

Trabajo Fin de Grado

Facultad de Ciencias Experimentales



Grado en Química

**Eliminación de violeta de metilo de disoluciones acuosas empleando un hidrogel de alginato modificado con lignina.
Removal of methyl violet from aqueous solutions using a lignin modified alginate hydrogel.**

Ana Fuentes Cervantes
Curso académico 2018–2019
Fecha 28/06/2019

Tutor/es
Dr. Francisco Flores Céspedes
Departamento de Química Inorgánica
Dra. Matilde Villafranca Sánchez
Departamento de Química Inorgánica

**Eliminación de violeta de metilo de disoluciones acuosas empleando
un hidrogel de alginato modificado con lignina**

Memoria del Trabajo Fin de Grado en Química presentada por
Ana Fuentes Cervantes

Almería, 28 de junio de 2019

Fdo: Ana Fuentes Cervantes

Fdo: Francisco Flores Céspedes

Fdo: Matilde Villafranca Sánchez

MEMORIA

ÍNDICE

1. RESUMEN	3
2. ABSTRACT	3
3. INTRODUCCIÓN	5
3.1. ANTECEDENTES	5
3.1.1. Contaminación de las aguas residuales por colorantes debido a actividades industriales	5
3.1.2. Tratamientos para la eliminación de colorantes de aguas residuales	5
3.1.3. Hidrogeles de alginato y lignina	7
3.1.4. Violeta de metilo	9
4. OBJETIVOS	10
5. MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	10
5.1. MATERIALES	10
5.2. PREPARACIÓN DEL HIDROGEL USADO COMO ADSORBENTE	10
5.3. MÉTODO ANALÍTICO PARA LA DETERMINACIÓN DE VIOLETA DE METILO	11
5.4. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN	12
5.4.1. Composición química elemental	12
5.4.2. Masa de las esferas de adsorbente	12
5.4.3. Espectroscopía de absorción FT-IR	12
5.4.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	13
5.4.5. Determinación del punto cero de carga del adsorbente	13
5.5. EFECTO DE LOS PARÁMETROS OPERACIONALES SOBRE LA ADSORCIÓN DEL VIOLETA DE METILO	13
5.5.1. Influencia de la dosis de adsorbente	13
5.5.2. Influencia del pH	14
5.5.3. Influencia de la concentración	14
5.5.4. Influencia del tiempo de contacto: Cinética del proceso de adsorción .	14
5.5.5. Isotherma de adsorción	14
5.5.6. Estudio del proceso de adsorción en régimen dinámico	15
5.5.7. Regeneración del adsorbente	15
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	16
6.1. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN	16
6.1.1. Composición química elemental	16
6.1.2. Masa de las esferas de adsorbente	16
6.1.3. Espectroscopía de FT- IR	16
6.1.4. Microscopía electrónica de barrido	18
6.1.5. Determinación del punto cero de carga	20

6.2. EFECTO DE LOS PARÁMETROS OPERACIONALES SOBRE LA ADSORCIÓN DE VIOLETA DE METILO.....	20
6.2.1. Influencia de la dosis de adsorbente.....	20
6.2.2. Influencia del pH en el proceso de adsorción.....	21
6.2.3. Influencia de la concentración.....	22
6.2.4. Influencia del tiempo de contacto: Cinética del proceso de adsorción.....	23
6.2.5. Isotherma de adsorción.....	28
6.2.6. Estudio del proceso de adsorción en régimen dinámico.....	33
6.2.7. Regeneración del adsorbente.....	36
7. CONCLUSIONES.....	36
8. BIBLIOGRAFÍA.....	37
ANEXO.....	41
ANEXO: DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS DEL ESTUDIO DE LA ELIMINACIÓN DE VIOLETA DE METILO DE DISOLUCIONES ACUOSAS EMPLEADO UN HIDROGEL DE ALGINATO MODIFICADO CON LIGNINA.....	43

1. RESUMEN

Para disminuir la contaminación de aguas provocada por efluentes de industrias que utilizan colorantes, como el violeta de metilo, en sus procesos de fabricación, se propuso la utilización de un hidrogel de alginato modificado con lignina por su efectividad, sencillez y bajo coste. En su caracterización se utilizaron técnicas de espectroscopía de FT-IR, microscopía electrónica de barrido y, además, se determinó su pH_{PZC} . Se estudió la influencia del pH, de la masa de adsorbente y del tiempo de contacto en el proceso de adsorción. Los datos cinéticos se ajustaron al modelo de pseudo segundo orden y los datos de adsorción en equilibrio al modelo de Langmuir. En el estudio de la adsorción en régimen dinámico se comprobó la influencia de la masa y de la concentración de la disolución inicial. Los resultados obtenidos indicaron que puede ser un prometedor adsorbente para el violeta de metilo.

Palabras clave: *alginato, lignina, violeta de metilo, hidrogel, adsorción.*

2. ABSTRACT

To reduce water pollution caused by effluents from industries that use dyes, such as methyl violet, in its manufacturing processes, the use of an alginate hydrogel modified with lignin was proposed for its effectiveness, simplicity and low cost. In their characterization, FT-IR spectroscopy techniques and electronic scanning microscopy were used and, in addition, their pH_{PZC} was determined. The influence of pH, adsorbent mass and contact time in the adsorption process was studied. The kinetic data were adjusted to the pseudo second order model and the adsorption data in equilibrium to the Langmuir model. In the study of the adsorption in dynamic regime was checked the influence of the mass and the concentration of the initial solution. The obtained results indicated that it may be a promising adsorbent for methyl violet.

Keywords: *alginate, lignin, methyl violet, hydrogel, adsorption.*

3. INTRODUCCIÓN

3.1. ANTECEDENTES

3.1.1. Contaminación de las aguas residuales por colorantes debido a actividades industriales

Actualmente, la contaminación ambiental es uno de los mayores problemas a nivel mundial. Industrias como las de tintes, de pasta de celulosa, de curtido de pieles y textiles producen una gran cantidad de aguas residuales coloreadas que contribuyen a esta contaminación.¹

El término colorante se utiliza para hablar de aquella sustancia que es capaz de transmitir color a un sustrato. Los colorantes se consideran como compuestos orgánicos que, normalmente, se disuelven en soluciones acuosas para facilitar su aplicación, se utilizan para colorear objetos tales como ropa, papel, cuero y otros. Los colorantes se dividen, según su solubilidad, en dos tipos denominados tintes y pigmentos.²⁻³ Los tintes, a su vez, se clasifican en función de su estructura y de su aplicaciones. Hay tintes naturales, tintes sintéticos, tintes alimentarios, y tintes que se utilizan en las industrias del cuero, papelería, etc. Los pigmentos se diferencian de los tintes en que no son tan solubles, por lo que se utilizan directamente sobre el material a colorear y, además, mantienen su estructura cristalina durante el proceso de coloreado. La mayoría de los pigmentos suelen ser sustancias orgánicas o inorgánicas insolubles. Industrialmente se utilizan dispersándolos en un sustrato para su aplicación, como sucede en la fabricación de tintas, pinturas, plásticos y otros materiales poliméricos¹. Se utilizan en la industria cosmética para la fabricación de productos de cuidado facial, cuidado del pelo, en donde se incluyen los tintes permanentes y semipermanentes de pelo, maquillaje y fragancias; en la industria alimentaria se añaden a los alimentos preparados para darles color.

Se pueden diferenciar entre colorantes naturales (carotenos, clorofila, cúrcuma, cochinilla, etc.) y colorantes sintéticos.⁴ En la industria del cuero y textil se emplean en el proceso de coloración de pieles o tejidos. La industria textil gasta tres cuartas partes del total de tinte utilizado en procesos industriales;⁵⁻⁷ en la industria farmacéutica se utilizan principalmente, colorantes de colores atractivos para la identificación de los diferentes tipos de medicamentos.⁸

Uno de los problemas que genera la contaminación de aguas residuales por tintes es el riesgo que existe sobre la salud humana. La exposición a tintes, tanto de forma cutánea, por vías respiratorias o por ingestión durante tiempos cortos o prolongados, pueden generar una gran variedad de enfermedades, dependiendo de la composición del tinte en cuestión. El Consejo Holandés de Salud declaró al tinte negro ácido 210 ($C_{34}H_{25}K_2N_{11}O_{11}S_3$), utilizado en el proceso de coloración de lana, cuero y algodón, como cancerígeno. El consumo de tintes alimentarios como el de rojo punzó ($C_{22}H_{16}N_4O_{13}S_4$) da lugar a urticaria recurrente, angioedema, broncoconstricción y/o dermatitis según un estudio realizado a 25 niños de edades comprendidas entre 1,5 y 12,5 años.⁹⁻¹⁰ El riesgo de tener cáncer de vejiga se observa en las personas que ejercen como barberos y peluqueros debido al uso continuado de tintes. Y en las personas que los utilizan se han encontrado muchos casos de leucemia y mieloma.¹¹⁻¹²

3.1.2. Tratamientos para la eliminación de colorantes de aguas residuales

Debido a los problemas en la salud que pueden llegar a generar la exposición a los colorantes se ve necesaria su eliminación de las aguas residuales de manera inmediata, por lo que se han desarrollado varios métodos de eliminación entre los que destacan los

relacionados con la coagulación, el uso de membranas, la adsorción y métodos combinados.

Coagulación

Es un procedimiento habitual en el tratamiento de aguas coloreadas. Se utilizan coagulantes, tanto orgánicos como inorgánicos. Como coagulantes inorgánicos se encuentran las sales (cloruros y sulfatos) de Al (III) o de Fe (III), así como los óxidos de Ca (II) y Mg (II). Estos dan lugar a flóculos pequeños y ligeros que tardan mucho tiempo en retirarse. Pero la utilización de estos coagulantes está relacionada con enfermedades como Alzheimer y cáncer.¹³⁻¹⁵

Biocoagulantes

Es una alternativa ecológica y adecuada para el tratamiento de aguas residuales. Se trata de plantas entre las que se encuentran la *Prosopis juliflora* (algarrobo) o la *Phaseolus vulgaris* (judía) entre otras, que actúan como coagulantes. Estas son muy fáciles de utilizar y son muy baratas en comparación con otros coagulantes.¹⁶⁻¹⁸

Electrocoagulación

El coagulante se produce mediante oxidación en el ánodo. Se suelen utilizar ánodos de Fe o Al, los cuales producen iones de Fe (III) o Al (III) que pasan a la disolución de electrolito. De esta manera se unen a los contaminantes que hay en las aguas formando hidróxidos por complejación o por atracción electrostática. Hay muchos estudios que remarcan la eficiencia de este método en la eliminación de los colorantes de los efluentes, aunque hay que tener en cuenta que esto depende de parámetros como el pH, la concentración de tinte, la densidad y el diseño del reactor.¹⁹⁻²⁰

Tratamiento por membrana

Este tratamiento tiene una alta eficiencia, bajo coste y fácil implantación industrial comparada con los procesos avanzados de oxidación. Se utilizan membranas de nanofiltración para la eliminación de tintes por mecanismos de repulsión electrostática. El único problema que presentan las membranas es que se ensucian con mucha facilidad y esto hace que se degraden con mucha rapidez. Para que esto no suceda se adicionan lisozimas con plata y cobre a la membrana y así se disminuye la actividad microbológica en ellas.²¹ Hay que destacar el uso de membranas de PTFE (politetrafluoroetileno), las cuales muestran una alta resistencia a la suciedad, facilitan la eliminación de los colorantes y consiguen un agua de alta calidad. También se utilizan membranas preparadas con materiales naturales como zeolita, caolín, perlita y carbonato cálcico entre otros.

Adsorción

Es uno de los métodos más utilizados debido a que es sencillo, de bajo coste y puede usarse en una gran variedad de efluentes. El material más utilizado es el carbón activado debido a que contiene una gran cantidad de microporos lo cual le proporciona una gran superficie de adsorción. Dentro de este mecanismo se puede incluir la utilización de bioadsorbentes como semillas de calabaza, cáscara de arroz, conchas de almejas, lignina, pulpa de remolacha, etc., para la eliminación de diferentes tintes.²²⁻²³ También nanomateriales y nanotubos de carbón.

Combinación e hibridación

Si el tinte es persistente en el agua, no es suficiente un solo tratamiento para alcanzar los estándares de calidad del agua por lo que, según algunos autores,²⁴ la utilización de sistemas combinados da lugar a buenos resultados en el tratamiento de aguas con colorantes.

El uso de tratamientos combinados de nanofiltración y de oxidación electrocatalítica presentan un aumento en la eliminación del 93 % en colorantes muy solubles y no biodegradables.²⁴ La combinación de los procesos químicos y biológicos es la más utilizada para la eliminación de tintes en aguas residuales, ya que se alcanzan porcentajes de eliminación superiores al 90 %.²⁵

Se ha estudiado que la utilización de hidrogeles combinados con materiales naturales para la eliminación de tintes es un método económico, tiene una síntesis muy sencilla, es inocuo para el medio ambiente y además biodegradable, presentando mejores ventajas ambientales frente al resto de métodos.²⁶

3.1.3. Hidrogeles de alginato y lignina

Los hidrogeles se pueden definir como materiales poliméricos entrecruzados que tienen la capacidad de absorber una gran cantidad de agua, hinchándose y aumentando considerablemente su volumen sin perder su forma, dando lugar a materiales blandos y elásticos, que en estado seco son sólidos y duros. Se obtienen mediante la polimerización y entrecruzamiento simultáneo de uno o varios monómeros mono o polifuncionales. La capacidad de absorber agua se debe a la presencia de grupos -OH, -COOH, -CONH₂, y -SO₃H en la unidad estructural constituyente del polímero.²⁷

El alginato de sodio es una sal del ácido algínico. Es una molécula lineal compuesta de poli-β-1,4-D-ácido manurónico (grupo M) y α-1,4-L-ácido gulurónico (grupo G), como se muestra en la Figura 3.1., que contiene numerosos grupos funcionales hidrofílicos tales como grupos hidroxilos y carboxilos, los cuales muestran altas propiedades de hinchamiento y de absorción.²⁸

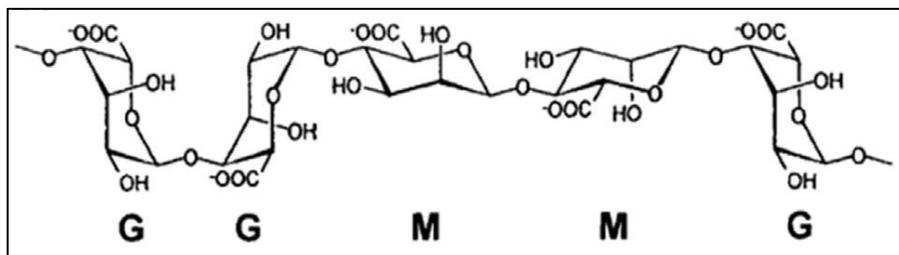


Figura 3.1. Estructura del alginato: formas estructurales del polímero según la secuencia adoptada por los monómeros.²⁹

La lignina es un residuo de bajo coste y altamente aromático que proviene de la madera de los árboles, la cual protege microbiológicamente a las células de la planta.³⁰⁻³¹ En 2017, se fabricaron, aproximadamente, unas 130 toneladas de pulpa de lignina mediante el método Kraft en todo el mundo, pero solo un 5 % de ella se explota industrialmente. En la última década, la lignina ha recibido una gran atención debido a su utilización en la producción de productos químicos tales como dispersantes, adhesivos, surfactantes, combustibles y otros materiales.³²⁻³³

Debido a sus cualidades, la lignina es muy utilizada como materia prima para la fabricación de adsorbentes y carbones activados.³⁴ La lignina se emplea en la eliminación de metales pesados, contaminantes atmosféricos y moléculas orgánicas. La tecnología empleada en la eliminación de los contaminantes de los efluentes acuosos con lignina es muy eficiente y sencilla, por lo que está acaparando mucho interés en los últimos tiempos. Se está utilizando en la eliminación de tintes, materiales orgánicos, gases y metales; para ello se están fabricando materiales basados en la lignina, en los que se intenta aumentar

el poder adsorbente de la misma, ya sea por activación o modificación, utilizando una vía química o física.³⁰ La eficiencia de los adsorbentes con lignina reside en que atraen a los contaminantes debido a las propiedades físicas y químicas de ambos.³⁵

La lignina es una red de polímeros fenólicos, tridimensional y parcial y aleatoriamente amorfa, la cual es sintetizada en la pared celular de las plantas superiores. El término "lignina" incluye un variado número de polímeros aromáticos naturales sintetizados a través de acoplamiento oxidativo de monómeros de lignol (Figura 3.2).³⁶

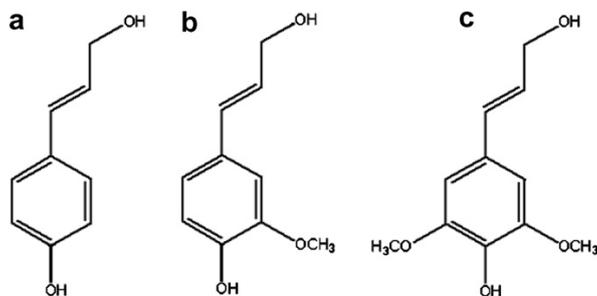


Figura 3.2. Precursores de la lignina: (a) alcohol p-cumárico, (b) alcohol coniferílico y (c) alcohol sinapílico.³⁷

El hidrogel de alginato se forma en presencia de cationes divalentes, normalmente Ca^{2+} , debido a las interacciones del grupo carboxílico del grupo G y el metal, dando lugar a un quelato que adopta una posición que se conoce como el modelo "egg-box" como se ilustra en la Figura 3.3, el cual da lugar al entrecruzamiento de las cadenas de polímeros que forman los gránulos de hidrogel.³⁸

La hibridación o combinación de alginato de sodio con compuestos naturales que contienen lignina se utiliza para aumentar la capacidad de adsorción de la mezcla, su homogeneidad y para incrementar su resistencia a la degradación; además se ha demostrado que es bastante eficaz en la eliminación de tintes de efluentes acuosos industriales.³⁹⁻⁴⁰

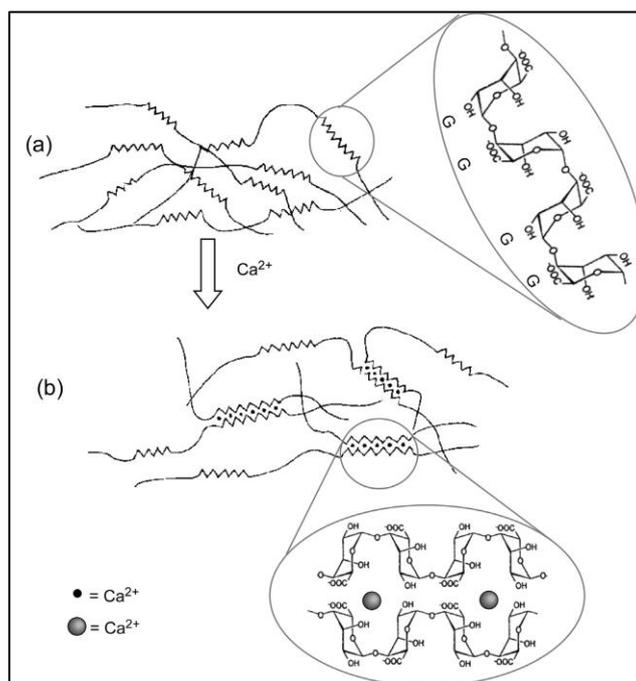


Figura 3.3. Diagrama del proceso de gelificación iónica (a) solución de alginato de sodio; (b) efecto quelato sobre los iones Ca^{2+} que causan el entrecruzamiento.⁴¹

3.1.4. Violeta de metilo

El adsorbato utilizado en este trabajo es un colorante catiónico denominado violeta de metilo 2B o violeta básico 1 y que se conoce, simplemente, como violeta de metilo o por las iniciales VM. Sus características físicas⁴² se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Características físicas de violeta de metilo.

Fórmula empírica	C ₂₄ H ₂₈ ClN ₃
Peso molecular	393,95 g mol ⁻¹
Nombre IUPAC	Cloruro de 4- {bis [4- (dimetilamino) fenil] metileno} -N, N-dimetil-2,5-ciclohexadieno-1-iminio
Nombre común	Cloruro de N-pentametilpararosnilina
Abreviatura	VM
λ_{\max}	586 nm
Estado físico	Sólido cristalino a 20 °C
Color	Azul-verdoso
Olor	Inodoro
Advertencias de seguridad	Nocivo en caso de ingestión. Provoca lesiones oculares graves. Se sospecha que provoca cáncer. Muy tóxico para los organismos acuáticos.
Punto de fusión	137 °C
Solubilidad en agua	50 g L ⁻¹ a 25 °C

El violeta de metilo se describe, de forma general, como una mezcla de cloruros de N-tetrametil, N-pentametil y N-hexametil pararosalina en la que se encuentra en mayor proporción el cloruro de N-pentametil pararosalina, cuya estructura mayoritaria se muestra en la Figura 3.4. Se suele utilizar a escala industrial para la tinción de ropa y en laboratorio se aplica, sobre todo, en microscopía para la tinción de bacterias según Gram y Hucker.

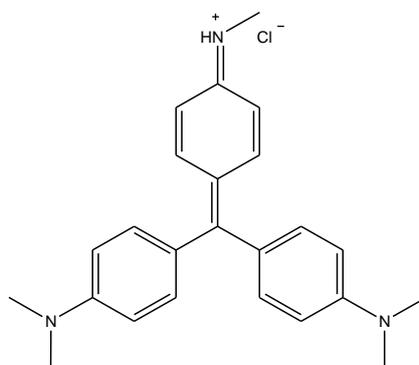


Figura 3.4. Estructura del tinte VM.

4. OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es conocer la efectividad del uso de un hidrogel de alginato modificado con lignina para la eliminación de colorante violeta de metilo de disoluciones acuosas. Para alcanzar este objetivo se han llevado a cabo las siguientes etapas:

- Preparación del hidrogel de alginato modificado con lignina y caracterización mediante las técnicas de espectroscopía de adsorción de FT-IR, análisis elemental y microscopía electrónica de barrido.
- Evaluación de parámetros operacionales tales como masa de adsorbente, pH, concentración inicial y tiempo de contacto en el proceso de adsorción.
- Aplicación de los modelos cinéticos de pseudo primer orden de Lagergren, de pseudo segundo orden de Ho y McKay y de difusión intrapartícula de Weber y Morris para la determinación del orden del proceso, la constante de velocidad y el mecanismo de adsorción
- Estudio del proceso de adsorción en régimen estático y aplicación de los modelos de Langmuir, de Freundlich, de Temkin y de Dubinin-Radushkevich. Para determinar la capacidad de adsorción del hidrogel.
- Estudio del proceso de adsorción en régimen dinámico de violeta de metilo en el adsorbente modificado con lignina mediante el uso de columnas y determinación del porcentaje de eliminación.
- Observación del grado de regeneración de los gránulos de alginato modificado con lignina aplicándoles ciclos de adsorción-desorción con diferentes disolventes.

5. MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

5.1. MATERIALES

Para la preparación del hidrogel se utilizaron los siguientes reactivos: sal ácida de alginato de sodio proveniente de alga marrón de la casa SIGMA Life Science; lignina ($C_9H_{10}O_2$, $C_{10}H_{12}O_3$, $C_{11}H_{14}O_4$) con el nombre comercial de Indulin At., fabricada por la compañía MeadWestvaco mediante el método Kraft, la cual se tamizó a un tamaño de haz de luz de $0,160 \mu\text{m}$, se introdujo en una estufa a 110°C durante 24 h y se mantuvo en un desecador hasta su utilización; y cloruro de calcio (CaCl_2) de la marca Sigma-Aldrich (pureza $> 97,0 \%$).

Como adsorbato se utilizó violeta de metilo ($C_{24}H_{28}ClN_3$) fabricado por Sigma-Aldrich. Otros reactivos utilizados en este trabajo fueron hidróxido de sodio (NaOH) de la marca Fluka (98 % pureza), ácido clorhídrico (HCl) al 37 % de pureza, con una densidad de $1,19 \text{ g mL}^{-1}$ de la compañía Sigma-Aldrich, y etanol absoluto (C_2H_5OH) (99,5 % pureza) con una densidad de $0,780\text{-}0,790 \text{ g mL}^{-1}$ de la casa Panreac.

5.2. PREPARACIÓN DEL HIDROGEL USADO COMO ADSORBENTE

Se preparó una dispersión de alginato de sodio y lignina en la que se mezclaron en una proporción de 2:8 para sintetizar los gránulos adsorbentes. Para ello se pesaron, aproximadamente, 2 g de alginato en una balanza PRACTUM 313-1S Sartorius (Göttingen, Alemania) y se añadieron a 100 mL de agua desionizada, una vez que se dispersaron en ella se adicionaron, lentamente, 8 g de lignina en polvo y se mantuvieron en agitación durante 1 hora.

Por otra parte, se prepararon 250 mL de una disolución de CaCl_2 0,25 M. Tras el proceso de agitación, se bombeó la dispersión, con ayuda de por una bomba peristáltica

Watson Marlow 505S (Falmouth, Cornwall, Inglaterra) a una velocidad de 4 rpm, y se hace gotear sobre la disolución de cloruro de calcio 0,25 M.⁴³ Al entrar en contacto con el Ca^{2+} , el alginato formó esferas mediante el proceso denominado “gelificación ionotrópica”, quedando las partículas de lignina atrapadas en el interior del hidrogel.

Los gránulos de adsorbente formados se mantuvieron agitando en la disolución durante 30 min para su maduración. Pasado este tiempo, se separaron de la disolución utilizando un embudo Büchner y se lavaron con agua destilada para eliminar el exceso de Ca^{2+} que pudiera quedar en la superficie del hidrogel.⁴³ Posteriormente, se secaron a temperatura ambiente hasta pesada constante y se obtuvieron unos gránulos duros de color marrón y de olor característico. Este proceso se repitió durante 9 ciclos hasta obtener un total de 85,6 g de material adsorbente con un rendimiento del proceso de preparación del 95,1%.

5.3. MÉTODO ANALÍTICO PARA LA DETERMINACIÓN DE VIOLETA DE METILO

La determinación de la concentración de las disoluciones de violeta de metilo se ha llevado a cabo mediante espectroscopía UV-visible. Con objeto de determinar el máximo de absorción correspondiente al violeta de metilo se preparó una disolución de 5 mg/L y se registró el espectro entre 300 y 800 nm, utilizando un espectrofotómetro de UV-visible GENESYS 150 Thermo Scientis (Winsconsin, EE. UU.).

La Figura 5.1 representa el espectro de adsorción en el intervalo de longitud de onda registrado; en ella se observa que 580 nm corresponde a la longitud de onda con la absorbancia más alta. Este resultado concuerda con los publicados por otros autores⁴³⁻⁴⁴ para este colorante.

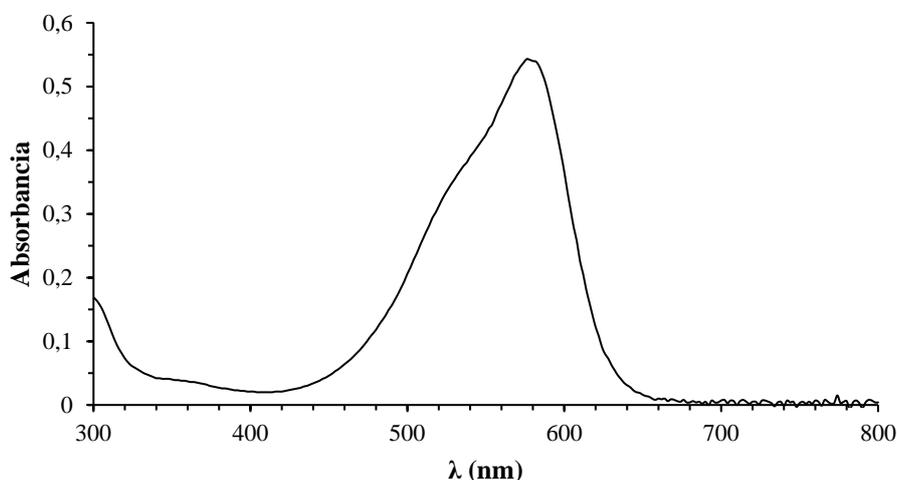


Figura 5.1. Longitud de onda máxima de absorción del VM.

Se prepararon disoluciones de violeta de metilo de concentraciones 0,5, 1, 2, 4, 6, 8 y 10 mg L⁻¹; a continuación, se midieron sus absorbancias a 580 nm, cuyos datos se encuentran en la Tabla A.1 del Anexo. Del ajuste lineal por mínimos cuadrados de estos datos se obtuvo el coeficiente de extinción molar (ϵ) y el coeficiente de correlación (R^2) con valores de 0,1529 L mol⁻¹ cm⁻¹ y de 0,9998, respectivamente. La representación de la absorbancia frente a la concentración de colorante violeta de metilo se muestra en la Figura 5.2.

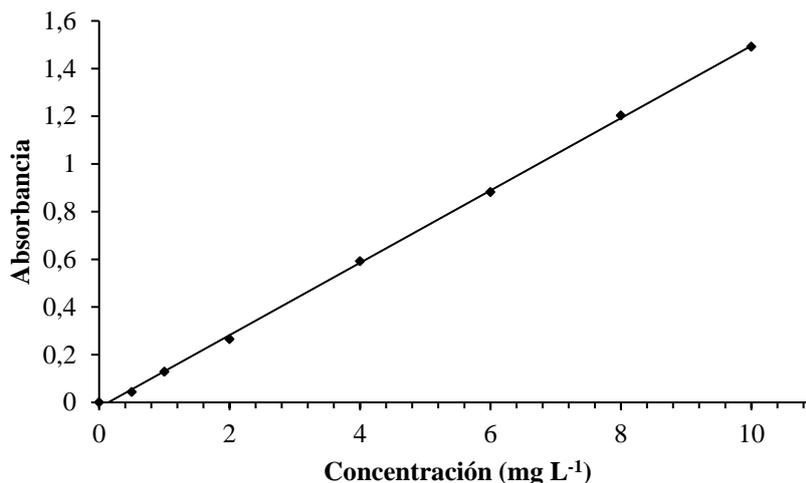


Figura 5.2. Recta de calibrado del violeta de metilo.

5.4. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

5.4.1. Composición química elemental

El análisis elemental de la muestra se realizó en los Servicios Centrales de Investigación de la Universidad de Almería con fecha de 25 de mayo de 2019. El método utilizado consistió en pesar, aproximadamente, 2 g de muestra e introducirla en el analizador elemental marca ELEMENTAR Vario Micro CHNS, fabricado por Elementar Analysensysteme GmbH (Donaustrasse, Hanau, Alemania), en donde primero se oxidaron los componentes de la muestra a 1150 °C y posteriormente, se redujeron a 850 °C. A continuación, se separaron a través de una columna de adsorción y se determinó cada gas mediante un detector de conductividad térmica (TCD). Las muestras de lignina en polvo y del hidrogel de alginato modificado con lignina fueron analizadas por triplicado.

5.4.2. Masa de las esferas de adsorbente

La masa de las esferas de adsorbente se obtuvo pesando 10 unidades de gránulos en una balanza y calculando la masa media; para ello se repitió esta pesada 10 veces con grupos de diferentes gránulos.

5.4.3. Espectroscopía de absorción FT-IR

Para la obtención de los espectros FT-IR se utilizó el espectrofotómetro de infrarrojos marca IR Burker ALPHA-T (Alemania). Se prepararon pastillas con bromuro de potasio (KBr) en el que se dispersaron, por separado, las sustancias objeto de estudio, el violeta de metilo, la lignina y el hidrogel de alginato-lignina, antes y después de la adsorción del colorante. Se prensaron en el pastillero a una presión de 10 Tn y se utilizó el software OPUS Versión 6.5. de Burker Optik GmbH para la captura del espectro, entre 480 cm⁻¹ y 4000 cm⁻¹.

5.4.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para el estudio de la morfología externa e interna del hidrogel de alginato modificado con lignina primero se prepararon las muestras de gránulos disponiéndolos sobre un portaobjetos utilizando una cinta de doble cara y, a continuación, se procedió a su metalización con una fina capa de oro introduciéndolos durante 20 min en un metalizador “sputtering” BAL-TEC SCD 005 (Alemania). Seguidamente, se tomaron las imágenes correspondientes a la superficie externa de los granos y a la superficie de sus cortes transversales empleando para ello un microscopio electrónico de barrido HITACHI S-3500N (Japón). Este análisis se realizó en los Servicios Centrales de Investigación de la Universidad de Almería con fecha de 20 de junio de 2019.

5.4.5. Determinación del punto cero de carga del adsorbente

Para la determinación del punto cero de carga (PZC) del adsorbente se utilizaron 10 matraces Erlenmeyer de 100 mL provistos de tapón de rosca a los cuales se agregó 50 mL de una disolución de 0,1 M de NaCl, se ajustó el pH entre 1 y 10 mediante la adición de disoluciones de HCl 0,1 M y NaOH 0,1 M. A continuación, se añadieron 0,1 g de adsorbente a cada una de las disoluciones y se colocaron en la incubadora con agitación Modelo G25 NEW BRUNSWICH SCIENTIFIC CO. INC. (Edison, New Jersey, EE. UU.) a una temperatura de 25 °C (± 1 °C) y con agitación contante. Finalmente, se midió el pH de las muestras con un pHmetro Crison BASIC 20 (Barcelona, España), a diferentes intervalos de tiempo, hasta que se alcanzó un valor constante al que se denominó pH_e .

5.5. EFECTO DE LOS PARÁMETROS OPERACIONALES SOBRE LA ADSORCIÓN DEL VIOLETA DE METILO

5.5.1. Influencia de la dosis de adsorbente

El efecto de la masa de adsorbente sobre la adsorción de VM se evaluó tomando masas de 0,1, 0,2, 0,25 y 0,3 g, a las cuales se añadió 25 mL de una disolución de violeta de metilo de 50 mg L⁻¹. Estas muestras se introdujeron en la incubadora con agitación a 25 °C (± 1 °C) durante 48 h. Pasado este tiempo, se separó la fase sólida de la líquida determinándose la concentración de colorante que permanece en la disolución mediante espectrofotometría UV-visible. Este proceso se repitió para una disolución de violeta de metilo con una concentración inicial de 100 mg L⁻¹. Estos experimentos se realizaron por duplicado. A partir de los datos de la concentración de colorante se determinó la cantidad retenida de violeta de metilo como:⁴⁵

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (1)$$

donde C_0 (mg L⁻¹) es la concentración inicial de la disolución de VM, C_e (mg L⁻¹) la concentración de la disolución de violeta de metilo en el tiempo de equilibrio del proceso de adsorción, m (g) es la masa de adsorbente y V (L) es el volumen de la disolución de VM.

Así mismo, se determinó el porcentaje de colorante eliminado como:⁴⁵

$$\% \text{ eliminado} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

donde C_0 (mg L^{-1}) es la concentración inicial de la disolución de VM y C_e (mg L^{-1}) la concentración de la disolución de VM en el tiempo de equilibrio del proceso de adsorción.

5.5.2. Influencia del pH

Con objeto de evaluar el efecto del pH en el proceso de adsorción del violeta de metilo sobre el hidrogel de alginato modificado con lignina, se prepararon 5 disoluciones de violeta de metilo de 50 mg L^{-1} a pH comprendido entre 2 y 10, añadiendo disoluciones de HCl 0,1 M o de NaOH 0,1 M, según fue necesario. En matraces de 100 mL con tapón de rosca se introdujeron 0,25 g del adsorbente a los que se le añadieron 25 mL de las disoluciones preparadas anteriormente. Se introdujeron en la incubadora con agitación constante, a una temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) durante 48 h; transcurrido este tiempo se determinó la cantidad retenida de forma análoga a la descrita en el apartado 5.3 y utilizando la ecuación (1).

5.5.3. Influencia de la concentración

Para determinar cómo influye la concentración inicial del colorante en el proceso de adsorción, se prepararon 25 mL de disoluciones con concentraciones comprendidas entre 5 y 100 mg L^{-1} , las cuales se pusieron en contacto con 0,25 g del adsorbente. Tras 48 h en agitación y temperatura constante de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$), se midió la disolución resultante en el espectrofotómetro de UV-visible y se determinó la cantidad de violeta de metilo adsorbida de acuerdo con la ecuación (1). Esta experiencia se realizó por duplicado.

5.5.4. Influencia del tiempo de contacto: Cinética del proceso de adsorción

Con objeto de determinar el tiempo de equilibrio correspondientes al proceso de adsorción del violeta de metilo, se tomaron muestras de 0,25 g del hidrogel, dichas muestras se introdujeron en matraces Erlenmeyer de 100 mL provistos de tapón de rosca, sobre cada una de ellas se adicionaron 25 mL de una disolución de 50 mg L^{-1} o 100 mg L^{-1} de VM. A continuación, se introdujeron en un baño termostático a una temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) y con una agitación constante de 150 rpm. A diferentes tiempos, comprendidos entre 1 h y 160 h se separó la fase líquida de la sólida y mediante medidas espectrofotométricas se determinó la concentración en violeta de metilo. A partir de estos datos se calculó la cantidad retenida en función del tiempo (q_t (mg g^{-1})) utilizando la expresión:⁴⁵

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \times V \quad (3)$$

donde C_0 (mg L^{-1}) es la concentración inicial de la disolución de VM, C_t (mg L^{-1}) la concentración de la disolución de violeta de metilo en el tiempo medido, m (g) es la masa de adsorbente y V (L) es el volumen de disolución de violeta de metilo.

5.5.5. Isotherma de adsorción

Para la obtención de las isothermas de adsorción se prepararon disoluciones de violeta de metilo en un intervalo de concentraciones de 1 a 1000 mg L^{-1} . Se añadieron 25 mL de cada disolución a matraces de 100 mL con tapón de rosca y se introdujeron 0,25 g de adsorbente. Se pusieron en la incubadora con agitación constante a una temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) durante el tiempo de equilibrio (48 h). Pasado ese tiempo, se separó la fase

sólida de la dilución, se midió la absorbancia de la disolución en el espectrofotómetro y se procedió a la determinación de la concentración en el equilibrio (C_e) mediante el método descrito en el apartado 5.5.1. A partir de los datos de las C_e obtenidas y de los correspondientes a las concentraciones iniciales (C_0) se determinó la cantidad de VM adsorbida por gramo de adsorbente utilizando la ecuación (1).

Las experiencias se realizaron por duplicado y una vez finalizadas se determinó el pH de las distintas disoluciones y se obtuvieron valores comprendidos entre 5,08 y 6,17.

5.5.6. Estudio del proceso de adsorción en régimen dinámico

Para el estudio del proceso de adsorción en régimen dinámico se emplearon columnas de vidrio Omnifit (600PSI Máx) de 10 mm de diámetro interno y 100 mm de longitud. En este proceso se estudió la influencia de la masa de adsorbente (altura de lecho) y el efecto de la concentración de la disolución inicial.

Para estudiar la variable masa, se prepararon diferentes columnas con 0,5 g (2 cm de altura), 1,0 g (4 cm de altura) y 2,0 g (7 cm de altura) de adsorbente, respectivamente. Las columnas con el adsorbente se trataron con 100 mL de agua destilada con el fin de evacuar el aire. A continuación, se pasó una disolución de VM de una concentración de 10 mg L^{-1} a un flujo constante de 30 mL h^{-1} . Con ayuda de un colector de fracciones marca GILSON FC204 (Middletown, Winconsin, EE. UU.), se recogieron alícuotas de aproximadamente 30 mL y se determinó la concentración de violeta de metilo en el eluyente mediante el método descrito en el apartado 5.3.

En el estudio de la influencia de la concentración inicial en el proceso de adsorción en columna se prepararon tres columnas con 1,0 g de masa de adsorbente (4 cm de altura) cada una, las cuales se acondicionaron con 100 mL de agua destilada y posteriormente se hizo pasar por cada una de ellas disoluciones de violeta de metilo de 10, 20 y 30 mg L^{-1} , respectivamente. Se utilizó un flujo de 30 mL h^{-1} y se recolectaron fracciones de aproximadamente 30 mL. Se determinó la concentración en el eluyente mediante espectrofotometría UV-visible de la misma manera que en el estudio de la influencia de la masa.

5.5.7. Regeneración del adsorbente

Un aspecto importante en la viabilidad del proceso de adsorción para la eliminación de contaminantes es la reutilización del adsorbente a lo largo de varios ciclos, a la misma vez que se mantiene la eficiencia en el proceso de adsorción.⁴³

La reutilización del adsorbente se evaluó mediante ciclos de adsorción-desorción sucesivos. Para ello se introdujeron 0,25 g de adsorbente en matraces de 100 mL con tapón de rosca y se les añadió 25 mL de una disolución de 50 mg L^{-1} de violeta de metilo. Se colocaron en la incubadora y se mantuvieron en agitación constante a 25 °C ($\pm 1 \text{ °C}$) durante 48 h. Transcurrido este tiempo, se separaron los gránulos de la disolución y, por un lado, se determinó la cantidad eliminada de VM a partir de la concentración de éste en el sobrenadante y, por otro lado, los gránulos se secaron con papel de filtro y se llevó a cabo el proceso de desorción. Para el proceso de desorción se utilizaron 25 mL de etanol, el cual permaneció en contacto con el adsorbente durante 24 h en agitación y a una temperatura de 25 °C ($\pm 1 \text{ °C}$). Una vez pasadas las 24 h, se eliminó el etanol por filtración y los gránulos se lavaron con 25 mL de agua destilada durante 2 h, manteniéndolos en agitación. A continuación, se eliminó el agua y se añadieron 25 mL de la disolución de

VM de 50 mg L⁻¹ para iniciar el segundo ciclo de adsorción. Este procedimiento se repitió hasta completar cuatro ciclos de adsorción-desorción.

El proceso de desorción también se realizó sustituyendo el disolvente orgánico por agua destilada durante el mismo número de ciclos.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

6.1.1. Composición química elemental

Los datos obtenidos según la metodología de análisis utilizada por los Servicios Centrales de Investigación de la Universidad de Almería en el apartado 5.4.1, se recogen en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1. Composición química de la lignina en polvo y del hidrogel de alginato modificado con lignina.

Compuesto	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)
Lignina	0,53 ± 0,02	61,28 ± 0,17	5,60 ± 0,01	1,68 ± 0,16
Hidrogel	0,39 ± 0,01	49,48 ± 0,22	5,45 ± 0,06	1,00 ± 0,02

6.1.2. Masa de las esferas de adsorbente

Tras realizar los pasos explicados en el apartado 5.4.2 se obtiene que la masa media de los gránulos de hidrogel de alginato modificado es de 2,7 ± 0,1 mg.

6.1.3. Espectroscopía de FT- IR

Siguiendo la metodología descrita en el apartado 5.4.3 se obtuvieron los espectros FT-IT del violeta de metilo (Figura 6.1), de la lignina (Figura 6.2), del adsorbente (Figura 6.3) y del adsorbente con el violeta de metilo (Figura 6.4).

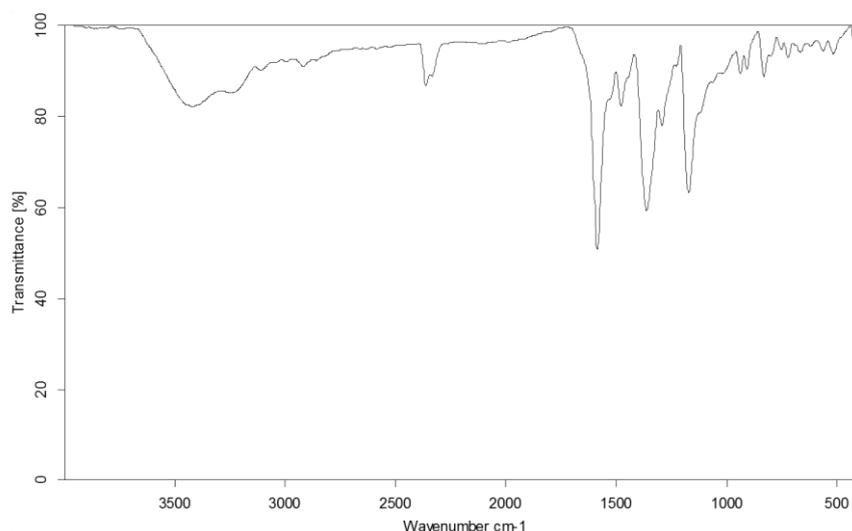


Figura 6.1. Espectro FT-IR del colorante VM.

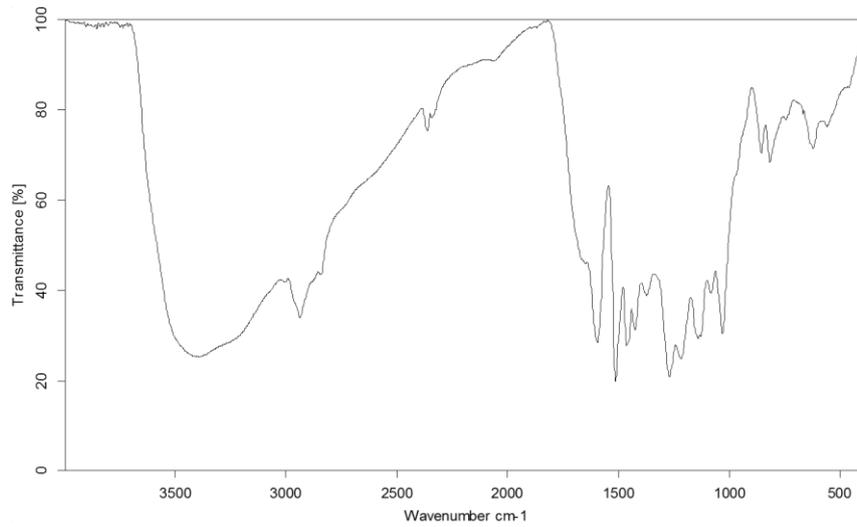


Figura 6.2. Espectro FT-IR de la lignina.

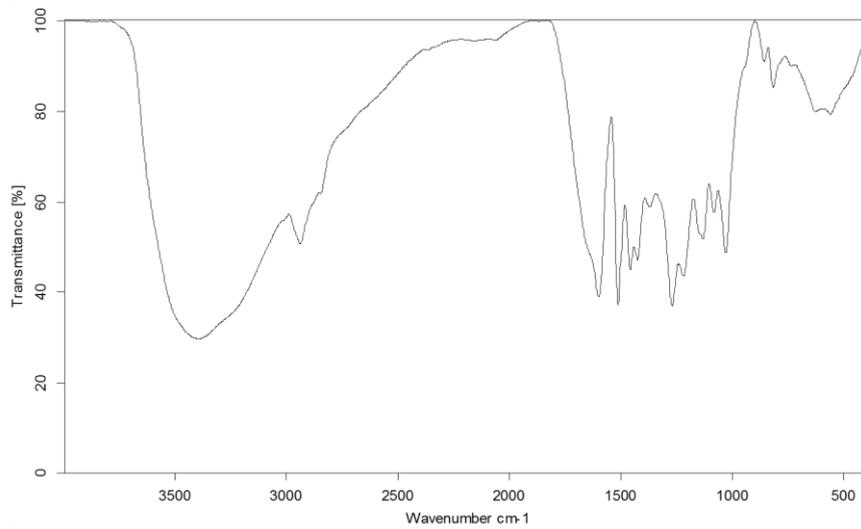


Figura 6.3. Espectro FT-IR del adsorbente.

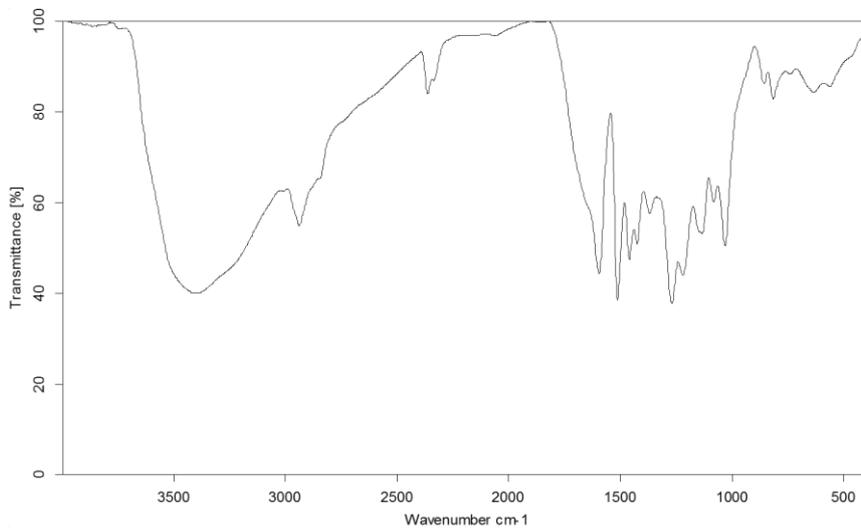


Figura 6.4. Espectro FT-IR del adsorbente y el violeta de metilo.

Tabla 6.2. Señales de los espectros FT-IR (cm^{-1}) correspondientes a violeta de metilo, lignina, hidrogel de alginato modificado con lignina e hidrogel con VM adsorbido.

VM (cm^{-1})	Lignina (cm^{-1})	Hidrogel (cm^{-1})	Hidrogel + VM (cm^{-1})	Asignación
3417	3395	3386	3396	O-H tensión simétrica y asimétrica
--	2936	2936	2936	CH_x tensión
2362	--	--	2362	$-\text{NH}^+$ = tensión simétrica y asimétrica
--	1595	1599	1596	C=O (-COOH) tensión
--	1513	1513	1511	
1586	--	--	--	C-H tensión en el plano
1478	--	--	1458	C-H ($-\text{CH}_3$) tensión de enlace
--	1269	1269	1269	C-O (ac. coniferílico) tensión
--	1030	1030	1031	C-OH y C-O-C (OH alifático y éter) tensión
832	815	817	816	C-H (anillo aromático) tensión de enlace

Las señales obtenidas en los espectros de FT-IR recogidas en las Figuras 6.1, 6.2, 6.3 y 6.4 se corresponde a las encontradas por otros autores.⁴⁶⁻⁴⁷ De estas señales se pueden deducir varios aspectos relacionados con el tipo de adsorción entre el hidrogel de alginato modificado con lignina y el tinte violeta de metilo. En primer lugar, la señal a 3396 cm^{-1} perteneciente a la molécula de hidrogel con colorante en su superficie (Figura 6.4) disminuye su anchura con respecto a la que aparece en el espectro del hidrogel solo (Figura 6.3). Esto indica que los grupos hidroxilos y aminos están formando parte de los enlaces, mediante enlaces de H. Esta misma conducta se pone de manifiesto en la señal que aparece a 1596 cm^{-1} (Figura 6.3), también disminuye, aunque en menor medida, debido a la adsorción del colorante. Esto representa que los grupos del ácido carboxílico participan de forma activa en el proceso de adsorción.

Una señal característica de que se ha producido la adsorción del colorante sobre el hidrogel es la que se muestra a 2363 cm^{-1} , correspondiente a la tensión simétrica y asimétrica de la sal de amina catiónica. Esta señal, que es igual en las Figuras 6.1 y 6.4, indica que la adsorción se produce mediante un proceso físico sin que haya implicadas reacciones químicas entre los grupos amino del colorante y los grupos carboxílicos del adsorbente, por lo que se puede deducir que las interacciones que se producen entre ambos son por enlaces de H.⁴⁸

6.1.4. Microscopía electrónica de barrido

Las imágenes obtenidas de la morfología externa (a, c y e) e interna (b, d y f) de los gránulos de alginato modificado con lignina siguiendo los pasos descritos en el apartado 5.4.4 se encuentran recogidas en la Figura 6.5.

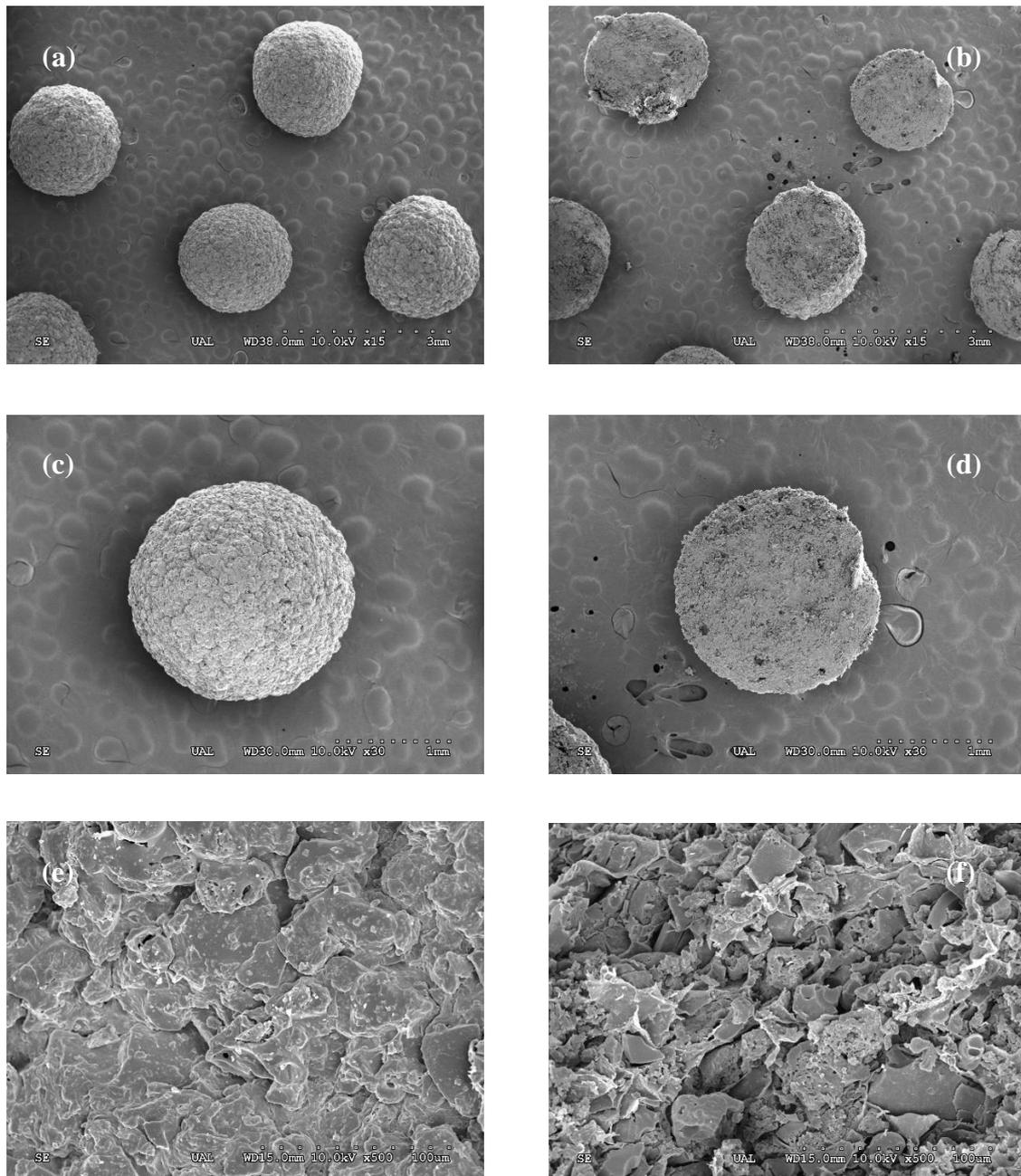


Figura 6.5. Imágenes SEM de los gránulos de alginato modificado con lignina a) morfología externa (x15); b) morfología interna (x15); c) morfología externa (x30); d) morfología interna (x30); e) morfología externa (x500); f) morfología interna (x500).

En las imágenes correspondientes a la morfología externa de los gránulos (x15) se observa que estos tienen una forma esférica y tamaños similares. En cuanto a su superficie (x500), se puede decir que es rugosa y muy homogénea, y no se aprecian ni poros ni grietas.

De las fotografías pertenecientes a la morfología interna hay que destacar que la que presenta un mayor aumento de la superficie (x500), muestra la ausencia de fases diferentes, lo cual es indicativo de la homogeneidad en el interior del gránulo y pone de manifiesto la buena dispersión de la lignina en el alginato.

6.1.5. Determinación del punto cero de carga

Los valores de pH_i y pH_e obtenidos de acuerdo con el método descrito en el apartado 5.4.5 se muestran en la Tabla A.2 del Anexo. A partir de dichos datos se calcularon los valores de ΔpH ,⁴⁵ los cuales se representaron de la forma ΔpH frente a pH_i en la Figura 6.6.

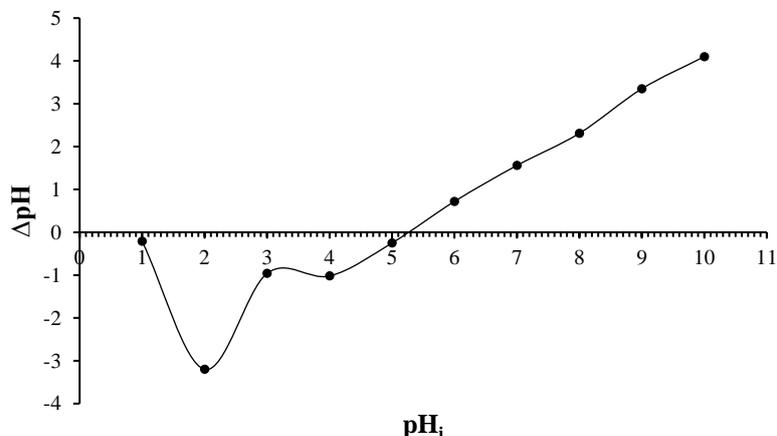


Figura 6.6. Punto cero de carga del hidrogel de alginato modificado con lignina.

De esta representación gráfica se obtiene el valor de pH al cual la superficie del adsorbente presenta una densidad de carga cero ($pHPZC$). Para el adsorbente de alginato y lignina estudiado, el valor de $pHPZC$ es igual a 5,2. Esto indica la naturaleza ácida del adsorbente, por lo que se puede interpretar que a valores de pH inferiores a 5,2 la densidad de carga superficial será positiva, lo que favorecerá la adsorción de aniones, mientras que a pH superiores a 5,2 se favorecerá la adsorción de cationes.

6.2. EFECTO DE LOS PARÁMETROS OPERACIONALES SOBRE LA ADSORCIÓN DE VIOLETA DE METILO

6.2.1. Influencia de la dosis de adsorbente

El efecto de la cantidad de adsorbente adicionada a la disolución de colorante para una concentración inicial de 50 y 100 $mg L^{-1}$ se muestra en las Figuras 6.7 y 6.8, respectivamente.

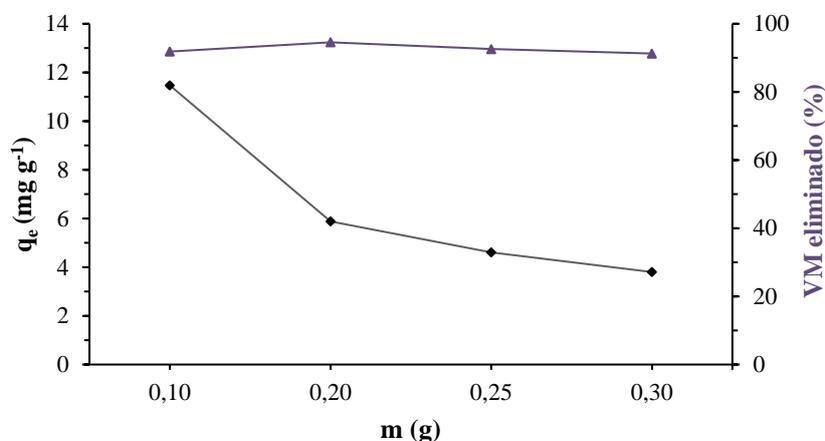


Figura 6.7. Cantidad adsorbida (♦) y porcentaje eliminado de VM ($C_0 = 50 mg L^{-1}$) (▲) frente a la masa de adsorbente.

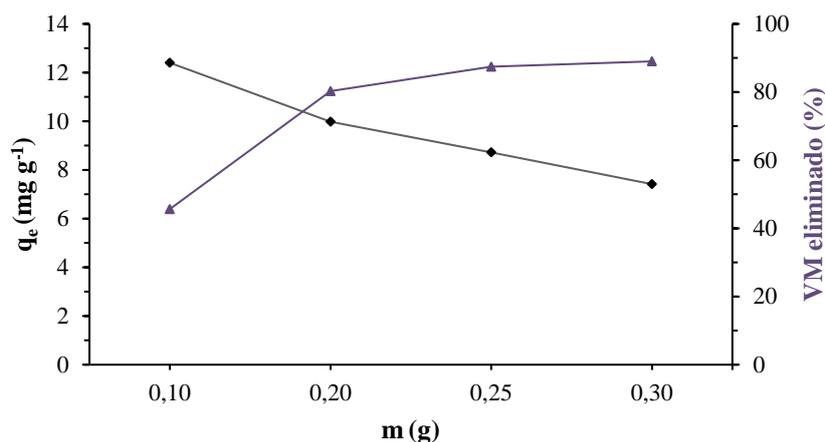


Figura 6.8. Cantidad adsorbida (♦) y porcentaje eliminado de VM ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$) (▲) frente a la masa de adsorbente.

Como se puede observar en las Figuras 6.7 y 6.8, la capacidad de adsorción del violeta de metilo (cantidad adsorbida por unidad de masa de adsorbente) disminuye con el incremento de la masa de adsorbente utilizada. Estos resultados son los esperados ya que cuanto más adsorbente se agregue, más sitios de adsorción quedarán desocupados al final del proceso de adsorción.⁴⁹

En cambio, el porcentaje de eliminación del colorante se mantiene constante para la disolución de 50 mg L^{-1} , pero aumenta desde el 45% hasta, aproximadamente, el 90% para la disolución de 100 mg L^{-1} , con el incremento de la masa. Esto se debe a que al aumentar la cantidad de adsorbente se introducen más sitios de adsorción para interactuar con las moléculas de colorante.⁵⁰ Por lo que, a partir de los datos obtenidos, se buscó una situación en la que hubiese un porcentaje de eliminación del VM alto, próximo al 90% y que, a su vez, la cantidad retenida de VM por unidad de masa de adsorbente no fuera muy baja. Esta situación se encontró en una masa de 0,25 g de adsorbente, por lo tanto, se seleccionó esta cantidad como la dosis de adsorbente óptima en los siguientes experimentos.

6.2.2. Influencia del pH en el proceso de adsorción

El efecto del pH en la adsorción del VM sobre el hidrogel de alginato modificado con lignina se representa en la Figura 6.9.

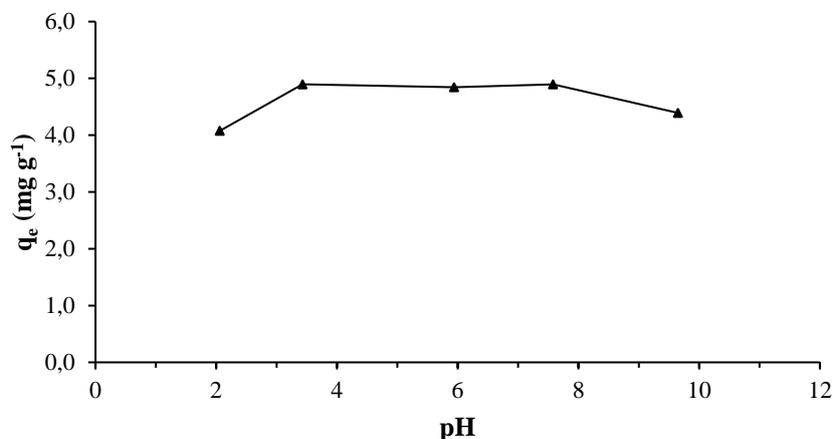


Figura 6.9. Efecto del pH de la disolución en el proceso de adsorción.

La gráfica obtenida muestra que la cantidad retenida de colorante tiene un mínimo a $\text{pH} = 2$, este valor se incrementa hasta $\text{pH} = 4$, alcanzando el máximo en el intervalo de pH comprendido entre 4 y 8. A pH superiores a 8, la adsorción decrece.

Tal y como se indicó en el apartado 5.5.2., se estudió la influencia del pH en la adsorción del colorante en el intervalo de pH de 2 a 10, ya que, el valor del pH puede afectar tanto a la especiación del adsorbato como a la naturaleza de los sitios de adsorción del adsorbente. La adsorción que se produce a pH bajo se puede explicar, teniendo en cuenta que, a pH ácidos, los H^+ pueden competir con los iones del colorante. A pH alto, la superficie del adsorbente puede estar cargada negativamente, lo que da lugar que el colorante, que está cargado positivamente, se vea atraído mediante fuerzas electrostáticas. Esto da lugar a una mayor adsorción a esos pH elevados. Este resultado es similar a los obtenidos para el efecto del pH por otros autores.⁵¹⁻⁵³

El pH que genera el adsorbente en el proceso de adsorción, en torno a 5,6, está incluido en el intervalo de máxima adsorción, esto indica que las experiencias se realizaron en condiciones óptimas de pH .

6.2.3. Influencia de la concentración

La Figura 6.10 muestra el efecto de la concentración inicial de violeta de metilo en las capacidades de adsorción y los porcentajes de eliminación conseguidos por el hidrogel de alginato modificado con lignina.

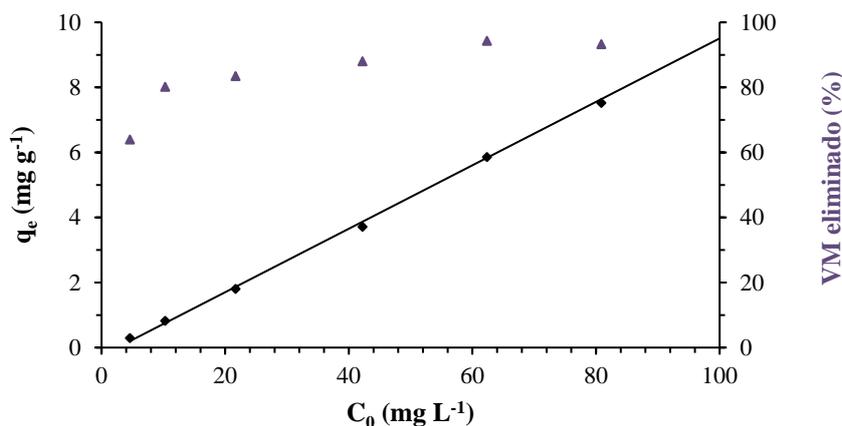


Figura 6.10. Cantidad adsorbida (\blacklozenge) y porcentaje eliminado (\blacktriangle) frente a la concentración inicial de VM.

Cuando la concentración de colorante inicial aumentó de 5 a 100 mg L^{-1} , la capacidad de adsorción aumentó de 0,29 a 9,81 mg g^{-1} . Cuanto mayor es la concentración de violeta de metilo en la disolución inicial, mayor es la fuerza motriz (gradiente de concentración) responsable de la difusión de las moléculas de colorante hacia la superficie adsorbente.⁵⁴ Sin embargo, en algún momento (no se muestra en la Figura 6.10 pero si se puede observar en la isoterma de la Figura 6.19), un aumento en la concentración inicial no mostrará ningún efecto sobre la capacidad de adsorción del adsorbente. Esto se debe al hecho de que el adsorbente tiene un cierto número de sitios de adsorción y una vez que están completamente ocupados, ya no pueden admitir más colorante de la disolución. El porcentaje de eliminación de violeta de metilo, por otro lado, aumentó hasta alcanzar un valor máximo de 96,82 % para una concentración inicial de 100 mg L^{-1} . El aumento observado en el inicio se debe a la existencia de gran cantidad de sitios de adsorción proporcionados por el adsorbente que junto con lo que aumenta el gradiente de

concentración, al aumentar la concentración inicial del colorante, da lugar a mayores porcentajes de eliminación. Otros autores observaron una tendencia similar en la eliminación de violeta de metilo mediante polvo procedente de la corteza de coníferas y en un hidrogel de alginato modificado con un copolímero de estireno y anhídrido maleico.⁵⁴⁻⁴³

6.2.4. Influencia del tiempo de contacto: Cinética del proceso de adsorción

La adsorción de violeta de metilo en el hidrogel de alginato modificado con lignina a diferentes concentraciones iniciales se estudió en función del tiempo de contacto para determinar el tiempo de equilibrio del proceso de adsorción.

Siguiendo el método experimental indicado en el apartado 5.5.4 se obtuvieron los datos que aparecen en la Tabla A.3 del Anexo. En las Figuras 6.11 y 6.12 se representa la variación de la cantidad retenida de violeta de metilo en función del tiempo para unas concentraciones iniciales de 50 mg L^{-1} y 100 mg L^{-1} , respectivamente.

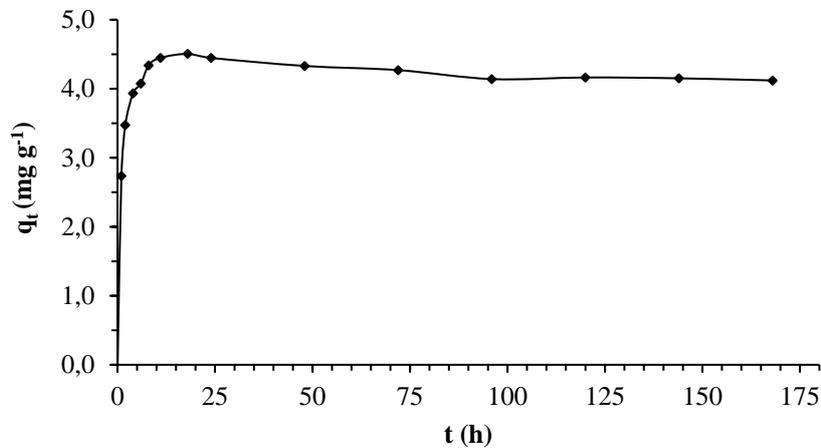


Figura 6.11. Variación de la cantidad retenida de VM ($C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$) frente al tiempo.

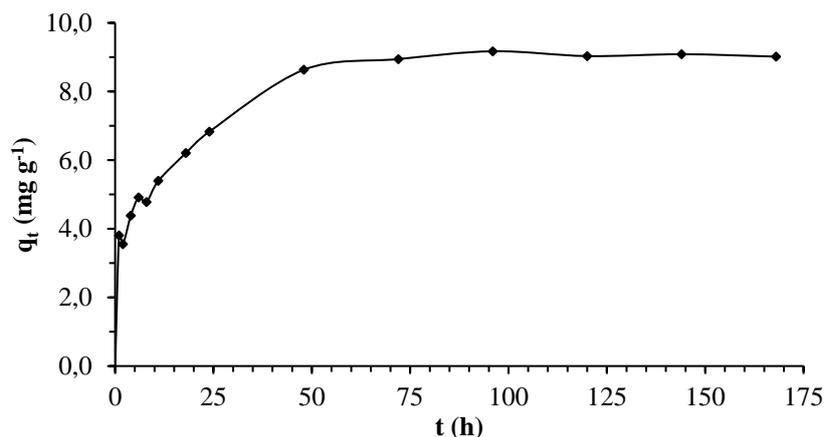


Figura 6.12. Variación de la cantidad retenida de VM ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$) frente al tiempo.

Para cada una de las concentraciones estudiadas, la cantidad retenida por unidad de masa de adsorbente (q_t) aumenta bruscamente al principio del proceso, para luego aumentar de forma gradual con el tiempo hasta que se alcanza el equilibrio en la reacción de adsorción. La cantidad retenida crece rápidamente al principio debido a la

disponibilidad de sitios de adsorción vacantes en la superficie del hidrogel de alginato. Después de una etapa inicial rápida, la velocidad del proceso de adsorción está controlada por la transferencia del adsorbato hacia los sitios interiores del adsorbente.

Cuando la cantidad adsorbida alcanza un valor constante, es decir, que no se elimina más colorante de la disolución, se dice que la cantidad de colorante que se adsorbe sobre el adsorbente está en un estado de equilibrio dinámico con la cantidad de colorante desorbido del adsorbente. El tiempo necesario para alcanzar este estado de equilibrio se denomina tiempo de equilibrio y la cantidad de colorante adsorbida en el tiempo de equilibrio es un reflejo de la capacidad máxima de adsorción de colorante por el adsorbente en estas condiciones particulares.

Como se puede observar en la Figura 6.11, el tiempo de contacto necesario para que la disolución de violeta de metilo, con una concentración inicial de 50 mg L⁻¹, alcanzara el equilibrio fue de 18 horas. Y para la disolución de violeta de metilo, con una concentración inicial de 100 mg L⁻¹ (Figura 6.12), se necesitaron 48 horas para conseguir el equilibrio. Por lo tanto, para asegurar que se alcanzara el equilibrio en la reacción de adsorción, todos los datos experimentales se midieron a las 48 horas.

La Figura 6.12 también muestra que a mayor concentración inicial de colorante aumenta la cantidad de colorante adsorbido, lo que está de acuerdo con lo mencionado anteriormente sobre la relación de dependencia entre la cantidad retenida con la concentración inicial. Un fenómeno similar se observó en la adsorción de colorantes básicos sobre carbones activados.⁵⁵⁻⁵⁶

A bajas concentraciones, los sitios de adsorción retienen el colorante disponible más rápidamente, mientras que, a concentraciones más altas, el tinte se difunde hacia la superficie del adsorbente por difusión intrapartícula. Además, la repulsión estérica entre las moléculas de violeta de metilo podría ralentizar el proceso de adsorción.

El estudio de la velocidad, del orden y del mecanismo por el que transcurre el proceso de adsorción es fundamental para la aplicación de los adsorbentes como materiales descontaminantes. Con el fin de analizar la cinética del proceso de adsorción de violeta de metilo en los gránulos de alginato modificados con lignina, se aplicaron diferentes modelos cinéticos a los datos de la Tabla A.3 del Anexo.

El **modelo de pseudo primer orden** de Lagergen⁵⁷ se puede expresar mediante ecuación lineal 4:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 \times t}{2,303} \quad (4)$$

donde q_e (mg g⁻¹) y q_t (mg g⁻¹) representan las cantidades retenidas de violeta de metilo en el equilibrio y en el tiempo t (h), respectivamente, y k_1 (h⁻¹) es la constante de velocidad de pseudo primer orden. La representación gráfica de $\log(q_e - q_t)$ en función del tiempo (t) da lugar a una línea recta de pendiente k_1 y ordenada en el origen $\log q_e$ como se observa en las Figuras 6.13 y 6.14.

El **modelo de pseudo segundo orden**, desarrollado por Ho y McKay,⁵⁸ se puede escribir como:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

donde q_e es la cantidad retenida en el equilibrio y se pueden determinar experimentalmente a partir de la pendiente; y k_2 (g mg⁻¹ h⁻¹) es la constante de segundo orden que se obtiene de la ordenada en el origen de la gráfica t/q_t frente a t (Figuras 6.15 y 6.16).

El **modelo de difusión intrapartícula**, propuesto por Weber y Morris,⁵⁹ es el modelo cinético más utilizado para predecir la etapa que controla la velocidad del proceso de adsorción; dicho modelo se representa mediante la ecuación:

$$q_t = k_{ip} \times t^{1/2} + C \quad (6)$$

donde k_{ip} ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1/2}$) y C (mg g^{-1}) son la constante de velocidad de difusión intrapartícula y una constante relacionada con el espesor de la capa límite, respectivamente; cuanto mayor sea el valor de C , mayor será el efecto de la capa límite. De la representación de la variable q_t frente al $t^{1/2}$ (Figuras 6.17 y 6.18) se obtienen los valores de la ordenada en el origen y de la pendiente de la recta según la ecuación 6.

Los datos de la Tabla A.3 del Anexo, se transformaron con el fin de poder representarlos de acuerdo con la forma lineal de las ecuaciones cinéticas indicadas anteriormente (Figuras 6.13 - 6.18). En los modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden se aprecia una sola recta en la que la pendiente puede ser positiva o negativa. En el caso del modelo de difusión intrapartícula, la representación gráfica de q_t frente a $t^{1/2}$ (Figuras 6.17 y 6.18) muestra dos tramos lineales, uno inicial de pendiente más acusada y el segundo con una menor pendiente.

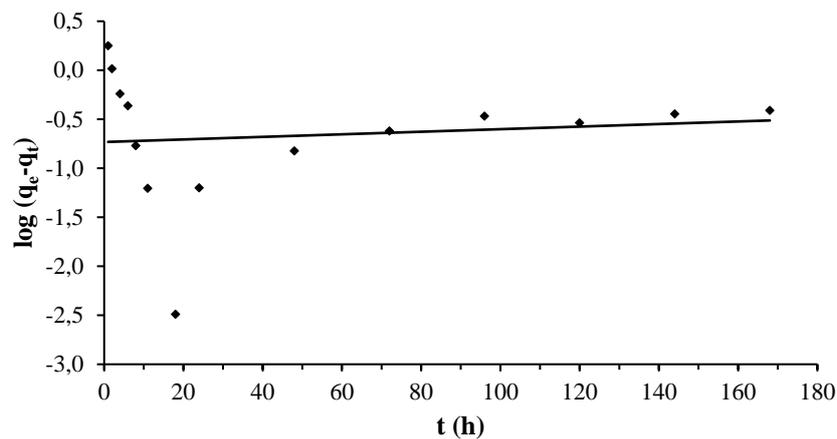


Figura 6.13. Aplicación del modelo de pseudo primer orden a los datos de variación de la cantidad retenida de VM ($C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$) en el hidrogel de alginato modificado.

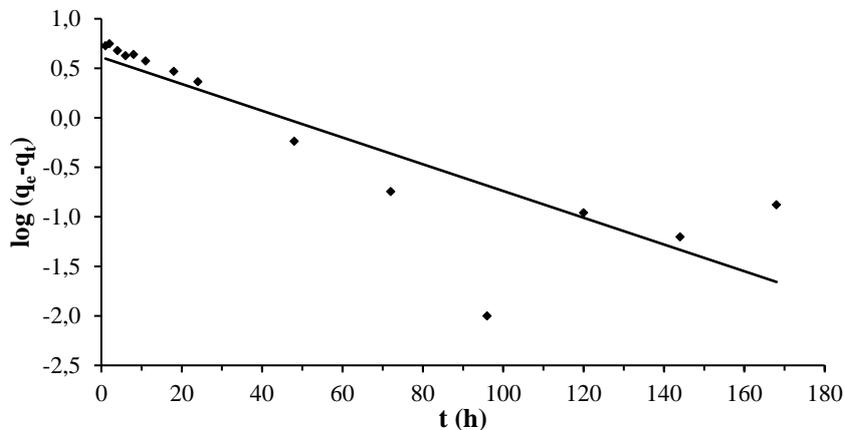


Figura 6.14. Aplicación del modelo de pseudo primer orden a los datos de variación de la cantidad retenida de VM ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$) en el hidrogel de alginato modificado.

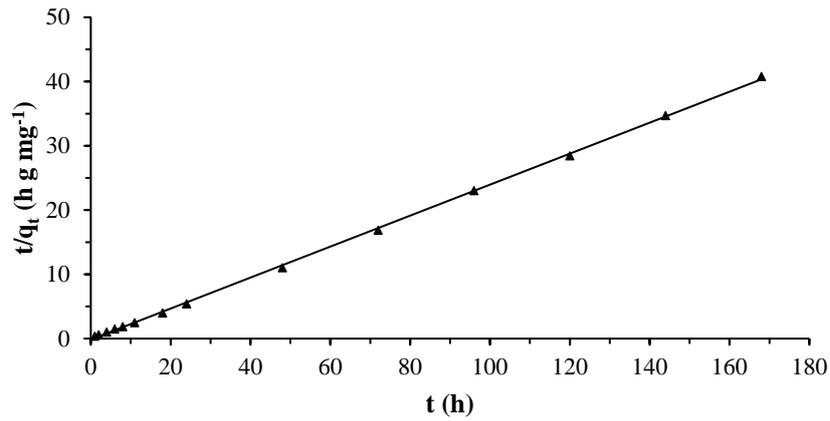


Figura 6.15. Aplicación del modelo de pseudo segundo orden a los datos de variación de la cantidad retenida de VM ($C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$) en el hidrogel de alginato modificado.

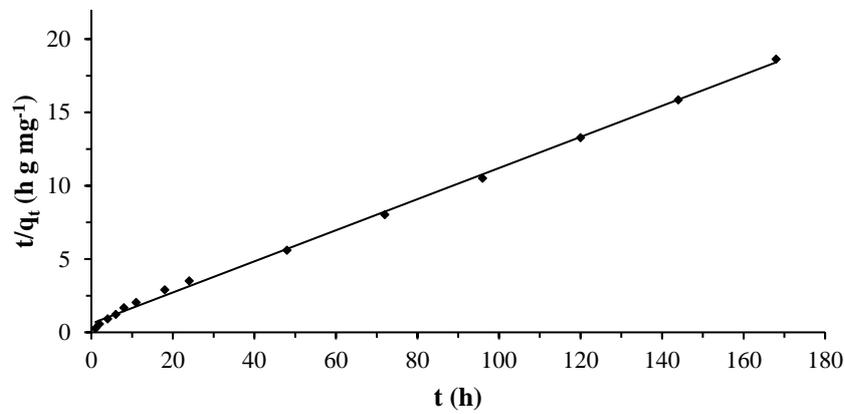


Figura 6.16. Aplicación del modelo de pseudo segundo orden a los datos de variación de la cantidad retenida de VM ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$) en el hidrogel de alginato modificado.

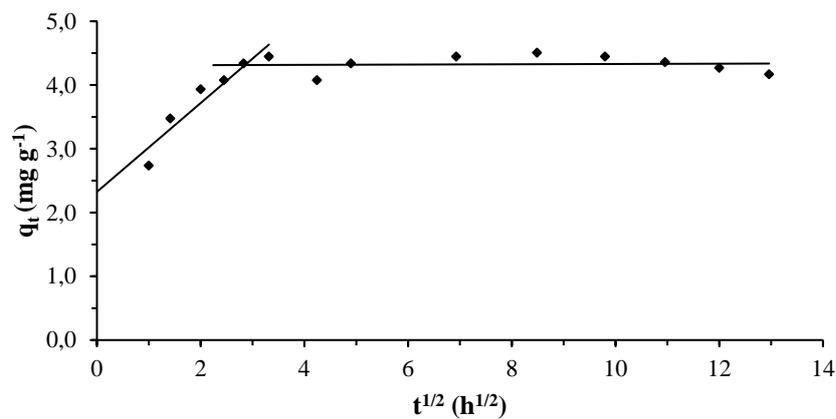


Figura 6.17. Aplicación del modelo de difusión intrapartícula a los datos de variación de la cantidad retenida de VM ($C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$) en el hidrogel de alginato modificado.

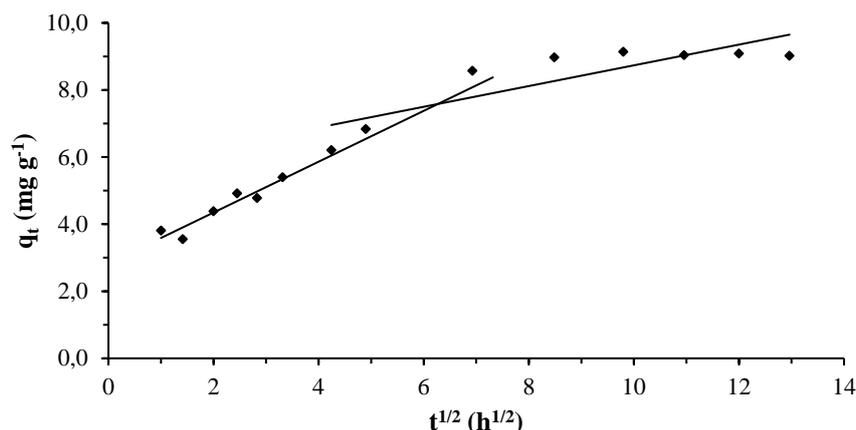


Figura 6.18. Aplicación del modelo de difusión intrapartícula a los datos de la cantidad retenida de VM ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$) en el hidrogel de alginato modificado.

A partir del ajuste por mínimos cuadrados lineal de los datos transformados de la Tabla A.3 del Anexo, se obtuvieron los valores correspondientes a los distintos parámetros de los tres modelos aplicados, los cuales se muestran en la Tabla 6.3; en la que se incluyen los valores experimentales de la cantidad de violeta de metilo retenida en equilibrio ($q_e(\text{experimental})$ (mg g^{-1})), que se corresponden a los valores máximos de q_t (mg g^{-1}) para cada una de las concentraciones de VM estudiadas. Estos valores de q_e (experimental) se observan en las Figuras 6.11 y 6.12.

Tabla 6.3. Parámetros cinéticos de la adsorción de VM en el hidrogel de alginato modificado con lignina.

Parámetro	50 mg L^{-1}	100 mg L^{-1}
Datos experimentales		
$q_e(\text{experimental})$ (mg g^{-1})	4,51	9,15
Pseudo primer orden		
q_e (mg g^{-1})	0,48	1,84
k_1 (h^{-1})	-0,003	-0,031
R^2	0,013	0,751
Pseudo segundo orden		
q_e (mg g^{-1})	4,15	9,43
k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	0,211	0,511
R^2	0,999	0,998
Difusión intrapartícula (primera etapa)		
C (mg g^{-1})	2,33	2,83
k_{ip1} ($\text{mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	0,697	0,758
R^2	0,905	0,892
Difusión intrapartícula (segunda etapa)		
C (mg g^{-1})	4,31	5,65
k_{ip2} ($\text{mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	0,002	0,309
R^2	0,748	0,738

Como se puede observar a partir de los valores de q_e determinados y del valor bajo de R^2 , el modelo cinético de pseudo primer orden no es el adecuado para describir el proceso cinético. Sin embargo, el valor R^2 correspondiente al modelo de pseudo segundo orden es mayor que 0,99; asimismo, los valores q_e calculados a partir este modelo son próximos a los valores de q_e determinados experimentalmente. Por ello, se puede indicar que el modelo de pseudo segundo orden es el más adecuado para describir la cinética de adsorción de VM sobre los gránulos de alginato modificados con lignina,⁴³⁻⁶⁰ esto sugiere que la velocidad general del proceso de adsorción podría estar controlada por un mecanismo que implique una atracción electrostática entre la carga positiva del colorante y la carga negativa de la superficie del adsorbente, además de posibles interacciones por enlaces de H.

Con objeto de obtener una mayor información acerca del mecanismo de adsorción, también se aplicó el modelo de Weber y Morris. La presencia de dos tramos lineales indica que la adsorción de violeta de metilo sobre el hidrogel transcurre de forma muy rápida al inicio del proceso debido a la baja competencia entre las moléculas del adsorbato y a la gran superficie disponible del adsorbente, y posteriormente, se desarrolla una etapa más lenta, por un bajo gradiente de concentración, que conduce al estado de equilibrio. Dado que los valores de k_{ip1} (pendiente de la primera etapa lineal) son más altos que los obtenidos para k_{ip2} (pendiente de la segunda etapa lineal), se puede deducir que la difusión intrapartícula controla, principalmente, la adsorción de violeta de metilo sobre el bioadsorbente basado en alginato. Por otro lado, se puede comprobar que las rectas correspondientes a la primera etapa no pasan por el origen, lo que sugiere que también hay que tener en cuenta la difusión de la capa límite como parte del mecanismo de adsorción.⁴²

6.2.5. Isotherma de adsorción

Siguiendo el método operativo descrito en el apartado 5.5.5, se obtuvieron los datos correspondientes al proceso de adsorción en régimen estático del violeta de metilo sobre un hidrogel de alginato modificado con lignina. Estos datos aparecen reflejados en la Tabla A.4 del Anexo, dichos datos representados en la forma cantidad de violeta de metilo adsorbido en equilibrio por unidad de masa de adsorbente (mg g^{-1}) en función de la concentración de violeta de metilo en equilibrio (mg L^{-1}) se muestra en la Figura 6.19.

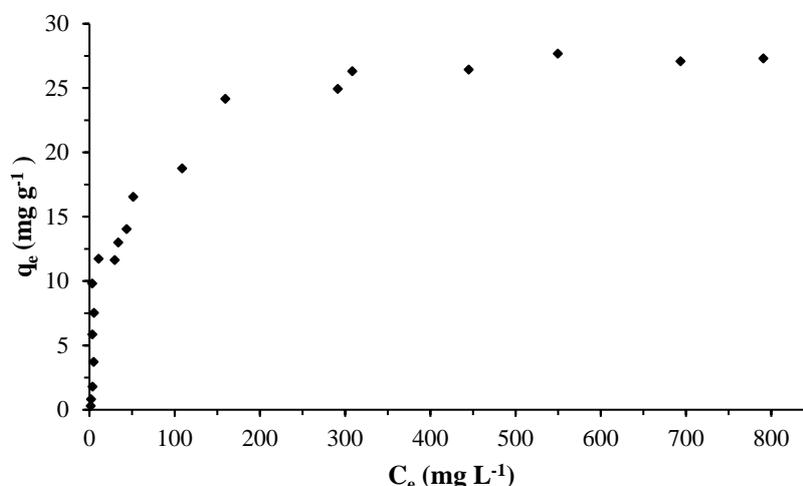


Figura. 6.19. Isotherma del proceso de adsorción del VM sobre el hidrogel.

Como se puede observar, la isoterma de adsorción obtenida está bien definida en el intervalo de concentraciones estudiado. Dicha isoterma se puede considerar del tipo “L” de la clasificación de Giles,⁶¹ lo cual indica una afinidad media de las moléculas de adsorbato por la superficie del adsorbente. La elevada pendiente inicial podría ser indicativa de una relativamente alta afinidad de las moléculas de violeta de metilo por la superficie del bioadsorbente. A altas concentraciones, dicha isoterma se puede considerar del subtipo II de la citada clasificación. Para poder explicar y evaluar el proceso de adsorción que tiene lugar entre el hidrogel de alginato modificado con lignina y el colorante violeta de metilo se han utilizado diferentes modelos aplicables a los procesos de adsorción en disolución.⁴⁵

Isoterma de Langmuir

Este modelo se basa en la homogeneidad de la superficie del adsorbente, en donde todos los centros de adsorción son idénticos; el proceso de adsorción transcurre con la formación de una monocapa de moléculas de adsorbato sobre la superficie del adsorbente y, además, no hay interacciones laterales entre las moléculas del adsorbente.⁶² La forma lineal de la ecuación Langmuir se representa como:⁴²

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} \times b} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (7)$$

donde C_e (mg L^{-1}) y q_e (mg g^{-1}) son la concentración y la cantidad de tinte adsorbido en el equilibrio, respectivamente, q_{\max} (mg g^{-1}) es la capacidad máxima de adsorción del adsorbente y b es el coeficiente de Langmuir (L mg^{-1}) que indica la afinidad por el sitio de adsorción.

Isoterma de Freundlich

Este modelo asume que el adsorbente presenta una superficie heterogénea, que los sitios de adsorción no son equivalentes y por tanto que el proceso de adsorción tiene lugar en multicapa.⁶³ La forma lineal de la ecuación de Freundlich es la que se muestra en la ecuación 8:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (8)$$

donde C_e (mg L^{-1}) y q_e (mg L^{-1}) tienen el mismo significado que en la ecuación 7, K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$) y n son coeficientes de Freundlich que indican respectivamente la relación entre la capacidad y la intensidad de adsorción. Para que el proceso de adsorción sea favorable, $1/n$ tiene que ser menor a 1.

Isoterma de Temkin

El modelo de Temkin mide los efectos de las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente y da una idea del calor de adsorción del proceso.⁶⁴ La ecuación que se ajusta a este modelo se expresa de la siguiente manera (ecuación 9):

$$q_e = B \ln A_T + B \ln C_e \quad (9)$$

donde $B = R T b_T^{-1}$, B y b_T (J mol^{-1}) son coeficientes de Temkin, R es la constante universal de los gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), y A_T (L mg^{-1}) es la constante de equilibrio de enlace correspondiente al máximo de energía de enlace.

Isoterma de Dubinin-Radushkevich

El modelo de Dubinin-Radushkevich se aplica generalmente a los mecanismos de adsorción con distribuciones de energía Gaussiana en superficies heterogéneas e informa de si el proceso de adsorción es de tipo físico, de intercambio de iones o químico.⁶⁵ La ecuación lineal que lo define es la ecuación número 10:

$$\ln q_e = \ln q_{\max} - K_D \varepsilon^2 \quad (10)$$

donde K_D ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$) es la constante de Dubini-Radushkevich, la cual se refiere a la energía de adsorción y ε (J mol^{-1}) es el potencial de Polanyi que se calcula con la ecuación 11:

$$\varepsilon = R T \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (11)$$

donde R ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) es la constante de los gases ideales, T (K) es la temperatura absoluta. La constante de Dubini-Radushkevich se utiliza para calcular la energía libre de adsorción E que se define como:⁶⁶

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_D}} \quad (12)$$

Si E es inferior a 8 kJ mol^{-1} , las adsorciones físicas serán las mayoritarias en el proceso. Si el valor se encuentra entre 8 y 16 kJ mol^{-1} , la adsorción será principalmente por intercambio de iones. Y cuando el valor sea superior a 16 kJ mol^{-1} , la reacción será por adsorción química.⁴⁵

Los datos experimentales que aparecen en la Tabla A.4 del Anexo, se transformaron con objeto de obtener los valores en la forma adecuada y así poder estudiar si se ajustan o no a los modelos cinéticos ya indicados. Dichos datos se representaron gráficamente y se obtuvieron las Figuras 6.20–6.23.

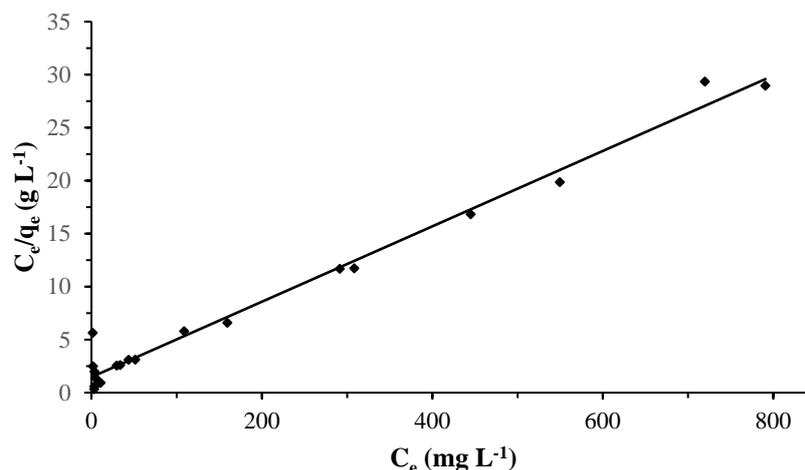


Figura 6.20. Aplicación del modelo de isoterma de Langmuir a los datos del proceso de adsorción de violeta de metilo sobre el hidrogel de alginato modificado con lignina.

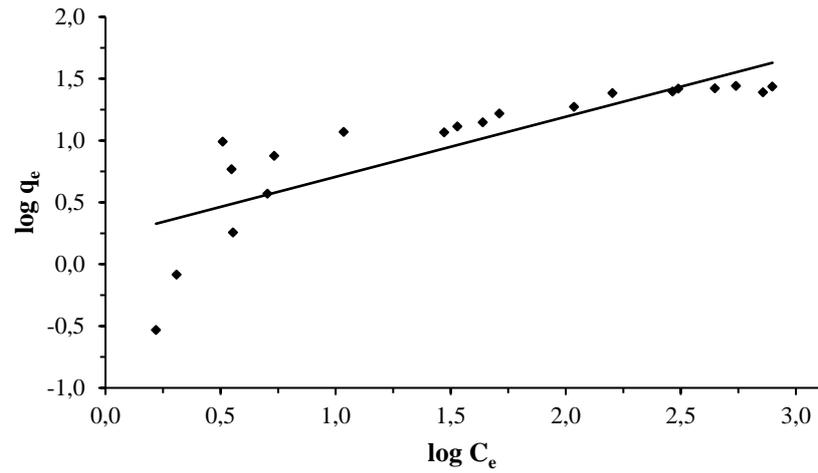


Figura 6.21. Aplicación del modelo de isoterma de Freundlich a los datos del proceso de adsorción de VM sobre el hidrogel de alginato modificado con lignina.

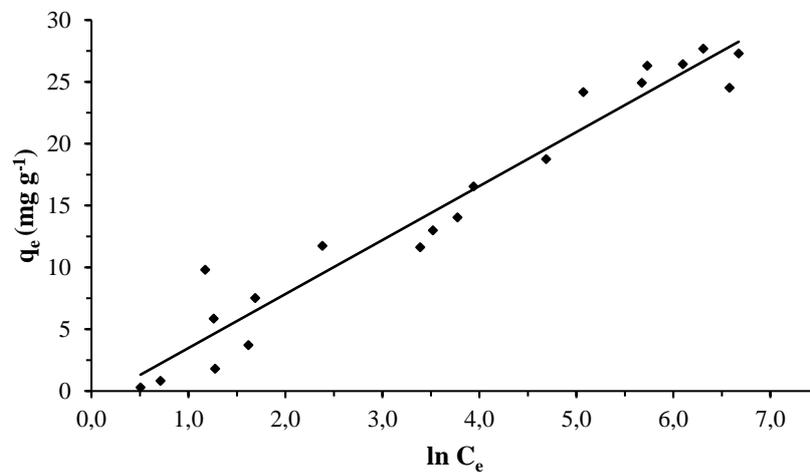


Figura 6.22. Aplicación del modelo de isoterma de Temkin a los datos del proceso de adsorción de VM sobre el hidrogel de alginato modificado con lignina.

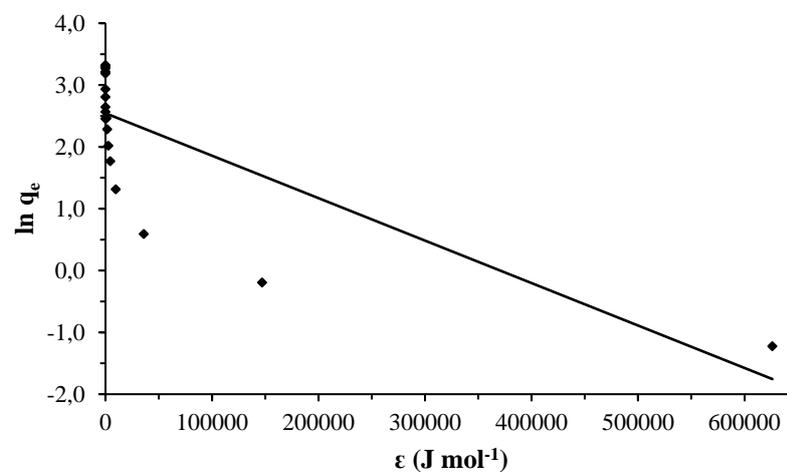


Figura 6.23. Aplicación del modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich a los datos del proceso de adsorción de VM sobre el hidrogel de alginato modificado con lignina.

A partir del ajuste realizado a las rectas por el método de mínimos cuadrados se obtuvieron la pendiente y la ordenada en el origen de cada uno de los modelos, de los cuales se calcularon sus respectivos parámetros y se incluyeron en la tabla 6.4, junto con sus correspondientes coeficientes de correlación.

Tabla 6.4. Parámetros de las isothermas sobre la adsorción de VM en el hidrogel de alginato modificado.

Parámetro	Resultado
Isoterma de Langmuir	
q_{\max} (mg g ⁻¹)	28,2
b (L mg ⁻¹)	0,052
R^2	0,981
Isoterma de Freundlich	
$1/n$	0,486
K_F (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	1,25
R^2	0,690
Isoterma de Temkin	
B	4,37
A_T (L mg ⁻¹)	0,816
R^2	0,947
Isoterma de Dubinin- Radushkevich	
K_D (mol ² J ⁻²)	7,0 x 10 ⁻⁶
E (kJ mol ⁻¹)	0,289
R^2	0,595

De la observación de los datos de la Tabla 6.4. se pone de manifiesto que la ecuación propuesta por Langmuir es la que mejor se ajusta a los datos experimentales del proceso de adsorción ($R^2 > 0,98$). El valor q_{\max} obtenido (28,2 mg g⁻¹) es similar a los obtenidos por otros autores para la adsorción de violeta de metilo sobre ceniza de bagazo, caolinita; superior a los obtenidos para la adsorción sobre sepiolita; aunque inferior a los conseguidos para la adsorción sobre carbones activos.⁶⁷⁻⁶⁸ La existencia de una línea recta de pendiente positiva en la Figura 6.19 es coherente con la formación de una monocapa de moléculas de violeta de metilo unidas a la superficie del adsorbente.

Con el fin de obtener una mayor información sobre el proceso de adsorción se calculó el factor de separación (R_L), una constante adimensional característica del modelo de Langmuir definida como:

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (13)$$

donde C_0 (mg L⁻¹) es la concentración inicial más alta de la isoterma y b es la constante de Langmuir (L mg⁻¹). R_L es un número positivo que determina la viabilidad del proceso de adsorción. Si $R_L = 0$, la adsorción es irreversible; si $0 < R_L < 1$, la adsorción es favorable y si $R_L > 1$, la adsorción es desfavorable.⁶⁹ En este caso, para una $C_0 = 1065,46$ mg L⁻¹, se obtiene un valor de 0,0177, el cual indica que la adsorción del violeta de metilo sobre el hidrogel de alginato modificado con lignina es un proceso favorable.

Tras el análisis global del proceso de adsorción se podría indicar que la adsorción de violeta de metilo sobre el hidrogel de alginato modificado con lignina tiene lugar a través

de una combinación de interacciones, las más importante de todas ellas son las interacciones de tipo electrostático entre las cargas positivas del colorante y las cargas negativas de los grupos carboxílicos distribuidos a lo largo del esqueleto de alginato. Adicionalmente, podrán existir otras interacciones, tales como enlaces por enlaces de hidrógeno entre el par de electrones no compartido del nitrógeno en la molécula de violeta de metilo y el hidrógeno de los grupos hidroxilo del alginato y la lignina, o enlaces de hidrógeno entre el hidrógeno unido al nitrógeno cargado positivamente en la molécula del colorante y el oxígeno de los grupos hidroxilo de los componentes del hidrogel.⁷⁰

6.2.6. Estudio del proceso de adsorción en régimen dinámico

La representación gráfica de la concentración de colorante en el efluente en función del volumen eluido o del tiempo transcurrido para una columna con una altura de lecho específica se denomina curva de rotura. La evaluación de la curva de rotura es necesaria para verificar la viabilidad de un adsorbente en aplicaciones industriales.⁷¹ El estudio de las curvas de rotura requiere analizar las características operativas de un lecho empacado, como son las concentraciones de entrada, los caudales de alimentación, la altura del lecho o el diámetro de la columna.⁷²

Siguiendo el método experimental descrito en el apartado 5.5.6, se han obtenido los datos correspondientes al proceso de adsorción en régimen dinámico del violeta de metilo. Con objeto de obtener las curvas de rotura, los datos experimentales se han representado en la forma C/C_0 frente al tiempo (h). En la Figura 6.24 se representan las curvas de rotura relacionadas con el estudio de la influencia de la masa de adsorbente utilizada (altura del lecho), mientras que en la Figura 6.25 se muestran las correspondientes a la influencia de la concentración de la disolución de entrada.

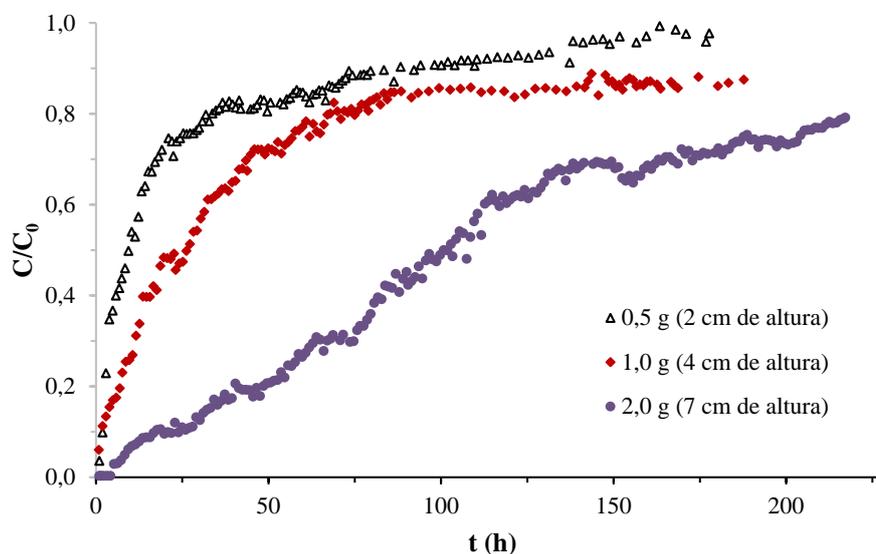


Figura 6.24. Curvas de rotura a distintas masas de adsorbente.

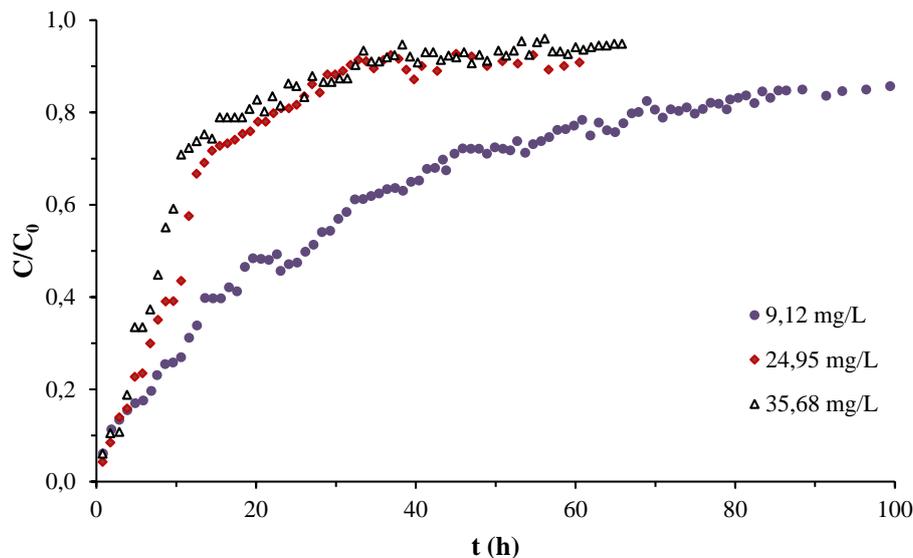


Figura 6.25. Curvas de rotura a distintas concentraciones iniciales de disolución de violeta de metilo.

La adsorción de colorantes en columnas depende, entre otros factores, de la cantidad de sólido adsorbente usado. En la Figura 6.24 se puede observar como a medida que la masa de adsorbente aumenta, aumenta la altura de lecho, y la forma y la pendiente de las curvas de rotura son diferentes; se ve que la pendiente de la curva disminuye conforme aumenta la altura del lecho, lo que implica una mayor cantidad de colorante retenido. También se puede ver que las curvas no muestran el perfil característico en “S” que se suele obtener en los sistemas de adsorción ideales. El tipo de perfil en “S” está asociado con adsorbatos que presentan estructuras sencillas y diámetros moleculares pequeños, lo cual no ocurre en este caso.

La Figura 6.25 muestra el efecto de la concentración inicial para una altura constante de lecho de 4 cm y un flujo de 30 mL h^{-1} . Se puede observar que conforme aumenta la concentración inicial, la curva de rotura se desplaza hacia el origen, de igual manera se ve como la columna alimentada con la concentración más alta se satura más rápidamente.

Con objeto de poder completar este estudio y poder evaluar el rendimiento de las columnas preparadas, se calculan distintos parámetros de estas.⁷³

Se establecen los valores correspondientes a el tiempo de saturación o agotamiento (t_g), que se define como el tiempo necesario para que la concentración en el efluente sea superior al 90 % de la concentración de alimentación.

El tiempo de servicio o tiempo de rotura (t_r), se expresa como el tiempo necesario para que $C/C_0 \geq 0,1$.

El tiempo total a partir del volumen de efluente tratado (V_{ef}), se obtiene como:

$$t_{total} = \frac{V_{ef}}{Q} \quad (14)$$

donde t_{total} (h) es el tiempo total de duración del experimento y Q (mL h^{-1}) es el flujo que circula a través de la columna.

La masa total de colorante adsorbida (mg) se calculó mediante la integración mostrada en la ecuación 15:

$$q_{\text{total}} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{\text{total}}} C_R dt \quad (15)$$

donde C_R es la concentración de colorante adsorbido (mg L^{-1}) que se calcula como:

$$C_R = C_0 - C_t \quad (16)$$

La masa total de violeta de metilo (mg) que pasa a través de la columna se puede determinar a partir de la siguiente expresión:

$$m_{\text{total}} = \frac{C_0 Q t_{\text{total}}}{1000} \quad (17)$$

El porcentaje de colorante eliminado se puede calcular a partir de la relación entre la cantidad adsorbida y la cantidad total tratado como:

$$R (\%) = \frac{q_{\text{total}}}{m_{\text{total}}} \times 100 \quad (18)$$

Finalmente, la masa de violeta de metilo eliminado por unidad de masa de adsorbente q_e (mg g^{-1}) y la concentración en el equilibrio C_e (mg L^{-1}) se pueden calcular mediante las ecuaciones 19 y 20, respectivamente:

$$q_e = \frac{q_{\text{total}}}{m} \quad (19)$$

$$C_e = \frac{m_{\text{total}} - q_{\text{total}}}{V_{\text{ef}}} \times 1000 \quad (20)$$

Los parámetros descritos y calculados se recogen en la Tabla 6.5 tanto para el estudio de la influencia de la masa de hidrogel de alginato modificado con lignina, como para el estudio de la influencia de la concentración inicial de violeta de metilo.

Tabla 6.5. Parámetros calculados a partir de las curvas de rotura en las que se estudió la influencia de la masa de adsorbente y la concentración inicial de colorante.

COLUMNAS	1	2	3	4	5	6
C_0 (mg L^{-1})	9,12	24,95	35,68	9,12	9,12	9,12
$m_{\text{adsorbente}}$ (g)	1,0	1,0	1,0	0,5	1,0	2,0
altura lecho (cm)	4	4	4	2	4	7
PARÁMETROS						
V_r (mL)	56	52	52	57	56	500
t_r (h)	1,87	1,73	1,73	1,90	1,87	16,67
V_{ef} (mL)	1980	1815	1974	5331	5632	6514
t_{total} (h)	66,00	60,50	65,80	177,7	187,7	217,1
m_{total} (mg)	18,06	45,28	70,43	48,62	51,36	59,41
q_{total} (mg)	8,12	11,35	14,07	7,36	13,11	30,06
R (%)	44,97	25,06	19,98	15,14	25,52	50,6
q_e (mg g^{-1})	8,12	11,35	14,07	14,72	13,11	15,03
C_e (mg L^{-1})	5,02	18,70	28,55	7,74	6,79	4,51

Los parámetros de la Tabla 6.5 ponen de manifiesto que la cantidad de violeta de metilo retenida (q_e) crece al aumentar la concentración inicial de colorante a la misma altura de lecho (4 cm) y aumenta, de igual manera, al incrementar la altura de lecho del hidrogel en las columnas, conservando la misma concentración inicial de colorante (9,12 mg L⁻¹). Esto coincide con lo descrito sobre las gráficas de las curvas de rotura (Figuras 6.24 y 6.25). El porcentaje de colorante eliminado (R) disminuye al aumentar la concentración inicial de VM para una altura de lecho constante (4 cm)). Por otra parte, el aumento de la altura de lecho de la columna favorece la eliminación del colorante, obteniéndose un valor máximo de eliminación del 50,6% al utilizar la columna con mayor masa de gránulos de alginato modificado con lignina (2,0 g), es decir, con la mayor altura de lecho (7 cm) .

6.2.7. Regeneración del adsorbente

En la Figura 6.26 se representaron los porcentajes de eliminación del violeta de metilo frente al número de ciclos de regeneración con etanol y agua destilada, utilizando los datos obtenidos siguiendo la metodología descrita en el apartado 5.5.7, los cuales se recogen en la tabla A.7 del Anexo.

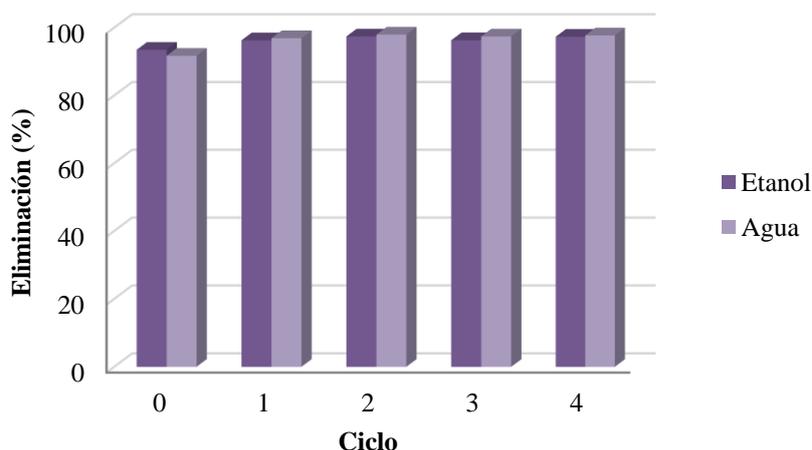


Figura 6.26. Representación de porcentaje de eliminación según el número de ciclo de regeneración con etanol y con agua destilada.

Los lavados con agua y etanol dan resultados similares en el porcentaje de eliminación de violeta de metilo, aproximadamente un 97 %. Se aprecia un ligero aumento del porcentaje de eliminación del tinte en el paso del ciclo 0 al ciclo número 1, el cual está producido por el efecto del hinchamiento de las esferas de hidrogel, ya que en el ciclo 0 no estaban hinchadas cuando se añadieron a la disolución.

7. CONCLUSIONES

Tras el estudio realizado sobre la preparación y caracterización de un hidrogel de alginato modificado con lignina y su posible aplicación en la eliminación del tinte violeta de metilo de disoluciones acuosas, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- Mediante un proceso de gelificación ionotrópica se obtuvieron gránulos uniformes de hidrogel de alginato modificado con lignina, en donde ésta se encuentra homogéneamente dispersa en la matriz de alginato.

- Del análisis de los parámetros operacionales sobre el proceso de adsorción se puede establecer que la masa óptima de adsorbente es de 0,25 g y que en el intervalo de pH comprendido entre 4 y 8, la cantidad adsorbida de violeta de metilo alcanza su valor máximo. Por otro lado, un incremento de la concentración inicial da lugar a un aumento en la cantidad de colorante retenido.
- El estudio cinético del proceso de adsorción mostró, por una parte, que el tiempo necesario para que se alcance el equilibrio es de 48 horas, mientras que la aplicación de los modelos cinéticos indica que el proceso sigue una cinética de pseudo segundo orden.
- La isoterma obtenida se puede clasificar como tipo L de la clasificación de Giles, lo que es indicativo de una mediana afinidad del adsorbente por las moléculas de adsorbato. El ajuste de los datos experimentales a los distintos modelos aplicados pone de manifiesto que el modelo de Langmuir es el que mejor describe el proceso de adsorción del colorante sobre el hidrogel. Esto permitió obtener el valor del parámetro q_{\max} cuyo valor es 28,8 mg g⁻¹.
- El proceso de adsorción en columna mostró que la cantidad retenida de colorante aumenta con el incremento de la altura de lecho de las columnas y de la concentración de la disolución inicial. El porcentaje de eliminación disminuye al aumentar la concentración de la disolución inicial, y aumenta al incrementarse la altura de lecho del adsorbente en las columnas.
- El estudio de la viabilidad de la recuperación indicó que el hidrogel de alginato modificado con lignina puede ser reutilizado durante 4 ciclos, ya que el porcentaje de eliminación se mantiene constante (aproximadamente un 97 %), utilizando como agentes de lavado alcohol o agua destilada.
- Por todo ello, el hidrogel de alginato modificado con lignina mostró ser un adsorbente eficiente y con un alto potencial para la eliminación de violeta de metilo y otros colorantes catiónicos de disoluciones acuosas.

8. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Pavisthra, K. G.; Kumar, P. S.; Jaikumar, V.; Rajan, P. S. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. **2019**, *75*, 1–19.
- (2) Edwin, B. F.; Russell, J. S. 2009. *High Performance Pigments*. Wiley VCH Verlag GmbH and Co., KgaA. Edición 2ª.
- (3) Singh, H. B.; Bharati, K. A. 2014. *Handbook of Natural Dyes and Pigments*. Woodhead Publishing India Pvt. Ltd.
- (4) Brian, R. *Chem. Matters, American Chemical Society*, New York, 2015.
- (5) Samantha, K.; Agarwal, P. *Indian J. Fibre Text. Res.* **2009**, *34*, 384.
- (6) Chequer, F. M. D.; de Oliviera, G. A. R.; Ferraz, E. R. A.; Cardoso, J.C.; Zanoni, M. V. B.; de Oliviera, D. P., Melih, G. 2013. *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*. InterchOpen Limited.
- (7) Ghaly, A. E.; Ananthashankar, R.; Alhattab, M.; Ramakrishnan, V. V. *Chem. Eng. Process. Technol.* **2014**, *5(1)*, 1.
- (8) Khan, F. I.; Abbasi, S.A.; Loss, J. *Prev. Process Ind.* **1998**, *11*, 261.
- (9) Feketea, G.; Tsaouri, S. *Food Chem.* **2017**, *230*, 578.
- (10) Park, H. W.; Park, S. H.; Park, H. J.; Yang, K. M.; Ahn, K. H.; Kim, J.W.; Oh, K. W.; Kim, B. Y. Pyun, H. B.; Lee, K. U.; Min, J. *Allergy Clin. Immunol.* **2008**, *121(4)*, 1059.
- (11) Nohynek, G. J.; Fautz, R.; Kieffer, F. B.; Toutain, H. *Food Chem. Toxicol.* **2004**, *42*, 527.

- (12) Iwegbue, C. M. A.; Basse, F. I.; Obi, G.; Tesi, G. O.; Martincigh, B. S. *Toxicol.* **2016**, *3*, 464.
- (13) Merzouk, B.; Gourich, B.; Madani, K.; Vial, C. H. *Desalination.* **2011**, *272*, 246.
- (14) Heredia, J. B.; Matín, J. S.; Sánchez, M. T. R. *Appl. Water Sci.* **2011**, *1*, 25.
- (15) Zodi, S.; Merzouk, B.; Potier, O.; Lapicque, F.; Leclerc, J. P. *Sep. Purif. Technol.* **2013**, *108*, 215.
- (16) Steter, J. R.; Barros, W. R. P.; Lanza, M. R. V.; Motheo, A. J. *Chemosphere.* **2014**, *117*, 200.
- (17) Thiam, A.; Sirés, I.; Garrido, J. A.; Rodríguez, R. M.; Brillas, E. *Sep Purif. Technol.* **2015**, *140*, 200.
- (18) Mook, W. T.; Aroua, M. K.; Chakrabarti, M. H.; Low, C. T. J.; Aravind, P. V.; Brandon, N. P. *Electrochim.* **2013**, *94*, 327.
- (19) Elwakeel, K. Z.; El-Kousy, S.; El-Shorbagy, H. G.; El-Ghaffar, M. A. A. *J. Environ. Chem. Eng.* **2016**, *4*(1), 733.
- (20) Mook, W. T.; Ajeel, M. A.; Aroua, M. K.; Szlachta, M. *J. Environ. Sci.* **2017**, *54*, 184.
- (21) An, A. K.; Guo, J.; Lee, E.; Jeong, S.; Zhao, Y.; Leiknes, T. O. *J. Membr. Sci.* **2017**, *525*, 57.
- (22) Mokhtar, N.; Aziz, E. A.; Aris, A.; Ishak, W. F. W.; Ali, N. S. M. *Environ. Chem. Eng.* **2017**, *5*(6), 5721.
- (23) Fontoura, J. T.; Rolim, G. S.; Mella, B.; Farenzena, M.; Gutierrez, M. *J. Environ. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 5076.
- (24) Low, L. W.; Teng, T. T.; Rafatullah, M.; Morad, N.; Azahari, B. *Sep. Sci. Technol.* **2013**, *48*, 1688.
- (25) Tawfik, A.; Zaki, D. F.; Zahran, M. K. *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, *20*, 241.
- (26) Aadi, S.; Eri, S.; Aziziam, S. *ACS Omega.* **2018**, *3*, 15140–15148.
- (27) Ramírez, A.; Benítez, J. L.; Rojas de Astudillo, L.; Rojas de Gáscue, B. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.* **2016**, *36* (2), 108–130.
- (28) Agnihoti, S.; Singhal, R.; *Journal of Polymers and the Environment.* **2019**, *27*, 372–385.
- (29) Ayarza León, J. L. *Revista de Química PUCP*, **2014**, *28*, 1–2.
- (30) Nomtipa, S.; Jetsrisuparb, K.; Knijnenburg, J. T. N.; Tsang, D. C. W. *Bioresource Technology*, **2018**, *272*, 570–581.
- (31) Schutyser, W.; Renders, T.; Van der Bosch, S.; Koelewijn, S. F.; Beckham, G. T.; Sels, B. F. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 852–908.
- (32) Li, C.; Zhao, X.; Wang, A.; Huber, G. W.; Zhang, T. *Chem Rev.* **2015a**, *115*, 11559–11624.
- (33) Li, Z.; Ge, Y.; Wan, L. *Hazard. Mater.* **2015b**, *285*, 77–83.
- (34) Liu, W. J.; Jiang, H.; Yu, H. Q. *Green Chem.* **2015**, *17*, 4888–4907.
- (35) Apul, O. G.; Karanf, T. *Water Res.* **2015**, *68*, 34–55.
- (36) Ralph, J.; Lundquist, K.; Brunow, G.; Lu, F.; Kim, H.; Schatz, P. F.; Marita, J. M.; Hatfield, R. D.; Ralph, S. A.; Christensen, J. H.; Boerjan, W.; *Phytochem.* **2004**, *Rev. 3*, 29–60.
- (37) Suhas, P. J. M.; Carrott, M. M. L.; Carrot, R. *Bioresource Technology*, **2007**, *98*, 2301–2312.
- (38) Baharum, Z.; Akbari, A.; Eftekhari-Sis, B.; *International Journal of Biological Macromolecules.* **2019**, *129*, 187–197.
- (39) Vecino, X.; Devesa-Rey, R.; Cruz, J. M.; Moldes, A. B. *Carbohydrate Polymers.* **2015**, *115*, 129–138.
- (40) Fiol, N.; Escudero, C.; Poch, J.; Villaescusa, I. *Reactive and Funcional Polymers.* **2006**, *66*, 795–807.
- (41) McHugh, D. J.: “Production, Properties and Uses of Alginates”. En McHugh, D. J., (Ed). “Production and utilization of products from commercial seaweeds”. FAO Fisheries Technical Paper 288; Fisheries and Aquaculture Department of the United Nations: Rome, 1987; Capítulo 2.
- (42) Hameed, B. H. *Journal of Hazardous Materials.* **2008**, *154*, 204–212.

- (43) Eskhan, A.; Banat, F.; Selvaraj, M.; Haija, M.A. *Polym. Bull.* **2018**. <https://doi.org/10.1007/s00389-018-2378-y>.
- (44) Bhattacharjee, A.; Ahmaruzzaman, M.; Babita Devi, T.; Nath, J. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* **2016**, 325, 116–124.
- (45) Shenvi S. S.; Isloor, A. M.; Ismail, A. F.; Shilton, S. J.; Al Ahmed, A. *Ind. Eng. Chem. Re.* **2015**, 54, 4965–4975.
- (46) Mendhulkar, V. D.; Yadav, A.; Khankar, S. *Der Pharmacia Lettre.* **2016**, 8(7), 119–128.
- (47) Strzemiecka, B.; Klapiszewski, L.; Jamrozik, A.; Szalaty, T. J.; Matykiewicz, D.; Sterzýnski, T.; Voelkel, A.; Jesionowski, T. *Materials.* **2016**, 9, 517.
- (48) Lim, L. B. L.; Priyantha, N.; Chan, C. M.; Matassan, D.; Chieng, H. I.; Kooh, M.R.R. *Arab J Sci Eng.* **2014**, 39, 6757–6765.
- (49) Bulut, Y.; Aydin, H. *Desalination.* **2006**, 194(1–3), 259–267)
- (50) Chakraborty, S.; Chowdhury, S.; Das Saha, P. *Carbohydr Polym.* **2011**, 86(4), 1533–1541.
- (51) Senthilkumaar, S.; Kalaamani, P.; Subburaam, C.V. *Hazard. Mater.* **2006**, 136, 800–808.
- (52) Vilar, V. J. P.; Botelho, C. M. S.; Boaventura, R. A. R. J. *Hazard. Mater.* **2007**, 147, 120–132.
- (53) Janos, P.; Smidova, V. J. *Colloid Interface Sci.* **2005**, 291, 19–27.
- (54) Ahmad R. *Journal of Hazardous Materials.* **2009**, 171(1–3), 767–773.
- (55) Suhas, P. J. M.; Carrott, M. M. L. R.; Singh, R.; Singh, L. P.; Chaudhary, M. J. *Clean. Prod.* **2017**, 156, 549–555.
- (56) Zou, R.; Quan, H.; Wang, W.; Gao, W.; Dong, Y.; Chen, D. J. *Environ. Chem. Eng.* **2018**, 6, 258–265.
- (57) Ho, Y. S.; McKay, G. *Process Biochem.* **1999**, 34(5), 451–465.
- (58) Ho, Y. S.; McKay, G. *Water Res.* **2000**, 34(3), 735–742.
- (59) Weber, W. J.; Morris, J. C. *J Sanit Eng Div Am Soc Civ Eng.* **1963**, 89(2), 31–60.
- (60) Dogan, M.; Ozdemir, Y.; Alkan, M. *Dyes and Pigments.* **2007**, 75, 701–713.
- (61) Giles; MacEwan; Nakhwa; Smith. *J Che Soc.* **1960**, 786, 3973–3991.
- (62) Langmuir, I. *J Am Chem Soc.* **1916**, 38(11), 2221–2295.
- (63) Freundlich, H. M. F. *Z Phys Chem.* **1906**, 57(A), 385).
- (64) Bhattacharyya, K. G.; SenGrupta, S.; Sarma, G.K. *Appl. Clay Sci.* **2014**, 99, 7–17.
- (65) Dabrowski, A. *Adv. Colloid Interface.* **2001**, 93, 135–224.
- (66) Dubinin, M. M. *Chem. Rev.* **1960**, 60, 235–266.
- (67) Ozdemir, Y.; Dogan, M.; Alkan, M. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, 96(1–3), 419–427.
- (68) Dai, M. J. *Colloid Interface Sci.* **1998**, 1, 6–10.
- (69) Sun, C-J.; Sun, L-Z.; Sun, X-X. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52, 14251–14260.
- (70) Khasri, A.; Ahmad, M. A. *Environ Sci Pollut Res.* **2018**, 25, 31508–31519.
- (71) Sharma, D. C.; Foster, C. F. *Biores Technol.* **1995**, 52, 261.
- (72) R. S. Ramalho. 1977. *Introduction to Wastewater treatment processes*. Laval University, Quebec, Canada Academic Press.
- (73) Sadaf, S.; Bhatti, H. N.; Nausheen, S.; Noreen, S. *Arch Environ Contam Toxicol.* **2014**, 66, 557–571.

ANEXO

ANEXO: DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS DEL ESTUDIO DE LA ELIMINACIÓN DE VIOLETA DE METILO DE DISOLUCIONES ACUOSAS EMPLEADO UN HIDROGEL DE ALGINATO MODIFICADO CON LIGNINA

Tabla A.1. Datos experimentales correspondientes a la determinación de la curva de calibrado del VM.

C (mg L⁻¹)	ABS
0,5	0,044
1,0	0,129
2,0	0,265
4,0	0,592
6,0	0,882
8,0	1,203
10	1,492

Tabla A.2. Datos experimentales correspondientes a la determinación del pH_{PZC} del hidrogel.

pH_i	pH_e
1,12	1,33
2,39	5,59
3,16	4,12
4,25	5,27
5,02	5,27
6,07	5,35
6,89	5,33
8,06	5,75
8,89	5,54
10,02	5,61

Tabla A.3. Datos experimentales correspondientes a la variación en el tiempo de la cantidad retenida de VM por el hidrogel de alginato modificado con lignina.

tiempo (h)	qt _{50 mg L⁻¹} (mg g ⁻¹)	qt _{100 mg L⁻¹} (mg g ⁻¹)
0	0,00	0,00
1	3,22	4,13
2	3,66	4,42
4	4,16	5,12
6	4,44	4,99
8	4,77	5,55
11	4,99	6,91
18	5,15	7,44
24	5,18	7,51
48	5,35	8,71
72	5,35	9,20
96	5,38	9,32
120	5,37	9,46
144	5,36	9,45
168	5,34	9,46

Tabla A.4. Datos experimentales correspondientes al proceso de adsorción en el equilibrio de violeta de metilo en el hidrogel en régimen estático.

C ₀ (mg L ⁻¹)	C _e (mg L ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)
4,61	1,66	0,29
10,29	2,04	0,82
21,68	3,58	1,80
42,22	5,05	3,72
62,36	3,53	5,86
80,87	5,41	7,53
101,67	3,23	9,81
128,26	10,83	11,74
146,70	29,66	11,63
163,84	33,85	13,00
184,32	43,59	14,05
217,55	51,44	16,55
297,60	108,71	18,75
402,24	159,47	24,17
543,21	291,40	24,93
571,65	308,47	26,31
709,26	445,03	26,43
831,17	549,67	27,68
970,94	693,63	27,08
1065,49	790,79	27,31

Tabla A.5. Datos experimentales obtenidos en el estudio de la influencia de la masa de adsorbente en el proceso de adsorción en régimen dinámico.

0,5 g		1,0 g		2,0 g	
V (mL)	C/C ₀	V (mL)	C/C ₀	V (mL)	C/C ₀
28	0,33	25	0,55	28	0,03
57	0,90	56	1,03	41	0,03
86	2,09	86	1,22	62	0,03
115	3,17	116	1,41	94	0,03
144	3,35	146	1,55	125	0,03
173	3,65	176	1,60	156	0,28
202	3,80	206	1,79	187	0,29
223	3,99	228	2,10	218	0,36
252	4,20	258	2,32	249	0,47
281	4,54	288	2,35	280	0,59
310	4,93	318	2,46	311	0,65
339	4,83	348	2,84	342	0,68
368	5,23	378	3,08	374	0,75
397	5,74	408	3,63	406	0,82
426	5,84	438	3,62	438	0,83
455	6,14	468	3,62	469	0,83
484	6,13	498	3,84	500	0,93
513	6,33	528	3,76	531	0,99
543	6,44	558	4,24	562	1,00
572	6,57	588	4,41	593	0,91
630	6,81	618	4,40	624	0,95
659	6,74	648	4,38	655	0,93
672	6,45	678	4,49	686	1,14
701	6,74	692	4,16	716	0,94
730	6,81	723	4,29	747	1,04
759	6,90	754	4,33	778	0,99
788	6,89	785	4,54	809	1,03
817	6,90	816	4,68	840	1,06
846	6,90	847	4,93	871	1,25
875	6,97	878	4,95	902	1,19
896	7,01	909	5,19	933	1,34
925	7,15	940	5,33	964	1,41
954	7,28	971	5,58	995	1,45
983	7,15	1002	5,58	1026	1,63
1012	7,30	1032	5,64	1057	1,51
1041	7,36	1062	5,69	1088	1,60
1070	7,40	1092	5,78	1119	1,73
1099	7,52	1122	5,80	1150	1,62
1128	7,43	1152	5,75	1181	1,65
1157	7,54	1182	5,92	1212	1,96
1186	7,49	1212	5,95	1243	1,86

1215	7,42	1242	6,18	1273	1,83
1244	7,56	1272	6,20	1304	1,83
1256	7,39	1302	6,36	1335	1,82
1343	7,39	1314	6,15	1365	1,68
1372	7,41	1345	6,48	1395	1,87
1401	7,47	1376	6,58	1425	1,70
1430	7,58	1407	6,58	1456	1,91
1459	7,56	1437	6,58	1486	1,97
1488	7,34	1467	6,48	1517	1,98
1517	7,52	1497	6,60	1547	2,02
1600	7,52	1527	6,58	1578	2,03
1629	7,49	1555	6,54	1609	2,19
1658	7,59	1581	6,73	1639	2,08
1687	7,62	1611	6,50	1670	2,34
1716	7,71	1641	6,67	1700	2,33
1745	7,77	1671	6,73	1731	2,40
1774	7,72	1701	6,81	1761	2,57
1797	7,72	1732	6,95	1792	2,52
1826	7,64	1763	6,96	1823	2,60
1855	7,52	1794	7,03	1854	2,71
1884	7,68	1825	7,15	1885	2,80
1913	7,69	1856	6,84	1917	2,93
1938	7,77	1887	7,09	1948	2,87
1967	7,76	1918	6,94	1979	2,64
1996	7,56	1949	6,90	2010	2,86
2025	7,86	1980	7,08	2041	2,89
2054	7,84	2011	7,28	2060	2,97
2083	7,82	2037	7,30	2123	2,86
2112	7,90	2068	7,52	2149	2,98
2141	7,96	2098	7,35	2208	2,83
2170	8,01	2128	7,19	2239	2,84
2199	8,15	2158	7,35	2270	3,07
2228	8,07	2188	7,32	2295	3,16
2299	8,07	2218	7,39	2326	3,16
2328	8,09	2248	7,27	2357	3,29
2357	8,07	2278	7,36	2388	3,41
2386	8,15	2308	7,49	2419	3,64
2502	8,17	2338	7,47	2450	3,76
2589	7,94	2368	7,35	2482	3,72
2647	8,24	2381	7,55	2513	4,01
2763	8,17	2411	7,58	2544	3,98
2821	8,27	2441	7,63	2575	3,95
2943	8,28	2472	7,48	2606	4,25
3001	8,27	2502	7,71	2637	3,87
3059	8,34	2532	7,58	2668	4,14

3117	8,27	2562	7,73	2699	4,29
3175	8,37	2592	7,73	2713	4,02
3233	8,37	2652	7,75	2743	4,10
3291	8,26	2742	7,62	2773	4,18
3310	8,39	2802	7,71	2805	4,41
3400	8,40	2892	7,75	2836	4,15
3490	8,43	2982	7,81	2867	4,53
3580	8,42	3078	7,78	2897	4,67
3670	8,47	3168	7,80	2929	4,55
3760	8,42	3258	7,83	2960	4,51
3850	8,48	3348	7,73	2991	4,64
3940	8,53	3438	7,76	3023	4,75
4117	8,32	3548	7,75	3054	4,74
4146	8,75	3638	7,63	3085	4,87
4233	8,73	3728	7,68	3099	4,61
4320	8,78	3818	7,80	3130	4,97
4407	8,79	3908	7,81	3161	5,14
4465	8,70	3998	7,78	3192	5,10
4552	8,85	4088	7,75	3223	4,56
4697	8,73	4178	7,85	3255	5,02
4784	8,85	4248	7,83	3286	5,35
4900	9,06	4278	7,96	3317	5,50
5039	8,98	4308	8,10	3349	5,06
5129	8,90	4368	7,67	3380	5,71
5303	8,74	4428	8,07	3411	5,77
5331	8,91	4458	7,94	3443	5,90
--	--	4488	7,95	3475	5,77
--	--	4518	7,85	3507	5,66
--	--	4548	7,88	3538	5,87
--	--	4578	7,78	3569	5,73
--	--	4608	7,96	3600	5,80
--	--	4638	8,01	3632	5,86
--	--	4668	7,98	3663	5,90
--	--	4698	7,85	3695	5,86
--	--	4728	7,88	3726	6,00
--	--	4758	7,86	3758	5,82
--	--	4788	7,94	3803	5,96
--	--	4818	7,95	3834	5,94
--	--	4878	7,88	3866	6,05
--	--	4908	7,80	3897	6,16
--	--	4998	7,94	3928	6,34
--	--	5028	7,86	3957	6,30
--	--	5058	7,81	3989	6,38
--	--	5237	8,04	4021	6,45
--	--	5407	7,85	4052	6,41

--	--	5499	7,92	4084	6,20
--	--	5632	7,98	4116	6,43
--	--	--	--	4148	6,56
--	--	--	--	4180	6,45
--	--	--	--	4211	6,50
--	--	--	--	4242	6,57
--	--	--	--	4322	6,54
--	--	--	--	4354	6,59
--	--	--	--	4386	6,57
--	--	--	--	4417	6,54
--	--	--	--	4450	6,54
--	--	--	--	4481	6,60
--	--	--	--	4512	6,45
--	--	--	--	4543	6,48
--	--	--	--	4574	6,25
--	--	--	--	4605	6,19
--	--	--	--	4637	6,30
--	--	--	--	4669	6,15
--	--	--	--	4701	6,30
--	--	--	--	4733	6,30
--	--	--	--	4764	6,45
--	--	--	--	4796	6,51
--	--	--	--	4828	6,44
--	--	--	--	4860	6,55
--	--	--	--	4891	6,64
--	--	--	--	4923	6,61
--	--	--	--	4954	6,69
--	--	--	--	4985	6,69
--	--	--	--	5017	6,62
--	--	--	--	5059	6,55
--	--	--	--	5091	6,85
--	--	--	--	5122	6,75
--	--	--	--	5154	6,82
--	--	--	--	5185	6,62
--	--	--	--	5217	6,73
--	--	--	--	5248	6,72
--	--	--	--	5279	6,78
--	--	--	--	5317	6,75
--	--	--	--	5379	6,78
--	--	--	--	5411	6,87
--	--	--	--	5443	6,74
--	--	--	--	5474	6,84
--	--	--	--	5505	6,86
--	--	--	--	5537	6,97
--	--	--	--	5568	7,01

--	--	--	--	5599	7,01
--	--	--	--	5630	7,11
--	--	--	--	5661	7,15
--	--	--	--	5693	7,05
--	--	--	--	5724	7,06
--	--	--	--	5759	6,90
--	--	--	--	5790	7,03
--	--	--	--	5821	7,05
--	--	--	--	5852	7,04
--	--	--	--	5885	7,01
--	--	--	--	5918	6,91
--	--	--	--	5951	7,03
--	--	--	--	5983	6,98
--	--	--	--	6015	6,95
--	--	--	--	6061	6,98
--	--	--	--	6093	7,01
--	--	--	--	6125	7,15
--	--	--	--	6157	7,24
--	--	--	--	6188	7,26
--	--	--	--	6220	7,26
--	--	--	--	6252	7,30
--	--	--	--	6283	7,30
--	--	--	--	6314	7,30
--	--	--	--	6345	7,37
--	--	--	--	6376	7,43
--	--	--	--	6407	7,39
--	--	--	--	6439	7,41
--	--	--	--	6471	7,47
--	--	--	--	6502	7,49
--	--	--	--	6514	7,51

Tabla A.6. Datos experimentales obtenidos en el estudio de la influencia de la concentración inicial de VM en el proceso de adsorción en régimen dinámico.

9,12 mg L ⁻¹		24,95 mg L ⁻¹		35,68 mg L ⁻¹	
V (mL)	C/C ₀	V (mL)	C/C ₀	V (mL)	C/C ₀
25	0,06	23	0,04	23	0,06
56	0,11	52	0,08	52	0,10
86	0,13	86	0,14	86	0,11
116	0,15	115	0,16	115	0,19
146	0,17	144	0,23	144	0,33
176	0,18	173	0,23	173	0,33
206	0,20	202	0,30	202	0,37
228	0,23	231	0,35	231	0,45
258	0,25	260	0,39	260	0,55
288	0,26	289	0,39	289	0,59
318	0,27	318	0,44	318	0,71
348	0,31	347	0,58	347	0,72
378	0,34	376	0,67	376	0,74
408	0,40	405	0,69	405	0,75
438	0,40	434	0,72	434	0,74
468	0,40	463	0,73	463	0,79
498	0,42	492	0,73	491	0,79
528	0,41	520	0,74	519	0,79
558	0,47	549	0,75	547	0,79
588	0,48	578	0,76	575	0,81
618	0,48	607	0,78	603	0,83
648	0,48	636	0,78	631	0,80
678	0,49	665	0,80	661	0,84
692	0,46	694	0,81	691	0,81
723	0,47	723	0,81	721	0,86
754	0,47	752	0,82	751	0,86
785	0,50	781	0,84	781	0,83
816	0,51	810	0,86	811	0,88
847	0,54	839	0,84	853	0,87
878	0,54	868	0,88	883	0,87
909	0,57	897	0,88	913	0,87
940	0,58	926	0,89	943	0,87
971	0,61	955	0,90	973	0,90
1002	0,61	984	0,91	1003	0,93
1032	0,62	1013	0,91	1033	0,91
1062	0,62	1042	0,90	1062	0,91
1092	0,63	1079	0,91	1091	0,92
1122	0,64	1106	0,92	1120	0,92
1152	0,63	1135	0,92	1149	0,95
1182	0,65	1164	0,89	1178	0,92
1212	0,65	1193	0,87	1207	0,91

1242	0,68	1222	0,90	1236	0,93
1272	0,68	1280	0,89	1265	0,93
1302	0,70	1351	0,93	1294	0,91
1314	0,67	1409	0,92	1323	0,92
1345	0,71	1467	0,90	1352	0,92
1376	0,72	1525	0,91	1381	0,93
1407	0,72	1583	0,91	1410	0,91
1437	0,72	1641	0,92	1439	0,92
1467	0,71	1699	0,89	1468	0,91
1497	0,72	1757	0,90	1510	0,93
1527	0,72	1815	0,91	1539	0,92
1555	0,72	--	--	1568	0,93
1581	0,74	--	--	1597	0,95
1611	0,71	--	--	1626	0,92
1641	0,73	--	--	1655	0,95
1671	0,74	--	--	1684	0,96
1701	0,75	--	--	1713	0,93
1732	0,76	--	--	1742	0,93
1763	0,76	--	--	1771	0,93
1794	0,77	--	--	1800	0,94
1825	0,78	--	--	1829	0,94
1856	0,75	--	--	1858	0,94
1887	0,78	--	--	1887	0,95
1918	0,76	--	--	1916	0,95
1949	0,76	--	--	1945	0,95
1980	0,78	--	--	1974	0,95
2011	0,80	--	--	--	--
2037	0,80	--	--	--	--
2068	0,82	--	--	--	--
2098	0,81	--	--	--	--
2128	0,79	--	--	--	--
2158	0,81	--	--	--	--
2188	0,80	--	--	--	--
2218	0,81	--	--	--	--
2248	0,80	--	--	--	--
2278	0,81	--	--	--	--
2308	0,82	--	--	--	--
2338	0,82	--	--	--	--
2368	0,81	--	--	--	--
2381	0,83	--	--	--	--
2411	0,83	--	--	--	--
2441	0,84	--	--	--	--
2472	0,82	--	--	--	--
2502	0,85	--	--	--	--
2532	0,83	--	--	--	--

2562	0,85	--	--	--	--
2592	0,85	--	--	--	--
2652	0,85	--	--	--	--
2742	0,84	--	--	--	--
2802	0,85	--	--	--	--
2892	0,85	--	--	--	--
2982	0,86	--	--	--	--
3078	0,85	--	--	--	--
3168	0,86	--	--	--	--
3258	0,86	--	--	--	--
3348	0,85	--	--	--	--
3438	0,85	--	--	--	--
3548	0,85	--	--	--	--
3638	0,84	--	--	--	--
3728	0,84	--	--	--	--
3818	0,86	--	--	--	--
3908	0,86	--	--	--	--
3998	0,85	--	--	--	--
4088	0,85	--	--	--	--
4178	0,86	--	--	--	--
4248	0,86	--	--	--	--
4278	0,87	--	--	--	--
4308	0,89	--	--	--	--
4368	0,84	--	--	--	--
4428	0,89	--	--	--	--
4458	0,87	--	--	--	--
4488	0,87	--	--	--	--
4518	0,86	--	--	--	--
4548	0,86	--	--	--	--
4578	0,85	--	--	--	--
4608	0,87	--	--	--	--
4638	0,88	--	--	--	--
4668	0,87	--	--	--	--
4698	0,86	--	--	--	--
4728	0,86	--	--	--	--
4758	0,86	--	--	--	--
4788	0,87	--	--	--	--
4818	0,87	--	--	--	--
4878	0,86	--	--	--	--
4908	0,86	--	--	--	--
4998	0,87	--	--	--	--
5028	0,86	--	--	--	--
5058	0,86	--	--	--	--
5237	0,88	--	--	--	--
5407	0,86	--	--	--	--

5499	0,88	--	--	--	--
5632	0,06	--	--	--	--

Tabla A.7. Datos experimentales de eliminación de VM correspondientes a los ciclos de lavado con etanol y agua destilada.

Agua		Etanol	
Ciclo	Eliminación (%)	Ciclo	Eliminación (%)
0	91,7	0	93,5
1	96,9	1	96,3
2	97,9	2	97,4
3	97,4	3	96,3
4	97,7	4	97,3