6.977	0.281	4.529
500	0.151	2.342	3.162	7.280	0.050	5.392

**Tabla 34.** Datos usados para calcular los parámetros de adsorción del **AZ99** con **20 mg de PAMGH** a distintas concentraciones según los modelos de las isothermas de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin y Redlich-Peterson.

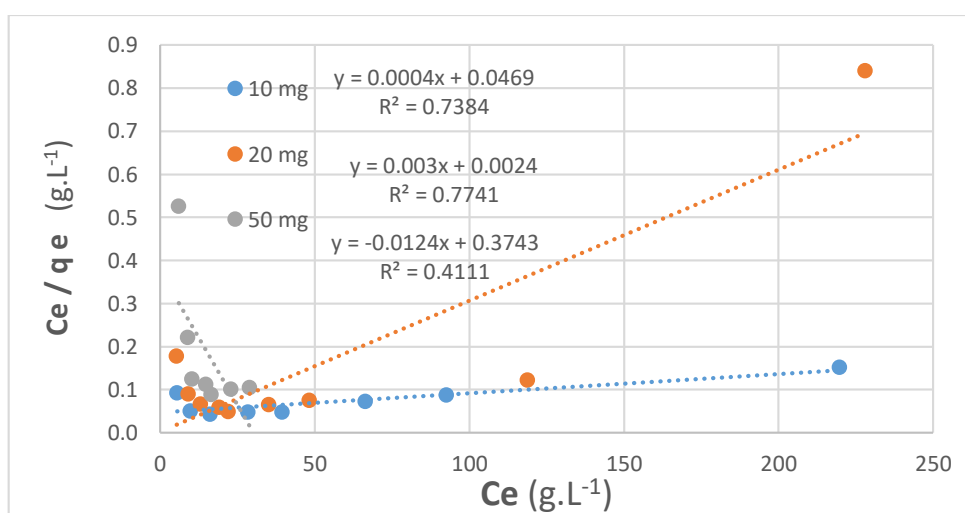
[ppm]	blanco	Cc blanco	PN A	PN B	PROM A y B	Prom Ce	% ADS	Q prom
<b>20</b>	0.289	17.31	0.0942	0.0912	0.0927	5.32	69.2850	29.985
<b>50</b>	0.823	49.86	0.1531	0.1548	0.1540	9.05	81.8454	102.020
<b>100</b>	0.310	92.87	0.0480	0.0486	0.0483	13.05	85.9488	199.543
<b>150</b>	0.493	148.75	0.0690	0.0670	0.0680	19.05	87.1900	324.238
<b>200</b>	0.343	205.79	0.0394	0.0438	0.0416	22.01	89.3037	459.451
<b>250</b>	0.419	252.20	0.0612	0.0651	0.0632	35.15	86.0614	542.607
<b>300</b>	0.509	307.01	0.0867	0.0828	0.0848	48.32	84.2602	646.723
<b>500</b>	0.842	509.94	0.1852	0.2156	0.2004	118.84	76.6950	977.744

[ppm]	log Ce	log Qe	Ce/Qe	Ln(Ce)	$\epsilon^2$	Lnqe
<b>20</b>	0.73	1.48	0.18	1.671	72.346	3.401
<b>50</b>	0.96	2.01	0.09	2.203	26.748	4.625
<b>100</b>	1.12	2.30	0.07	2.569	13.282	5.296
<b>150</b>	1.28	2.51	0.06	2.947	6.373	5.781
<b>200</b>	1.34	2.66	0.05	3.092	4.808	6.130
<b>250</b>	1.55	2.73	0.06	3.560	1.917	6.296
<b>300</b>	1.68	2.81	0.07	3.878	1.022	6.472
<b>500</b>	2.07	2.99	0.12	4.778	0.171	6.885

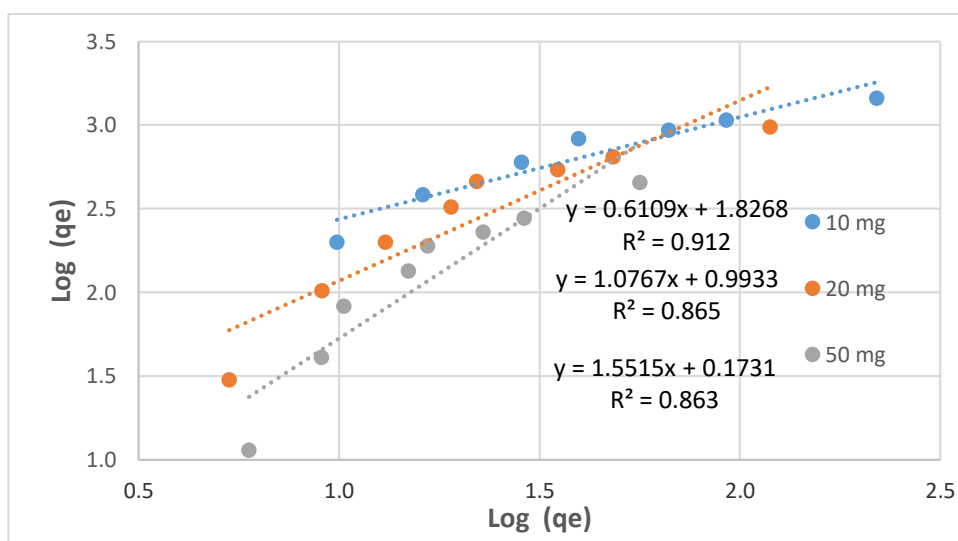
**Tabla 35.** Datos usados para calcular los parámetros de adsorción del **AZ99** con **50 mg de PAMGH** a distintas concentraciones según los modelos de las isothermas de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin y Redlich-Peterson.

[ppm]	blanco	Cc blanco	PN A	PN B	PROM A y B	Prom Ce	% ADS	Q prom
<b>20</b>	0.289	17.31	0.0952	0.1112	0.1032	5.96	65.5865	11.354
<b>50</b>	0.823	49.86	0.1552	0.1519	0.1536	9.03	81.8943	40.832
<b>100</b>	0.310	92.87	0.0375	0.0409	0.0392	10.27	88.9363	82.591
<b>150</b>	0.493	148.75	0.0529	0.0558	0.0544	14.89	89.9877	133.857
<b>200</b>	0.343	205.79	0.0350	0.0305	0.0328	16.62	91.9259	189.177
<b>250</b>	0.419	252.20	0.0422	0.0439	0.0431	22.90	90.9212	229.299
<b>300</b>	0.509	307.01	0.0485	0.0576	0.0531	28.99	90.5561	278.018
<b>500</b>	0.842	509.94	0.1022	0.0935	0.0979	56.31	88.9573	453.628

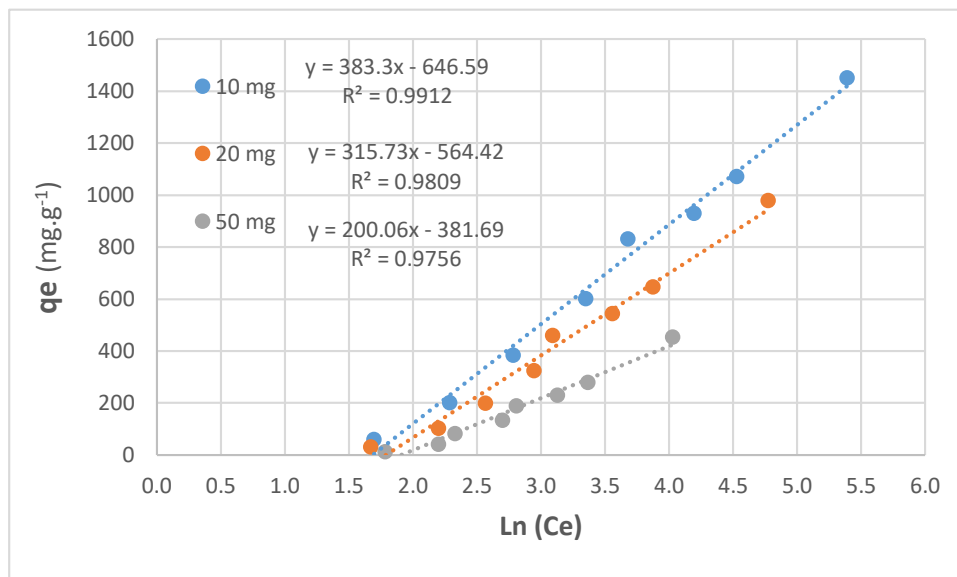
[ppm]	log Ce	log Qe	Ce/Qe	Ln(Ce)	$\epsilon^2$	Lnqe
20	0.78	1.06	0.52	1.785	58.656	2.430
50	0.96	1.61	0.22	2.200	26.886	3.709
100	1.01	1.92	0.12	2.330	21.014	4.414
150	1.17	2.13	0.11	2.701	10.288	4.897
200	1.22	2.28	0.09	2.810	8.320	5.243
250	1.36	2.36	0.10	3.131	4.452	5.435
300	1.46	2.44	0.10	3.367	2.801	5.628
500	1.75	2.66	0.12	4.031	0.755	6.117



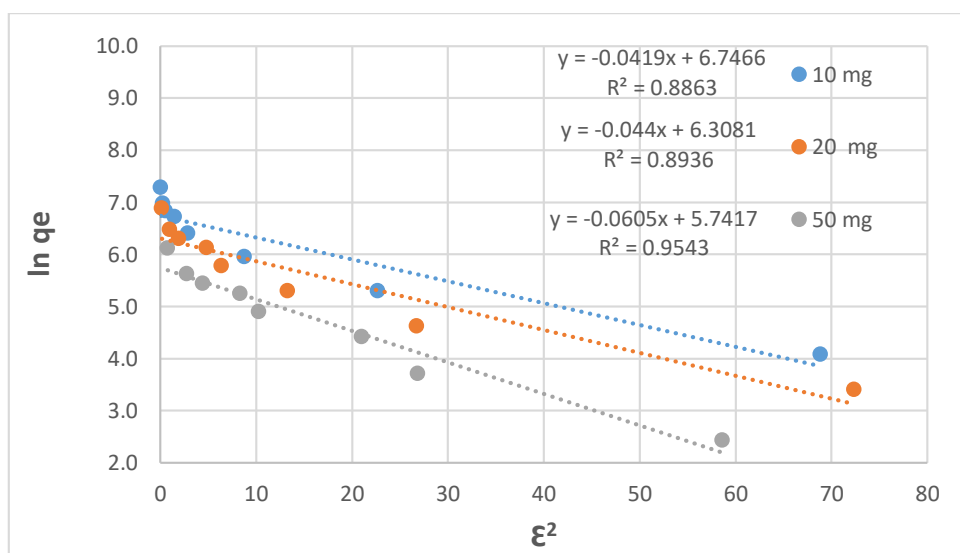
**Figura 69.** Linearización de Langmuir para las isothermas de adsorción del AZ99 con PAMGH a 10, 20 y 50 mg a pH = 5 y T = 20 °C.



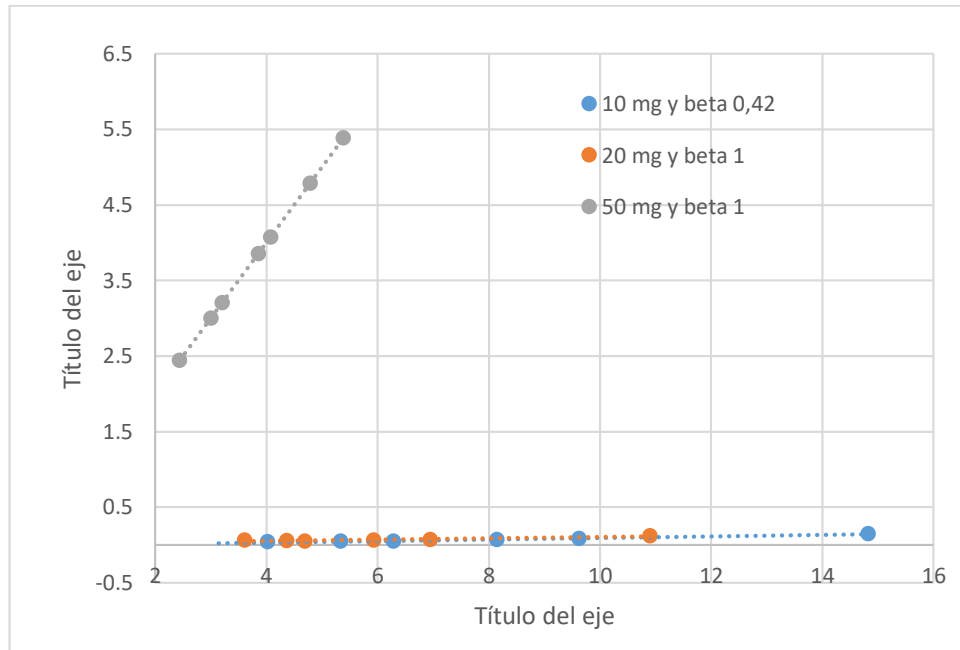
**Figura 70.** Linearización de Freundlich para las isothermas de adsorción del AZ99 con PAMGH a 10, 20 y 50 mg a pH = 5 y T = 20 °C.



**Figura 71.** Linearización de Temkin para las isothermas de adsorción del AZ99 con PAMGH a 10, 20 y 50 mg a pH = 5 y T = 20 °C.



**Figura 72.** Linearización de Dubinin-Radushkevich para las isothermas de adsorción del AZ99 con PAMGH a 10, 20 y 50 mg a pH = 5 y T = 20 °C.



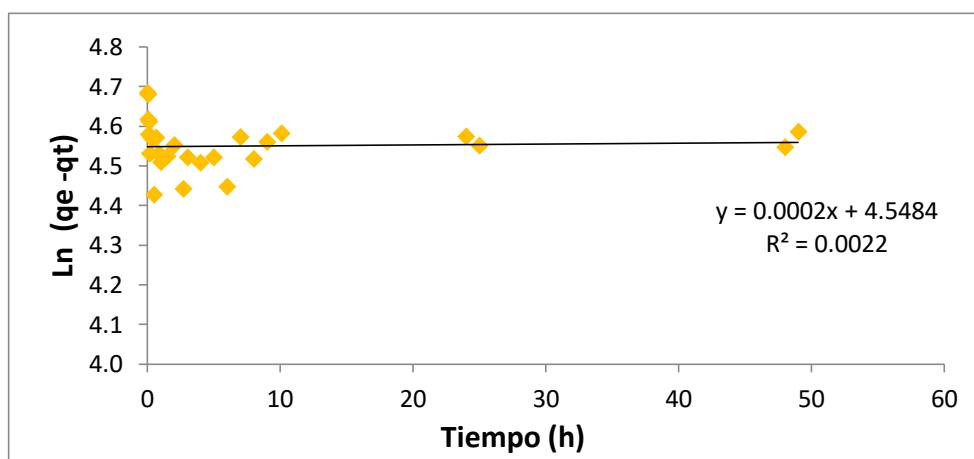
**Figura 73.** Linearización de Redlich-Peterson para las isothermas de adsorción del AZ99 con PAMGH a 10, 20 y 50 mg a pH = 5 y T = 20 °C.

**Anexo 6: Data para la determinación de las cinéticas de adsorción para AM 57 y AZ99 y Linearización de gráficas según modelos.**

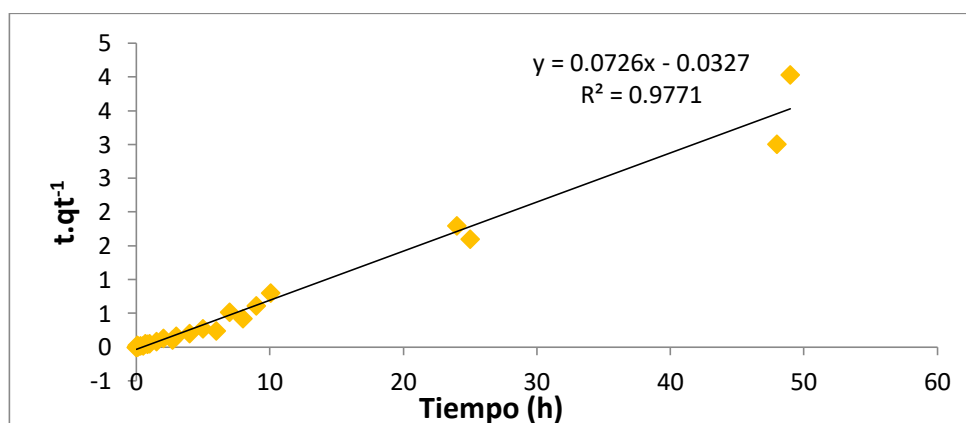
**Tabla 36.** Datos usados para calcular parámetros en las cinéticas de adsorción del colorante AM57 para PALG según los modelos: pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Weber-Morris.

min	H	abs	Ct	qt	LN qt	qe	$\ln(qe-qt)$	t/qt	Lnt	$t^{1/2}$
0.000	0.000	0.434	54.179	2.053	0.719	110.231	4.684	0.000	-----	0.000
2.000	0.033	0.414	51.369	9.078	2.206	110.231	4.617	0.004	-3.401	0.017
4.000	0.067	0.433	54.020	2.450	0.896	110.231	4.680	0.027	-2.708	0.033
6.000	0.100	0.404	49.856	12.860	2.554	110.231	4.579	0.008	-2.303	0.050
8.000	0.133	0.413	51.138	9.654	2.267	110.231	4.611	0.014	-2.015	0.067
10.000	0.167	0.391	47.997	17.507	2.863	110.231	4.530	0.010	-1.792	0.083
20.000	0.333	0.401	49.424	13.941	2.635	110.231	4.567	0.024	-1.099	0.167
30.000	0.500	0.365	44.352	26.621	3.282	110.231	4.426	0.019	-0.693	0.250
40.000	0.667	0.402	49.568	13.581	2.609	110.231	4.571	0.049	-0.405	0.333
50.000	0.833	0.391	48.040	17.399	2.856	110.231	4.531	0.048	-0.182	0.417
60.000	1.000	0.385	47.219	19.452	2.968	110.231	4.508	0.051	0.000	0.500
90.000	1.500	0.389	47.752	18.120	2.897	110.231	4.523	0.083	0.405	0.750
122.000	2.033	0.397	48.847	15.382	2.733	110.231	4.552	0.132	0.710	1.017

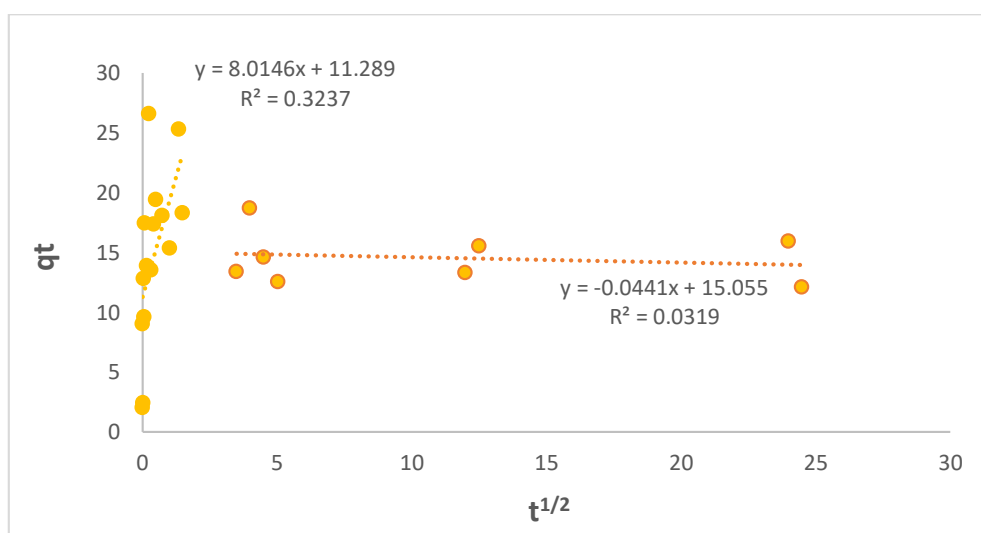
163.000	2.717	0.369	44.870	25.324	3.232	110.231	4.442	0.107	0.999	1.358
180.000	3.000	0.388	47.666	18.336	2.909	110.231	4.521	0.164	1.099	1.500
240.000	4.000	0.385	47.190	19.524	2.972	110.231	4.508	0.205	1.386	2.000
300.000	5.000	0.389	47.680	18.300	2.907	110.231	4.521	0.273	1.609	2.500
360.000	6.000	0.370	45.072	24.820	3.212	110.231	4.447	0.242	1.792	3.000
420.000	7.000	0.402	49.625	13.437	2.598	110.231	4.573	0.521	1.946	3.500
480.000	8.000	0.387	47.507	18.732	2.930	110.231	4.516	0.427	2.079	4.000
540.000	9.000	0.399	49.150	14.625	2.683	110.231	4.560	0.615	2.197	4.500
605.000	10.083	0.404	49.957	12.608	2.534	110.231	4.581	0.800	2.311	5.042
1440.000	24.000	0.402	49.654	13.365	2.593	110.231	4.573	1.796	3.178	12.000
1500.000	25.000	0.396	48.761	15.598	2.747	110.231	4.550	1.603	3.219	12.500
2880.000	48.000	0.395	48.617	15.958	2.770	110.231	4.546	3.008	3.871	24.000
2940.000	49.000	0.406	50.144	12.140	2.496	110.231	4.586	4.036	3.892	24.500



**Figura 74.** Linearización cinéticas de adsorción del AM57 con PALG a pH óptimo y  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , modelo pseudo primer orden.



**Figura 75.** Linearización cinéticas de adsorción del AM57 con PALG a pH óptimo y  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$  modelo pseudo segundo orden.

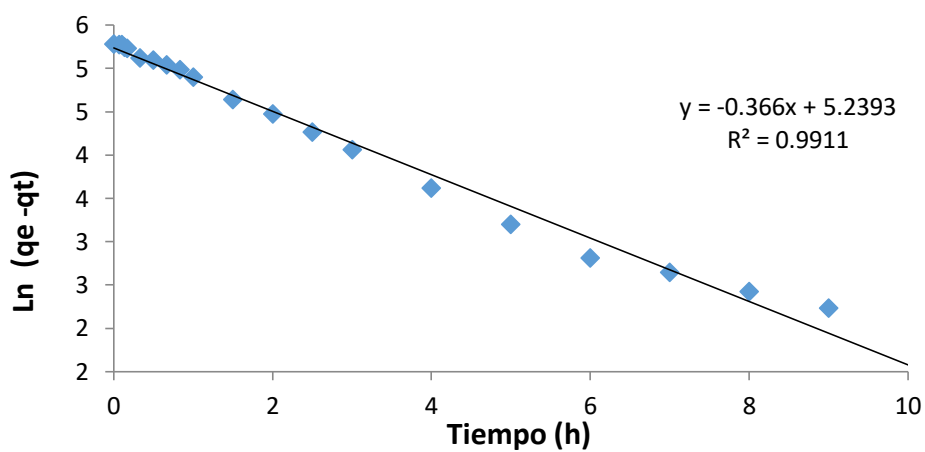


**Figura 76.** Linearización cinéticas de adsorción del AM57 con PALG a pH óptimo y  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$  modelo Weber y Morris.

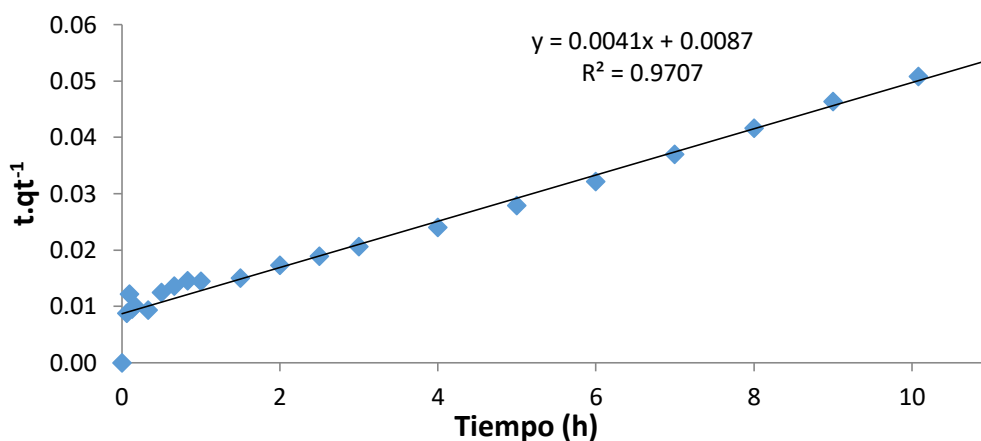
**Tabla 37.** Datos usados para calcular los parámetros de las cinéticas de adsorción del colorante AZ99 para PALG según los modelos: pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Weber-Morris.

min	H	abs	Ct	qt	LN qt	qe	$\ln(qe-qt)$	t/qt	$\ln t$	$t^{1/2}$
0.000	0.000	0.786	48.562	7.191	1.973	203.241	5.278	0.000	----	0.000
4.000	0.067	0.785	48.481	7.593	2.027	203.241	5.276	0.009	-2.708	0.033
6.000	0.100	0.783	48.358	8.210	2.105	203.241	5.273	0.012	-2.303	0.050
8.000	0.133	0.764	47.198	14.012	2.640	203.241	5.243	0.010	-2.015	0.067
10.000	0.167	0.756	46.704	16.481	2.802	203.241	5.230	0.010	-1.792	0.083
20.000	0.333	0.694	42.889	35.556	3.571	203.241	5.122	0.009	-1.099	0.167
30.000	0.500	0.680	42.012	39.938	3.687	203.241	5.096	0.013	-0.693	0.250
40.000	0.667	0.651	40.198	49.012	3.892	203.241	5.038	0.014	-0.405	0.333
50.000	0.833	0.625	38.599	57.006	4.043	203.241	4.985	0.015	-0.182	0.417
60.000	1.000	0.586	36.222	68.889	4.232	203.241	4.900	0.015	0.000	0.500
90.000	1.500	0.487	30.086	99.568	4.601	203.241	4.641	0.015	0.405	0.750
120.000	2.000	0.435	26.883	115.586	4.750	203.241	4.473	0.017	0.693	1.000

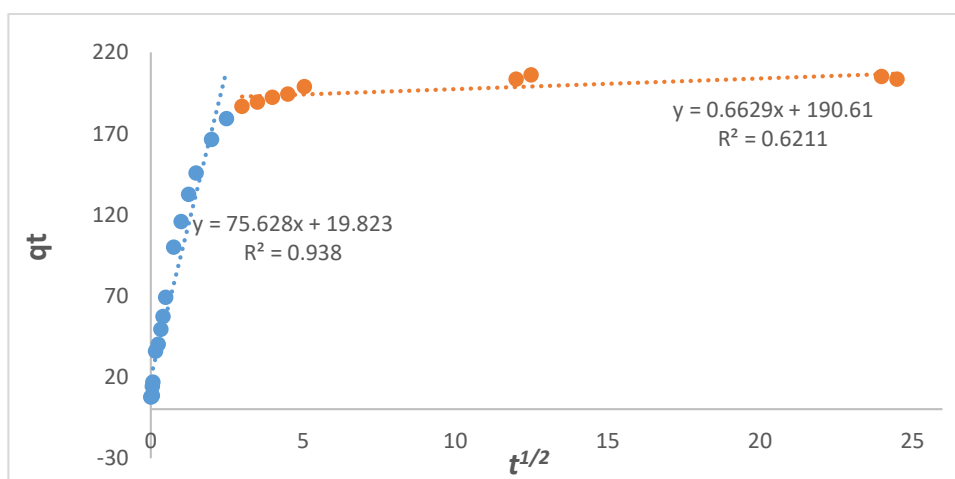
150.000	2.500	0.381	23.543	132.284	4.885	203.241	4.262	0.019	0.916	1.250
180.000	3.000	0.339	20.944	145.278	4.979	203.241	4.060	0.021	1.099	1.500
240.000	4.000	0.271	16.778	166.111	5.113	203.241	3.614	0.024	1.386	2.000
300.000	5.000	0.230	14.241	178.796	5.186	203.241	3.196	0.028	1.609	2.500
360.000	6.000	0.205	12.685	186.574	5.229	203.241	2.813	0.032	1.792	3.000
420.000	7.000	0.197	12.173	189.136	5.242	203.241	2.647	0.037	1.946	3.500
480.000	8.000	0.187	11.605	191.975	5.257	203.241	2.422	0.042	2.079	4.000
540.000	9.000	0.181	11.216	193.920	5.267	203.241	2.232	0.046	2.197	4.500
605.000	10.083	0.166	10.315	198.426	5.290	203.241	1.572	0.051	2.311	5.042



**Figura 77.** Linearización cinéticas de adsorción del AZ99 con PALG a pH óptimo y  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , modelo pseudo primer orden.



**Figura 78.** Linearización cinéticas de adsorción del AZ99 con PALG a pH óptimo y  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$  modelo pseudo segundo orden.

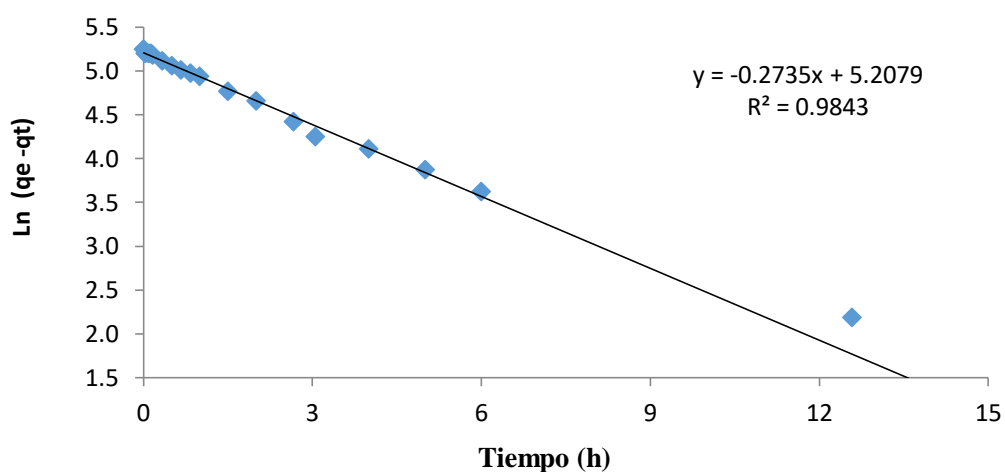


**Figura 79.** Linearización cinéticas de adsorción del AZ99 con PALG a pH óptimo y  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$  modelo Weber y Morris.

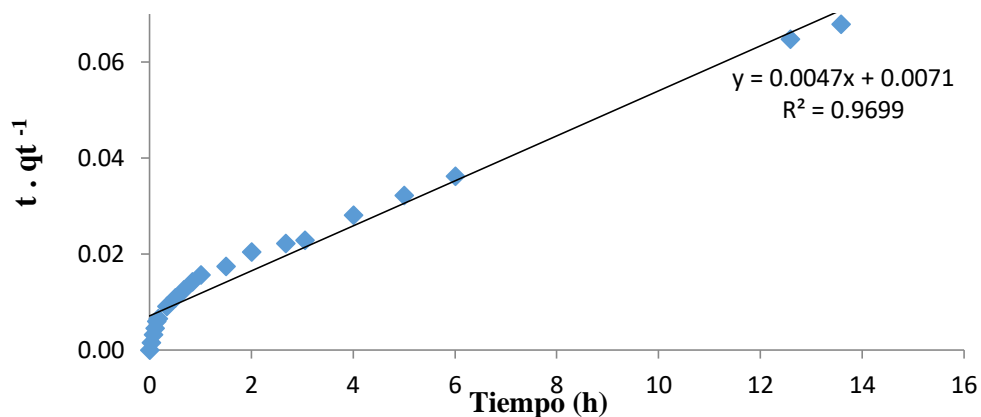
**Tabla 38.** Datos usados para calcular los parámetros de las cinéticas de adsorción del colorante AZ99 para PAMGH según los modelos: pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Weber y Morris.

min	H	abs 1	Ct	qt	LN qe	qe	$\text{Ln}(q_e - qt)$	t/qt	$t^{1/2}$
0.0000	0.0000	0.7872	47.3758	13.1212	2.5742	203.2405	5.2477	0.0000	0.0000
2.0000	0.0333	0.7576	45.5818	22.0909	3.0952	203.2405	5.1993	0.0015	0.0167
4.0000	0.0667	0.7621	45.8545	20.7273	3.0315	203.2405	5.2068	0.0032	0.0333
6.0000	0.1000	0.7583	45.6242	21.8788	3.0855	203.2405	5.2005	0.0046	0.0500
8.0000	0.1333	0.7576	45.5818	22.0909	3.0952	203.2405	5.1993	0.0060	0.0667

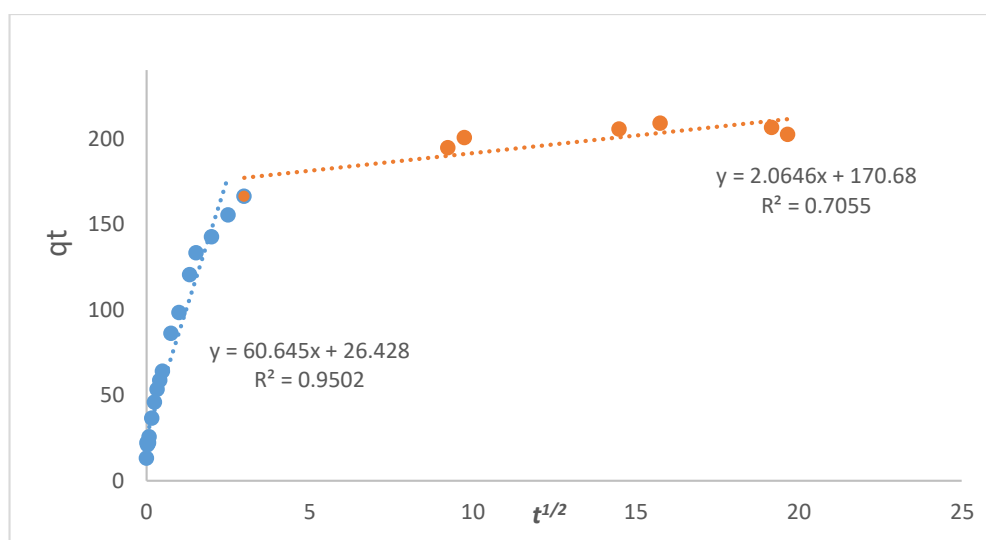
10.0000	0.1667	0.7461	44.8848	25.5758	3.2416	203.2405	5.1799	0.0065	0.0833
20.0000	0.3333	0.7100	42.6982	36.5091	3.5976	203.2405	5.1164	0.0091	0.1667
30.0000	0.5000	0.6792	40.8303	45.8485	3.8253	203.2405	5.0587	0.0109	0.2500
40.0000	0.6667	0.6549	39.3576	53.2121	3.9743	203.2405	5.0108	0.0125	0.3333
50.0000	0.8333	0.6377	38.3152	58.4242	4.0677	203.2405	4.9755	0.0143	0.4167
60.0000	1.0000	0.6200	37.2424	63.7879	4.1556	203.2405	4.9377	0.0157	0.5000
90.0000	1.5000	0.5469	32.8121	85.9394	4.4536	203.2405	4.7647	0.0175	0.7500
120.0000	2.0000	0.5069	30.3897	98.0515	4.5855	203.2405	4.6558	0.0204	1.0000
160.0000	2.6667	0.4341	25.9758	120.1212	4.7885	203.2405	4.4203	0.0222	1.3333
183.0000	3.0500	0.3916	23.4000	133.0000	4.8903	203.2405	4.2519	0.0229	1.5250
240.0000	4.0000	0.3610	21.5455	142.2727	4.9577	203.2405	4.1103	0.0281	2.0000
300.0000	5.0000	0.3182	18.9515	155.2424	5.0450	203.2405	3.8712	0.0322	2.5000
360.0000	6.0000	0.2834	16.8424	165.7879	5.1107	203.2405	3.6231	0.0362	3.0000
1110.0000	18.5000	0.1893	11.1394	194.3030	5.2694	203.2405	2.1903	0.0952	9.2500
1170.0000	19.5000	0.1698	9.9576	200.2121	5.2994	203.2405	1.1080	0.0974	9.7500



**Figura 80.** Linearización cinéticas de adsorción del AZ99 con PAMGH a pH óptimo y  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , modelo pseudo primer orden.



**Figura 81.** Linearización cinéticas de adsorción del AZ99 con PAMGH a pH óptimo y  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$  modelo pseudo segundo orden.



**Figura 82.** Linearización cinéticas de adsorción del AZ99 con PAMGH a pH óptimo y  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$  modelo Weber y Morris.

### ANEXO 7: Data para la determinación de la fuerza iónica en la adsorción de los colorantes AM57 y AZ99.

**Tabla 39.** Data obtenida para determinar el efecto salino de:  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaNO}_3$  en la adsorción del colorante AM57 con las PALG a Temperatura ambiente.

Ci sal	Nitrato de Sodio			Cloruro de Sodio			Nitrato de Calcio		
	Ci	Ce	qe	Ci	Ce	qe	Ci	Ce	qe
0	47.389	40.022	<b>18.418</b>	48.119	40.511	<b>19.021</b>	47.699	38.540	<b>22.898</b>
0.01	48.097	44.314	<b>9.458</b>	47.876	44.689	<b>7.968</b>	50.243	48.650	<b>3.982</b>
0.05	46.111	44.912	<b>2.999</b>	49.071	48.289	<b>1.955</b>	49.093	47.633	<b>3.650</b>
0.1	46.217	45.973	<b>0.608</b>	48.230	48.111	<b>0.297</b>	48.761	47.588	<b>2.931</b>
0.5	47.212	46.947	<b>0.664</b>	48.164	48.511	<b>0.000</b>	46.527	45.376	<b>2.876</b>

**Tabla 40.** Data obtenida para determinar el efecto salino de: NaNO<sub>3</sub>, NaCl, CaNO<sub>3</sub> en la adsorción del colorante AZ99 con las PALG a Temperatura ambiente.

Ci sal	Nitrato de Sodio			Cloruro de Sodio			Nitrato de Calcio		
	Ci	Ce	qe	Ci	Ce	qe	Ci	Ce	qe
0	49.276	9.239	<b>200.184</b>	49.276	9.239	<b>200.184</b>	46.994	11.693	<b>176.503</b>
0.01	48.190	16.239	<b>159.755</b>	48.442	16.294	<b>160.736</b>	46.957	40.847	<b>30.552</b>
0.05	46.380	33.233	<b>65.736</b>	47.190	31.436	<b>78.773</b>	45.706	44.074	<b>8.160</b>
0.1	45.663	42.061	<b>18.006</b>	46.595	41.233	<b>26.810</b>	44.748	43.319	<b>7.147</b>
0.5	43.534	43.196	<b>1.687</b>	44.141	42.761	<b>6.902</b>	42.380	41.883	<b>2.485</b>

**Tabla 41.** Data obtenida para determinar el efecto salino de: NaNO<sub>3</sub>, NaCl, CaNO<sub>3</sub> en la adsorción del colorante AZ99 con las PAMGH a Temperatura ambiente.

Ci sal	Nitrato de Sodio			Cloruro de Sodio			Nitrato de Calcio		
	Ci	Ce	qe	Ci	Ce	qe	Ci	Ce	qe
0	46.898	10.916	<b>179.910</b>	46.880	10.916	<b>179.789</b>	47.699	38.540	<b>179.819</b>
0.01	45.482	21.355	<b>120.633</b>	45.452	41.163	<b>125.633</b>	50.243	48.650	<b>21.446</b>
0.05	44.386	37.036	<b>36.747</b>	43.928	42.331	<b>39.518</b>	49.093	47.633	<b>7.982</b>
0.1	44.072	39.849	<b>21.114</b>	43.289	41.410	<b>19.849</b>	48.761	47.588	<b>9.398</b>
0.5	42.386	42.054	<b>1.657</b>	41.060	38.693	<b>0.030</b>	46.527	45.376	<b>11.837</b>

#### **ANEXO 8: Data para la determinación de la desorción del adsorbente AZ99.**

**Tabla 42.** Data obtenida para determinar la desorción con HCl, NaCl, NaOH en las PALG con el colorante AZ99 a Temperatura ambiente.

Desorbente	masa i ads	masa i col	Abs eq1	Abs eq 2	Abs prom	Ceq prom	masa final	% DES
HCl 0,01 M	20	0.7499	0.1145	0.1238	0.1192	6.9088	0.3454	46.07
HCl 0,10 M	20	0.7499	0.1397	0.1417	0.1407	8.1765	0.4088	54.52
NaCl 0,01 M	20	0.7499	0.1548	0.1328	0.1438	8.3588	0.4179	55.73
NaCl 0,10 M	20	0.7499	0.2106	0.1982	0.2044	11.9235	0.5962	79.50
NaOH 0,01 M	20	0.7499	0.1077	0.1024	0.1051	6.0794	0.3040	40.54
NaOH 0,10 M	20	0.7499	0.0503	0.0609	0.0556	3.1706	0.1585	21.14
H <sub>2</sub> O	20	0.7499	0.0391	0.0367	0.0379	2.1294	0.1065	14.20

**Tabla 43.** Data obtenida para determinar la desorción con HCl, NaCl, NaOH en las PALG con el colorante AZ99 a Temperatura ambiente.

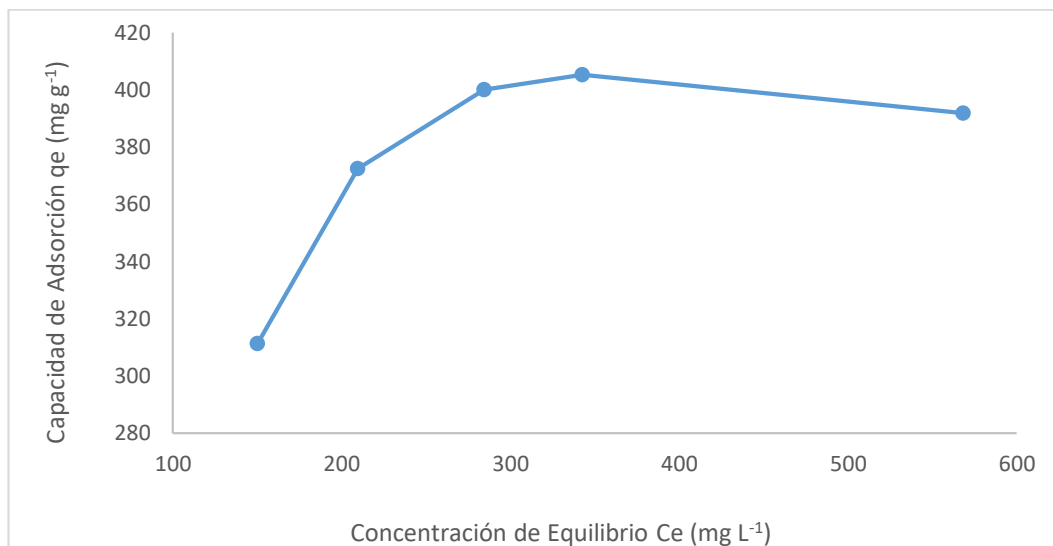
Desorbente	masa i ads	masa i col	Abs eq1	Abs eq 2	Abs prom	Ceq prom	masa final	% DES
HCl 0,01 M	20	0.7904	0.1195	0.1156	0.1176	6.8147	0.3407	43.11
HCl 0,10 M	20	0.7904	0.1060	0.1052	0.1056	6.1118	0.3056	38.66
NaCl 0,01 M	20	0.7904	0.1400	0.1361	0.1381	8.0206	0.4010	50.74
NaCl 0,10 M	20	0.7904	0.2075	0.2156	0.2116	12.3441	0.6172	78.09
NaOH 0,01 M	20	0.7904	0.1138	0.1135	0.1137	6.5853	0.3293	41.66
NaOH 0,10 M	20	0.7904	0.0646	0.0728	0.0687	3.9412	0.1971	24.93
H <sub>2</sub> O	20	0.7904	0.0438	0.0416	0.0427	2.4118	0.1206	15.26

#### **ANEXO 9: Determinación del área superficial de PALG por el método del Azul de metileno<sup>96-98</sup>.**

Para determinar el área superficial de PALG se utilizó la ecuación de Langmuir linearizada.

$$\frac{C}{q} = \frac{C}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max}}$$

Donde, q representa la capacidad de adsorción de Azul de metileno por gramo de PALG a la concentración de equilibrio (C), q<sub>max</sub> es la máxima capacidad de adsorción de Azul de metileno por gramo de adsorbente requerido para formar la monocapa. Al graficar C/q versus C se obtiene una línea recta con una pendiente a igual 1/q<sub>max</sub> y el intercepto igual a 1/ K<sub>L</sub>q<sub>max</sub>, con los cuales se obtuvo el valor de q<sub>max</sub>.



**Figura 83.** Isotherma de adsorción del Azul de metileno con PALG.

**Tabla 44.** Parámetros de la linearización de la isoterma de adsorción con Azul de metileno.

ISOTERMA DE LANGMUIR					
Masa PALG (mg)	R <sup>2</sup>	1/q <sub>max</sub>	1/q <sub>max</sub> .K <sub>L</sub>	q <sub>max</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> (L.mg <sup>-1</sup> )
50	0,98859	0,0024	0,07454	<b>422,782</b>	<b>0,032</b>

De este ensayo se determinó que la mejor correlación obtenida con los datos experimentales es con el modelo de Langmuir.

Ecuación para la determinación del área específica de PALG por el método del Azul de metileno (Gregg and Sing, 1982):

$$S_{MB} = \frac{N_g \times a_{MB} \times N \times 10^{-20}}{M}$$

Donde:

$S_{MB}$ : área específica ( $10^{-3} \text{km}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ )

$N_g$ : capacidad de adsorción ( $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

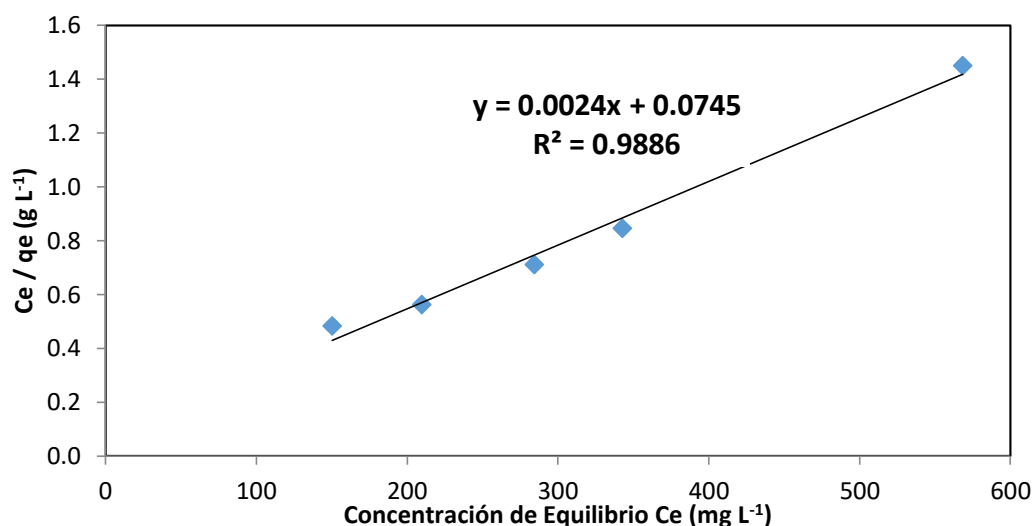
$a_{MB}$ : área superficial de una molécula de Azul de metileno ( $197,2 \text{ \AA}^2$ )

$N$ : número de Avogadro ( $6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

$M$ : masa molar del Azul de metileno ( $373,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Reemplazando en la ecuación del área específica:

$$S_{MB} = \frac{0,4227 \times 197,2 \times 6,022 \times 10^{23} \times 10^{-20}}{373,9} = 501,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$$



**Figura 84.** Linearización de Langmuir para la isoterma de adsorción del Azul de metileno con 50 mg de PALG a pH óptimo y T = 20 °C.

La adsorción es un fenómeno de superficie, como tal, el grado de adsorción es proporcional a la cantidad de sitios activos disponibles. El área superficial puede definirse como la porción de área total que está disponible para la adsorción.

En la figura 58 se determinó la isoterma de adsorción para el cálculo del área superficial de las PALG por el método del Azul de metileno (Gregg and Sing, 1982), se utilizó este método ya que no produce el deterioro de las perlas y la importancia de este parámetro radica en que las interacciones que logran la adsorción se dan en la superficie externa e interna del adsorbente en este caso las PALG, obteniéndose que la isoterma que mejor se ajustó al estudio fue la de Langmuir con un  $R^2$  igual 0,988, con lo cual se obtuvo que el área superficial fue de  $501,9 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  este valor es comparativo con áreas como las del carbón activado que son mayores de  $500, \text{m}^2\text{g}^{-1}$  siendo este uno de los mejores adsorbentes en el mercado<sup>74</sup>, otros estudios en perlas de alginato con carbón activado arrojan resultados de área superficial de  $890 \text{ m}^2\text{.g}^{-1}$ , de carbón activado con bentonita en perlas de alginato de  $185 \text{ m}^2\text{.g}^{-1}$ , así como también en zeolita de ceniza de palma de aceite / quitosano de  $82,96 \text{ m}^2\text{.g}^{-1}$ <sup>76</sup>.

### ANEXO 10: Determinación del porcentaje de humedad de PALG.

Para determinar el porcentaje de humedad de PALG, se tomaron 10 muestras con masas aproximadas a 50 mg de adsorbente y se colocaron en la estufa a 60 °C por 24 h, se tomó el peso y luego se dejó secar 2 h extra hasta peso constante.

**Tabla 45.** Masas obtenidas para la determinación del porcentaje de humedad.

	peso placa	peso PALG húmeda	placa + PALG seca	peso PALG seca
1	12.2503	0.0512	12.2541	0.0038
2	14.54	0.0530	14.5441	0.0041
3	14.3711	0.0536	14.3753	0.0042
4	14.4056	0.0536	14.4096	0.004
5	14.368	0.0509	14.3719	0.0039
6	14.4113	0.0505	14.4154	0.0041
7	13.1617	0.0522	13.1658	0.0041
8	12.7151	0.0560	12.7198	0.0047
9	14.3475	0.0532	14.3516	0.0041
10	14.7987	0.0528	14.8026	0.0039
	<b>promedio =</b>	<b>0.0527</b>		<b>0.00409</b>

$$\% \text{ HUMEDAD} = \frac{0,00409 \times 100}{0,0527} = 7,76$$

**ANEXO 11: Cuadro comparativo de valores obtenidos aplicando la ecuación de Langmuir en la adsorción de diversos colorantes y adsorbentes.**

Tabla 46: Valores obtenidos aplicando la ecuación de Langmuir en la adsorción de colorantes.

COLORANTE	ADSORBENTE	Q MAX (AC)	Q MAX (mmol g <sup>-1</sup> perlass)	Ref
Anaranjado de metilo	Carbón activado	0,86 mmol g <sup>-1</sup>	-	15
Azul de metileno	Carbón activado	0,62 mmol g <sup>-1</sup>	-	15
Anaranjado de metilo	AC-MAB	1,32 mmol g <sup>-1</sup>	2 x 10 <sup>-3</sup>	15
Azul de metileno	AC-MAB	38,9 mmol g <sup>-1</sup>	5.9 x 10 <sup>-3</sup>	15
Azul de metileno	Cáscara de Nuez	3,53 mg/g		28
Azul de metileno	Polvo de caña de azúcar	3,74 mg/g		28
Azul de metileno	Fibra de coco	15,59 mg/g		28
Orange G	Aserrín	0,4045 mg/g		57

AC-MAB: Carbón activado encapsulado en perlas de alginato.

**ANEXO 12: Fotografías.**

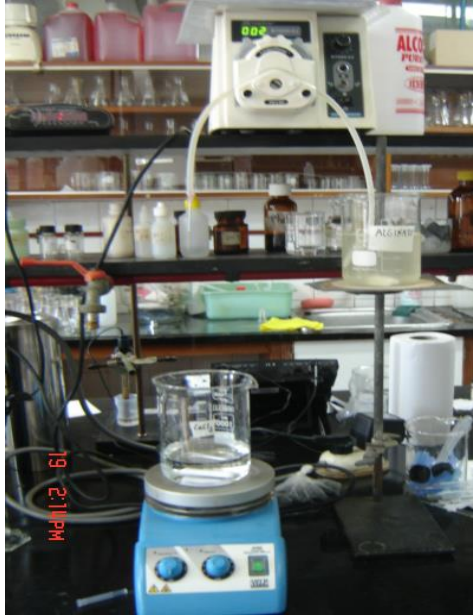


Foto N°1: Equipo utilizado para la preparación de las perlas de alginato de calcio PALG.



Foto N°2: Perlas de alginato de calcio húmedas (PALG).

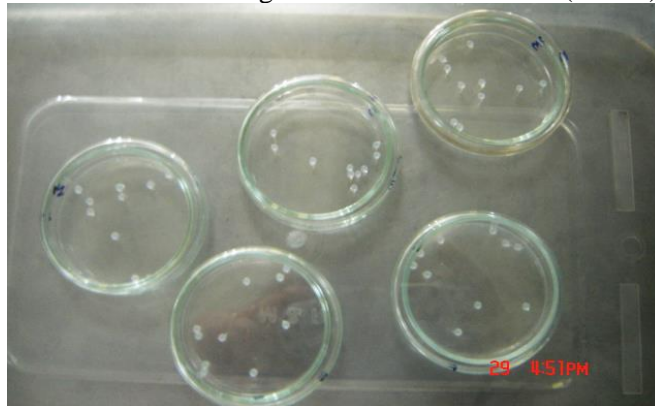


Foto N°3: Perlas de alginato de calcio secas (PALG).



Foto N°4: Perlas de alginato de calcio y maghemita (PAMGH).



Foto N°5: Titulación potenciométrica de las perlas de alginato PALG.

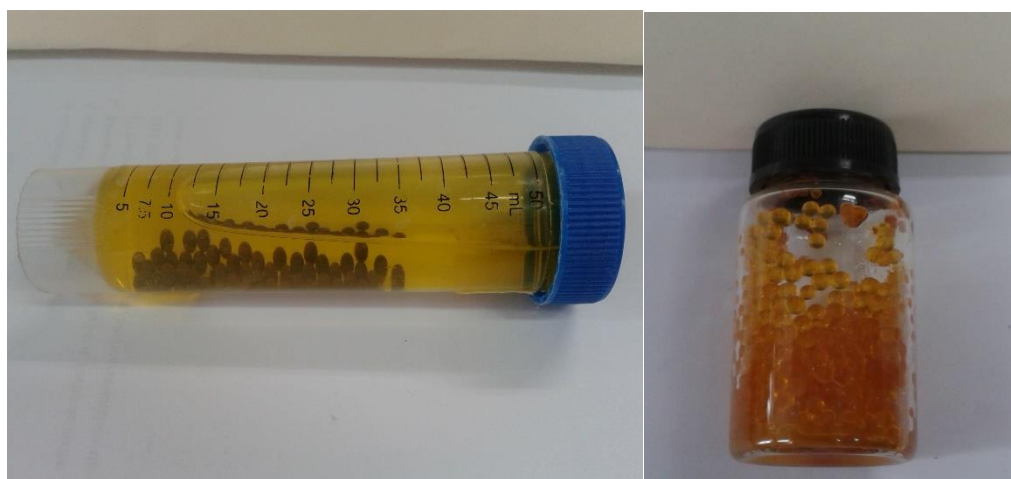


Foto N°6: PALG (derecha) y PAMGH (izquierda) post adsorción de colorante AM57.

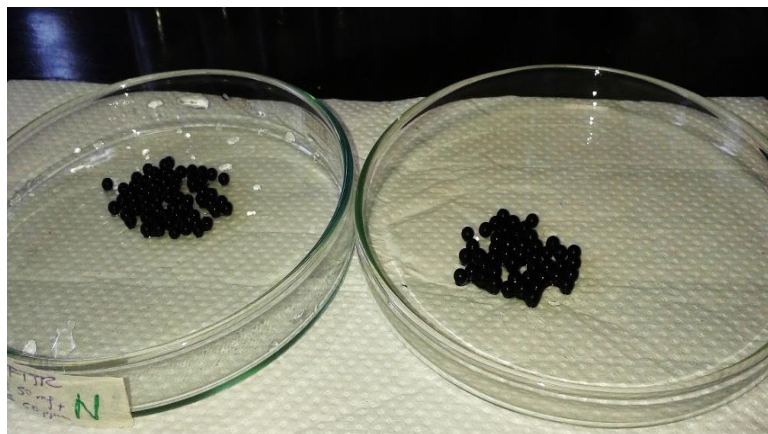


Foto N°7: Perlas de alginato de calcio post adsorción del colorante AZ99.



Foto N°8: Pruebas de adsorción del colorante RA18 con las PALG.



Foto N°8: Cinética de adsorción de los colorantes AM57 y RA18 con las PALG.



Foto N°10: Cinética de adsorción del colorante AZ99 con las PALG y PAMGH.



Foto N°11: Muestras de la cinética de adsorción del colorante AZ99 con las PALG.

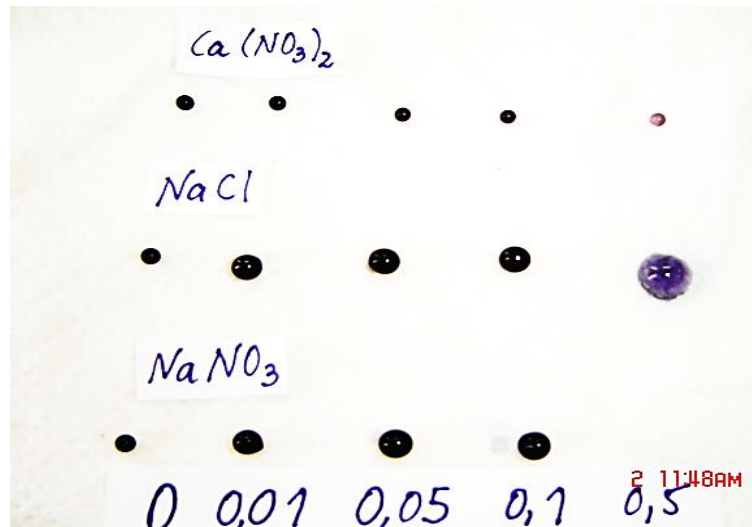


Foto N°12: Perlas post efecto de la salinidad en la adsorción de colorante AZ99 con PALG.

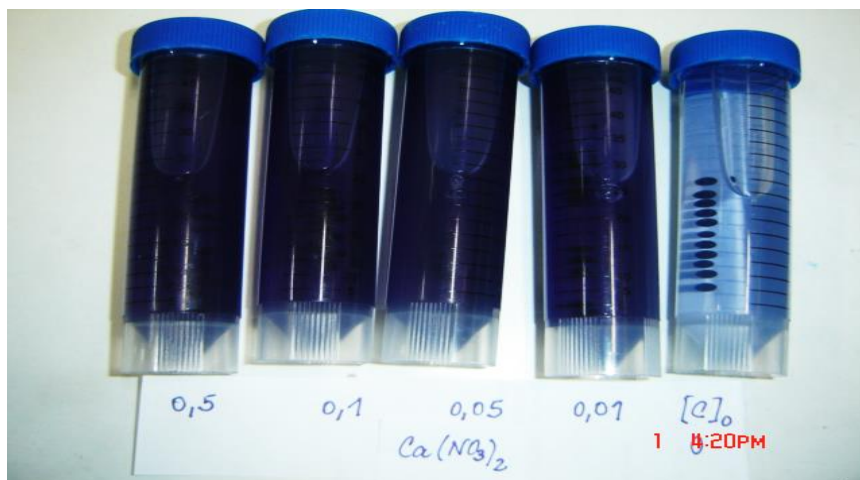


Foto N°13: Efecto de la sal Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en la adsorción del colorante AZ99 con las PALG.

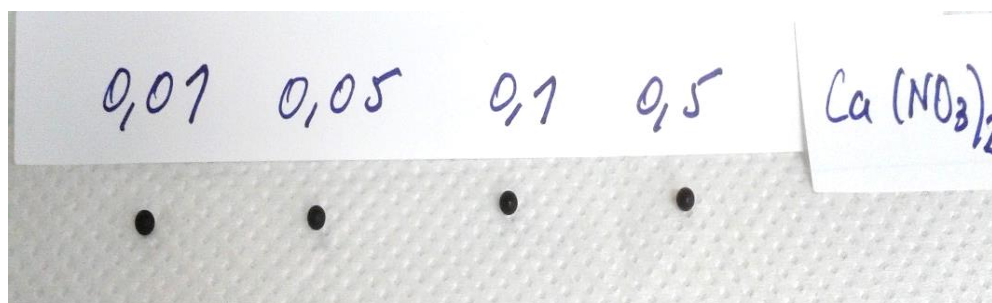


Foto N°14: Efecto de la sal Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en la adsorción del colorante AZ99 con las PAMGH.

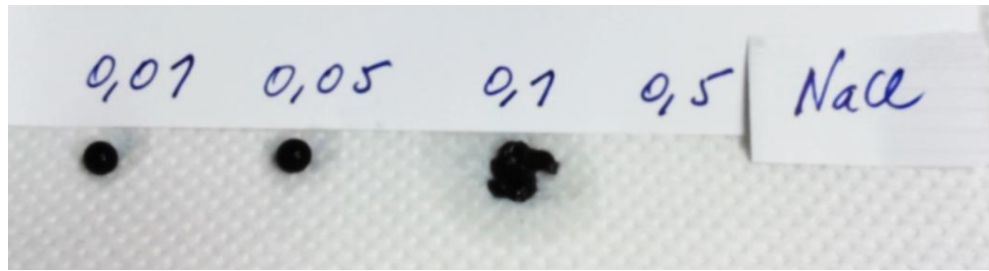


Foto N°15: Efecto de la sal NaCl en la adsorción del colorante AZ99 con las PAMGH.

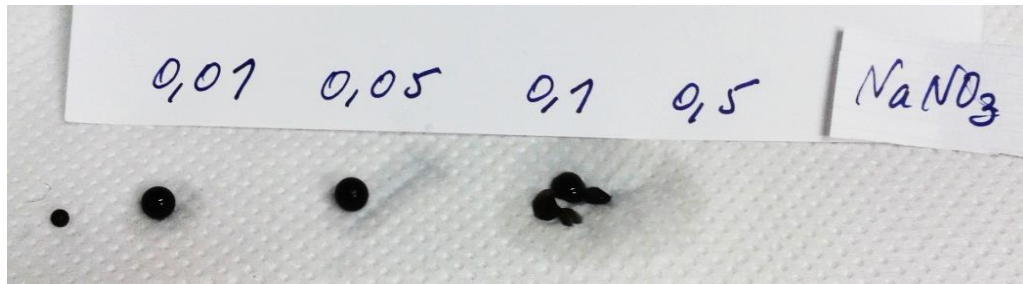


Foto N°16: Efecto de la sal NaNO<sub>3</sub> en la adsorción del colorante AZ99 con las PAMGH.

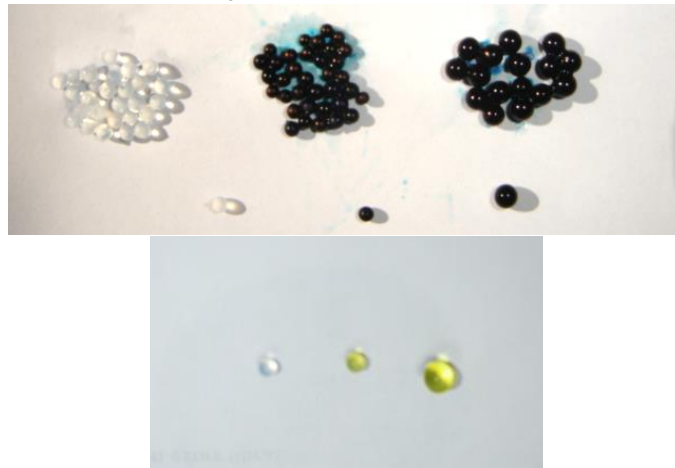


Foto N°17: Comparación de tamaños entre PALG, PAMGH y PALG (luego del efecto salino: NaCl).

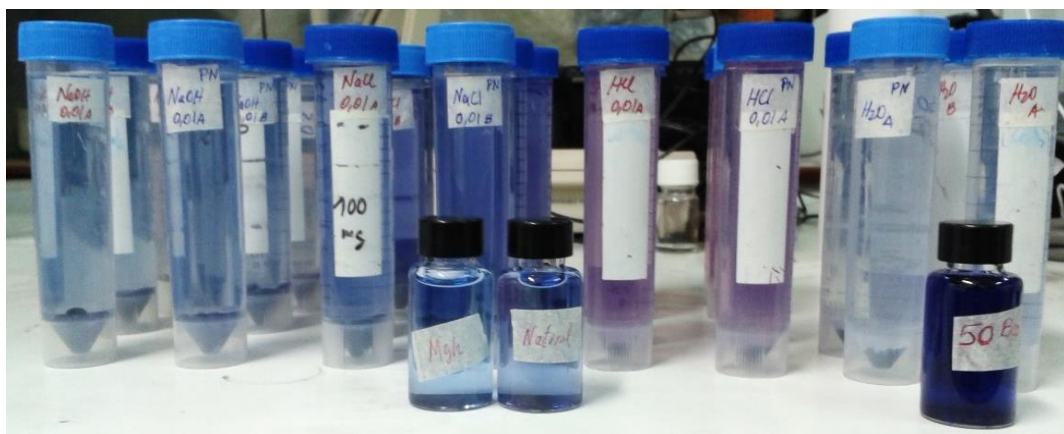
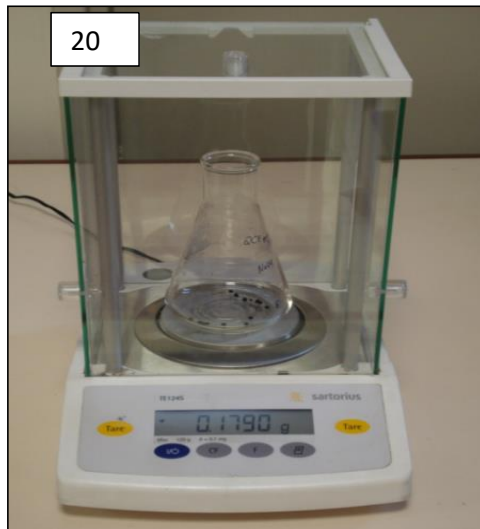
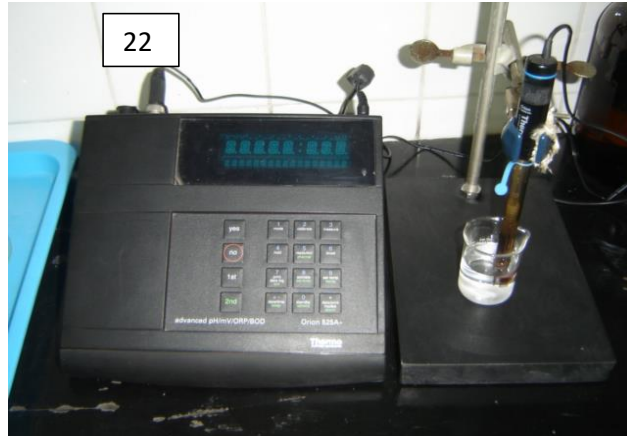


Foto N°18: Desorción del colorante AZ99 con las PALG.



Foto N°19: Equipo SEM – EDAX utilizado en la caracterización de los adsorbatos y adsorbentes.





Fotos N°20– 23: Instrumentación utilizada en el trabajo de investigación: balanza analítica Sartorius, con 4 decimales; estufa Memmert; potenciómetro Orion; shakers INNOVA 2000.