

**EVALUACIÓN DE LA DISMINUCIÓN EN LA CARGA CONTAMINANTE DE LOS
COLORANTES ASOCIADOS A LA TINCIÓN DE GRAM MEDIANTE CARBÓN
ACTIVADO ENCAPSULADO EN ALGINATO DE SODIO**

DAVID ALEJANDRO VÁSQUEZ VARGAS

**FUNDACION UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTA D.C
2019**

**EVALUACIÓN DE LA DISMINUCIÓN EN LA CARGA CONTAMINANTE DE LOS
COLORANTES ASOCIADOS A LA TINCIÓN DE GRAM MEDIANTE CARBÓN
ACTIVADO ENCAPSULADO EN ALGINATO DE SODIO**

DAVID ALEJANDRO VÁSQUEZ VARGAS

**Proyecto integral de Grado para optar al título de
INGENIERO QUÍMICO**

**Director,
ALEJANDRO PEREZ FLOREZ
Químico, M. Sc., PhD.,**

**FUNDACION UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTA D.C
2019**

Nota de aceptación:

Ing. Jaime Arturo Calvache

Ing. Iván Ramírez

Bogotá D.C, Agosto, 2019

DIRECTIVAS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente Institucional y Rector del Claustro

DR. MARIO POSADA GARCÍA-PEÑA

Vicerrector de Desarrollo y Recursos Humanos

DR. LUIS JAIME POSADA GARCÍA-PEÑA

Vicerrectoría Académica y de Posgrados

DR. ANA JOSEFA HERRERA VARGAS

Decano Facultad de ingenierías

ING. JULIO CESAR FUENTES ARISMENDI

Director Programa de Ingeniería Química

ING. LEONARDO DE JESÚS HERRERA GUTIÉRREZ

Las directivas de la Universidad de América, los Jurados calificadores y el cuerpo docente no son responsables de los criterios e ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente a los autores.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco profundamente a mi familia por ser la fuente de mi sustento todos los días llenarme de motivación para llegar hasta estas instancias y a la vida por darme la salud y vitalidad para formarme como persona y profesional.

A la Ingeniera Sandra Liliana Mesa Espitia, con su guía y acompañamiento como orientadora de este proyecto, la tesis tuvo una claridad y consistencia, por sus conocimientos profesionales y su manera de impartir conocimiento.

Al doctor Alejandro Pérez Flores, director de este proyecto por ser una fuente incansable de paciencia y dedicación para el desarrollo de este trabajo de grado, sin su ayuda y guía no hubiera sido posible el desarrollo de manera exitosa.

A la Pontificia Universidad Javeriana con su línea de investigación en tecnología ambiental y de materiales ITAM, por abrirme las puertas y permitir realizar investigaciones en sus instalaciones, por su constante e incesante calor humano, por la disposición para siempre contar con lo necesario para el desarrollo de esta tesis, desde equipos, implementos de laboratorio y personal. Especial reconocimiento a Alejandra Barriga por ser una persona con alta calidad humana y voluntad para colaborar en el desarrollo de pruebas en equipos, A Daniella Cualla por ser una persona que siempre me apoyó y me proveyó de ideas a lo largo del trabajo de grado, también por ser una fuente de soporte emocional, A Lorena Lugo por ser una persona que me acompañó y aconsejó a lo largo del proyecto que facilitó algunas labores de préstamo de equipos y por su interés en colaborar.

A Natalia González Prieto, por ser mi amiga, consejera, evaluadora, mi soporte a lo largo de estos años de pregrado, por estar siempre con la mejor disposición y voluntad, sin ella no hubiera sido posible realizar de manera satisfactoria este trabajo de grado para ti mi eterna gratitud y bendiciones.

CONTENIDO

	pág.
1. MARCO TEÓRICO	22
1.1 CONTAMINACIÓN DE FUENTES HÍDRICAS	22
1.2 COLORANTES	22
1.2.1 Fuente de obtención de los colorantes	22
1.2.1.1 Colorantes naturales	23
1.2.1.2 Colorantes sintéticos	23
1.2.2 Clasificación	23
1.2.3 Afinidades tintoriales	24
1.2.4 Métodos de coloración	24
1.2.5 Tinción de gram	25
1.2.5.1 Cristal violeta	26
1.2.5.2 Azul de metileno	27
1.2.5.3 Fucsina	27
1.2.5.4 Lugol	27
1.3 TRATAMIENTO DE AGUAS EN COLOMBIA	27
1.3.1 Tipos de sistemas de tratamiento de aguas residuales	28
1.3.1.1 Por tipo de proceso	28
1.3.2 Por el grado de tratamiento	28
1.3.2.2 Tratamientos primarios	29
1.3.2.3 Tratamientos secundarios	30
1.4 ALTERNATIVAS NO CONVENCIONALES DE TRATAMIENTO DE AGUA	30
1.5 PROBLEMÁTICA DE LLANTAS USADAS	31
1.6 UTILIZACIÓN DE RESIDUOS DE LLANTAS PARA PRODUCCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO	31
1.7 PIROLISIS	32
1.8 PROCESO DE ADSORCIÓN CON CARBÓN ACTIVADO	34
1.9 CLORURO DE CALCIO	34
1.10 ALGINATO DE SODIO	34
1.11 Fundamento de adsorción	36
1.11.1 Aspectos principales adsorción	37
1.11.1.1 Relaciones de equilibrio	38
1.11.1.2 Cinética de la adsorción	39
1.11.1.3 Mecanismos de transporte	39
1.11.1.4 Efectos de mezclado.	40
1.12 ISOTERMAS Y CINÉTICA DE ADSORCIÓN	40
1.12.1 Isoterma de langmuir	40
1.12.2 Isoterma de Freundlich	41
1.12.3 Modelo de primer orden reversible	41
1.12.4 Modelo de pseudo segundo orden	42
1.13 Marco Legal	43

2. METODOLOGÍA	44
2.1 SELECCIÓN DE PARÁMETROS Y CONFIGURACIÓN PARA EL SISTEMA DE ADSORCIÓN	44
2.1.1 Preselección de parámetros para el sistema de adsorción	44
2.1.2 Selección de parámetros para el sistema de adsorción	45
2.1.3 Criterios de selección de parámetros para el sistema de adsorción	46
2.1.4 Selección de la configuración para el sistema de adsorción	52
2.2 IDENTIFICAR LAS VARIABLES DE PROCESO EN LA FORMACIÓN DE ESFERAS DE ALGINATO DE SODIO CON CARBÓN ACTIVADO MEDIANTE UN DESARROLLO EXPERIMENTAL.	53
2.2.1 Experimentos previos	54
2.2.1.1 Desarrollo experimentos previos.	54
2.2.1.2 Medición variable respuesta experimentos previos	56
2.2.2 Diseño experimental	57
2.2.3 Formación de esferas de alginato de calcio	59
2.2.4 Evaluación del proceso de adsorción en configuración vaso precipitado	63
2.2.5 ANOVA	69
2.2.6 Evaluación proceso de adsorción configuración columna	71
2.3 DETERMINAR LA EFECTIVIDAD DEL PROCESO DE ADSORCIÓN A TRAVÉS DEL ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES DEL ADSORBENTE Y QUÍMICAS DEL AGUA RESIDUAL.	71
2.3.1 Caracterización de propiedades superficiales	72
2.3.1.1 SEM	72
2.3.1.2 Pruebas texturales	74
2.3.1.3 Microscopio estereoscópico	75
2.4.1 CARACTERIZACIÓN DE PROPIEDADES QUÍMICAS	76
2.4.1.1 Demanda Química de oxígeno	76
2.4.1.4 Espectrometría UV VIS	78
2.4 ESTABLECER LA CINÉTICA PARA EL PROCESO DE ADSORCIÓN DE LOS COLORANTES DE LA TINCIÓN DE GRAM UTILIZANDO CARBÓN ACTIVADO.	79
2.4.1 Procedimiento cálculo de curva de calibración	80
2.4.2 Procedimiento diluciones solución de agua de tinción de gram	80
2.4.3 Procedimiento isoterma de Langmuir	82
2.4.4 Procedimiento isoterma de Freundlich	82
2.4.5 Procedimiento modelo de pseudo primer orden	83
2.4.6 Procedimiento modelo pseudo segundo orden	83
3. RESULTADOS	84
3.1 EXPERIMENTOS PREVIOS	84
3.1.1 Resultados experimento 0.1 g CA	85
3.1.2 Resultados experimento 0.5 g CA	86
3.2 EVALUACIÓN DEL PROCESO DE ADSORCIÓN	90

3.2.1 Experimento 1 (1 % de alginato de sodio, 0.1 g de carbón activado, 4% CaCl ₂)	90
3.2.2 Experimento 2 (1 % de alginato de sodio, 0.5 g de carbón activado, 4% CaCl ₂)	90
3.2.3 Experimento 3 (2 % de alginato de sodio, 0.1 g de carbón activado, 4% CaCl ₂)	91
3.2.4 Experimento 4 (2 % de alginato de sodio, 0.5 g de carbón activado, 4% CaCl ₂)	92
3.2.5 Análisis de resultados diseño experimental	92
3.2.6 Análisis diseño experimental a partir de datos estadísticos ANO	95
3.2.7 Balances de materia de ensayos diseño experimental	96
3.2.8 Análisis de adsorción en configuración columna	97
3.3 DETERMINAR LA EFECTIVIDAD DEL PROCESO DE ADSORCIÓN	101
3.3.1 SEM Microscopía electrónica de barrido	101
3.3.2 Caracterización de pruebas texturales	102
3.3.2.1 Prueba textural con carbón activado en polvo	102
3.3.2.2 Prueba textural esferas de alginato de calcio con carbón activado	103
3.3.3 Microscopio estereoscópico	104
3.3.4 Demanda química de oxígeno	105
3.3.5 Espectrometría de UV VIS	106
3.4 ESTABLECIMIENTO DE LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN	108
3.4.1 Isotermas de adsorción	108
3.4.1.1 Cristal violeta	108
3.4.1.1.2 Isotherma de Langmuir Cristal violeta	109
3.4.1.1.3 Isotherma de Freundlich Cristal violeta	110
3.4.1.1.3 Isotherma de cristal violeta	111
3.4.1.2 Fucsina	112
3.4.1.2.1 Isotherma de Langmuir Fucsina	113
3.4.1.2.2 Isotherma de Freundlich Fucsina	114
3.4.1.2.3 Isotherma Fucsina	116
3.4.1.3 Azul de metileno	116
3.4.1.3.2 Isotherma de Freundlich Azul de metileno	118
3.4.1.3.3 Isotherma Azul de metileno	119
3.4.2 Modelos cinéticos de adsorción	120
3.4.2.1 Modelo Pseudo primer orden	121
3.4.3 Análisis general del comportamiento cinética de adsorción	125
4.CONCLUSIONES	126
5. RECOMENDACIONES	128
BIBLIOGRAFIA	123
ANEXOS	134

LISTA DE IMÁGENES

	pág.
Ilustración 1 Entrecruzamiento de alginato con iones de calcio	36
Ilustración 2 Organización de cationes de calcio en red de alginato de sodio por crosslinking	37
Ilustración 3 Distribución del carbón activado en polvo en solución (Dificultad de remoción)	45
Ilustración 4 Configuraciones seleccionadas para evaluar el sistema de adsorción Vaso precipitado (Izquierda) columna (Derecha)	52
Ilustración 5 Montaje configuración de columna con bomba peristáltica	53
Ilustración 6 Sistemas de dosificación pipeta Pasteur (der) bureta (izq)	55
Ilustración 7 Espectrofotómetro Thermo Scientific GENESYS 20.	56
Ilustración 8 Representación gráfica diseño experimentos 2 ²	57
Ilustración 9 Equipo HANNA HI 83214	58
Ilustración 10 Esquema general proceso de formación de esferas de alginato de calcio	60
Ilustración 11 Sistema adecuación plancha de calentamiento(Alginato de sodio + carbón activado)	60
Ilustración 12 Esferas de alginato de calcio con carbón activado proveniente de llantas	61
Ilustración 13 Sistema de dosificación por bureta (izq) y por pipeta Pasteur (der)	62
Ilustración 14 Balance de materia para esquema de formación de perlas de alginato de calcio.	63
Ilustración 15 Procedimiento de adsorción posterior a la formación de esferas de algina de calcio	64
Ilustración 16 Balance de materia para configuración vaso precipitado	66
Ilustración 17 Balance de materia para configuración de 3 columnas	68
Ilustración 18 Montaje set de 3 columnas de adsorción	70
Ilustración 19 Columna de adsorción con esferas de alginato de calcio	73
Ilustración 20 Equipo SEM Jeol 6400	73
Ilustración 21 Equipo pruebas texturales	74
Ilustración 22 Estereoscopio serie smx-171	76
Ilustración 23 Equipo DQO	77
Ilustración 24 Equipo espectrometría UV VIS	79
Ilustración 25 Procedimiento para medición de absorbancias de los 3 colorantes.	81
Ilustración 26 Perlas de alginato después de secado (izq) Perlas de alginato en reposo después de 24 horas (Der)	84

Ilustración 27 Perlas de alginato de calcio posterior de reposo de 24 horas y secado	84
Ilustración 28 Solución 50 ppm de cristal violeta Vs Solución después de adsorción a 0.1g de CA (izq) y solución después de adsorción a 0.5 g de CA (der)	89
Ilustración 29 Solución de cristal violeta inicial con esferas secas y reposadas	89
Ilustración 30 Fotografías SEM. Previa adsorción (izq) Posterior a la adsorción (Der)	101
Ilustración 31 Gráfica de composición aparente	102
Ilustración 32 Esferas de alginato de calcio 2% de alginato de sodio y 0.5 g de CA con cortes transversales	104
Ilustración 33 Esferas de alginato de calcio 1% de alginato de sodio y 0.5 g de CA con cortes transversales	105

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1 Cantidad de agua generada en m ³ /ton por industria	23
Tabla 2 Tipos de colorante según naturaleza química	26
Tabla 3 Técnicas de separación ventajas y desventajas	33
Tabla 4 Investigaciones acerca de utilización de alginato de sodio como agente encapsulante	48
Tabla 5 valores en concentración de colorantes de gram utilizados en la universidad Javeriana	52
Tabla 6 Diseño factorial 2 ²	59
Tabla 7 Porcentaje de remoción máximos para experimentación previa 0.1 y 0.5 g de Carbón activado	88
Tabla 8 Porcentaje de remoción según experimentos realizados	93
Tabla 9 Porcentajes de remoción del diseño experimental con sus respectivas replicas	94
Tabla 10 Resultados ANOVA diseño experimental	95
Tabla 11 Resumen de corrientes experimento 1	96
Tabla 12 Resumen de corrientes experimento 2	97
Tabla 13 Resumen de corrientes experimento 3	97
Tabla 14 Resumen de corrientes experimento 3	97
Tabla 15 Evaluación comparativa sistemas de adsorción (Vaso precipitado y columna)	100
Tabla 16 Prueba textural carbón activado en polvo	102
Tabla 17 Prueba textural esferas de alginato de calcio con carbón activado	103
Tabla 18 Resultados DQO	105
Tabla 19 Datos curva de calibración cristal violeta	108
Tabla 20 <i>Datos curva de calibración fucsina</i>	112
Tabla 21 Datos curva de calibración azul de metileno	116
Tabla 22 Parámetros de modelos Freundlich y Langmuir en el estudio de la adsorción	120
Tabla 23 Parámetros Cinéticos modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden	124

LISTA DE GRÁFICAS

	pág.
Gráfica 1 Porcentaje de remoción Vs tiempos a una carga de 0.1 g de Carbón activado	86
Gráfica 2 Porcentaje de remoción Vs tiempo a una carga de carbón activado de 0.5 g	88
Gráfica 3 Curvas de adsorción experimento 1 (1% alginato de sodio, 0.1 g de CA y 4 % de CaCl ₂)	90
Gráfica 4 Curvas de adsorción experimento 2 (1% alginato de sodio, 0.5 g de CA y 4 % de CaCl ₂)	91
Gráfica 5 Curvas de adsorción experimento 3 (2% alginato de sodio, 0.1 g de CA y 4 % de CaCl ₂)	91
Gráfica 6 Curvas de adsorción experimento 4 (2% alginato de sodio, 0.5 g de CA y 4 % de CaCl ₂)	92
Gráfica 7 Curvas de adsorción diseño experimental con porcentaje máximo remoción	94
Gráfica 8 Curvas de adsorción configuración de adsorción a 3 columnas	98
Gráfica 9 Curvas de adsorción comparativas entre vaso precipitado y configuración de 3 columnas	100
Gráfica 10 Gráfica comportamiento de absorbancias Vs tiempo equipo UV VIS replica 1	107
Gráfica 11 Gráfica comportamiento de absorbancias Vs tiempo equipo UV VIS replica 2	108
Gráfica 12 Curva de calibración de cristal violeta	109
Gráfica 13 Isotherma de langmuir linealizada para cristal violeta	109
Gráfica 14 Isotherma de Freundlich linealizada para cristal violeta	110
Gráfica 15 Isotherma de adsorción Cristal violeta	111
Gráfica 16 Curva de calibración fucsina	112
Gráfica 17 Isotherma linealizada de Langmuir Fucsina	113
Gráfica 18 Isotherma linealizada de Freundlich para fucsina	114
Gráfica 19 Isotherma de adsorción fucsina	116
Gráfica 20 Curva de calibración Azul de metileno	117
Gráfica 21 Isotherma de Langmuir linealizada para azul de metileno	117
Gráfica 22 Isotherma de Langmuir linealizada para azul de metileno.....	118
Gráfica 23 Isotherma de adsorción Azul de metileno	120
Gráfica 24 Modelo cinético de pseudo primer orden en cristal violeta, fucsina y azul de metileno	121
Gráfica 25 Modelo cinético de pseudo segundo orden en cristal violeta, fucsina y azul de metileno	122
Gráfica 26 Modelo difusión intrapartícula en cristal violeta, fucsina y azul de metileno	124

LISTA DE ECUACIONES

	pág.
Ecuación 1 Reacción estequiométrica para formación de esferas de alginato de calcio	35
Ecuación 2 Isotherma de langmuir	40
Ecuación 3 Isotherma de Freundlich	41
Ecuación 4 Modelo diferencial de pseudo primer orden	42
Ecuación 5 Modelo de pseudo primer orden integrado	42
Ecuación 6 Modelo diferencial de pseudo segundo orden	42
Ecuación 7 Modelo pseudo segundo orden integrado	43
Ecuación 8 Porcentaje de contaminante remanente en solución	57
Ecuación 9 Porcentaje de remoción del contaminante	57
Ecuación 10 Balance de materia para unidad 1 (Vaso precipitado)	63
Ecuación 11 Balance de materia para unidad 2 (Sistema dosificador)	63
Ecuación 12 Balance de materia para unidad 3 (Formación de esferas)	63
Ecuación 13 Corrección de UPC (unidades color platino cobalto) según factor de dilución	65
Ecuación 14 % de remanente de contaminante en la muestra de adsorción en tiempo t	65
Ecuación 15 % de remoción de contaminante en la muestra de adsorción en tiempo	65
Ecuación 16 Balance de materia para unidad 1 vaso precipitado	66
Ecuación 17 Balance de materia configuración de 3 columnas	68
Ecuación 18 Ecuación general curva de calibración	80
Ecuación 19 Ecuación para obtener la concentración de cada colorante dada a una cierta absorbancia	80
Ecuación 20 Ecuación de capacidad de adsorción	81
Ecuación 21 Isotherma de Langmuir linealizada	82
Ecuación 22 Parámetro adimensional efectividad de adsorción	82
Ecuación 23 Isotherma de freundlich linealizada	82
Ecuación 24 Ecuación cinética de pseudo primer orden	83
Ecuación 25 Ecuación cinética pseudo segundo orden	83

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A Resultados experimentos previo	129
Anexo B Datos Diseño experimental	131
Anexo C Datos Ensayo en 3 columnas	135
Anexo D Caracterización propiedades superficiales	136
Anexo E Pruebas Texturales	137
Anexo F Pruebas texturales esferas de alginato de calcio	149
Anexo G Resultados UV VIS Replica 1	152
Anexo H Datos isothermas	208
Anexo I Datos cinéticos	209

GLOSARIO

ADSORCION: proceso por el cual átomos o moléculas de una sustancia que se encuentra en determinada fase, son retenidas en la superficie de otra sustancia, que se encuentra en otra fase.

AGUAS RESIDUALES: cualquier tipo de agua que presente una alteración negativa en su composición física o química debido a un agente externo, entre las cuales se encuentran las aguas domésticas, urbanas y los residuos líquidos industriales o mineros eliminados, o las aguas que se mezclaron con las anteriormente mencionadas (aguas pluviales o naturales).

ALGINATO DE SODIO: el alginato es un polímero glicosídico constituido por los monosacáridos D-manurónico y L-glucurónico y es extraído de las algas pardas pertenecientes a la clase filogénica *Phaeophyceae*. Es utilizado para gelificar e inmovilizar.

BATCH: en este modo de operación la alimentación es cargada al comienzo de la operación en un recipiente y luego de un cierto tiempo el contenido del recipiente es removido o descargado

CINÉTICA QUÍMICA: es la parte de la química que estudia la velocidad o rapidez con que transcurren las reacciones químicas, y se refiere a la variación de las concentraciones de reactivos y productos con el tiempo.

CLORURO DE CALCIO: es un compuesto químico inorgánico mineral. Posee la particularidad de que a sus iones de calcio produce la precipitación de especies químicas dado que muchos compuestos con el calcio son insolubles.

COLORANTES: se entiende por colorante a cualquier sustancia de origen químico o biológico que contiene en su estructura un grupo cromóforo que le proporciona la capacidad de teñir de forma casi permanente al aplicarlo a un sustrato. Los colorantes difieren de los pigmentos, ya que estos son sustancias coloreadas e insolubles las cuales se dispersan en un medio para su uso.

DIFUSIÓN INTRAPARTICULAR: es, como su nombre indica, un modelo cinético basado en la difusión del adsorbato hasta penetrar en el adsorbente.

ENTRECRUZAMIENTO: consiste en la unión química de dos o más moléculas, generalmente polímeros por un enlace covalente o iónico

ISOTERMAS: describe el equilibrio de la adsorción de un material en una superficie (de modo más general sobre una superficie límite) a temperatura constante.

TINCIÓN DE GRAM: es una técnica de laboratorio que se utiliza rutinariamente en los estudios microbiológicos de las bacterias con el fin de identificar si son bacterias Gram positivas o gram negativas.

TRANSFERENCIA DE MASA: es la tendencia de uno o más componentes de una mezcla a transportarse desde una zona de alta concentración del o de los componentes a otra zona donde la concentración es menor.

RESUMEN

El presente trabajo tiene como objetivo principal la disminución en la carga contaminante de los colorantes asociados a la tinción de gran (Cristal violeta, fucsina) y azul de metileno de las aguas residuales provenientes del laboratorio de microbiología de la Pontificia Universidad Javeriana mediante el planteamiento de un sistema de adsorción con carbón activado obtenido de la pirólisis de llantas y encapsulado en alginato de sodio. Se plantearon dos montajes de sistemas de adsorción ambos realizados en modo de operación batch. El primero consiste en el empleo de un vaso precipitado y el segundo con la utilización de unos instrumentos de vidrio (Columnas) con el fin de evaluar una aproximación hacia un sistema de adsorción en columnas.

A partir de la evaluación de los factores en el diseño experimental se obtiene que las mejores condiciones de operación son al 1% de alginato de sodio, 4 % de cloruro de calcio y 0.5 g de Carbón activado. Obteniendo una remoción de la carga contaminante del 98.48% al cabo de 120 minutos en vaso precipitado y en columnas del 81.82 %. Obteniendo que el mejor escenario es mediante agitación continua en plancha en el sistema Vaso precipitado. Se obtuvo que la capacidad de adsorción máxima fue para cristal de violeta de 2.6793 mg/g para fucsina fue de 0.7225 mg/g y para azul de metileno 0.7937 mg/g.

Los datos presentaron mayor ajuste a la isoterma de Freundlich con los siguientes coeficientes de correlación 0.9994, 0.993 y 0.993 respectivamente. El modelo cinético que se ajustó al comportamiento de la adsorción fue el de pseudo segundo orden con los siguientes coeficientes de correlación respectivamente 0.9984, 0.9994 y 0.9981. Permitiendo esto establecer que los 3 colorantes se ajustan a las suposiciones dadas por estos modelos tales como que la superficie del carbón al ser heterogénea tiene diferentes afinidades y por ende estos lugares se llenarán con mayor rapidez también que existe formación de multicapa, debido a que después de ocuparse la superficie se acumula una encima de otra, por tal razón no existe fenómeno de Quimisorción pues no hay superficie para interactuar.

PALABRAS CLAVE: Adsorción, catálisis, carbón activado, alginato de sodio

KEYWORDS: Adsorption, catalysis, activated carbon, sodium alginate

INTRODUCCIÓN

El desarrollo industrial promueve un acelerado crecimiento de la economía, esto a su vez está directamente relacionado con el empleo de nuevas tecnologías con el fin de suplir las necesidades de un mercado masivo creciente. Industrias como la farmacéutica, textiles, cueros e inclusive el ámbito académico de investigación, utilizan grandes cantidades de colorantes entre sus materias primas principales. Sin embargo, esto ha generado que paralelamente a la producción de las industrias mencionadas, se genere un grave problema de disposición de aguas residuales contaminadas con colorantes por la dificultad en su remoción.

Actualmente las textilerías generan una cantidad de 120 m³ de agua contaminada por tonelada de tela fabricada con una concentración de color entre (100-1300) unidades Hazen, la industria de pulpa y papel 175 m³ por tonelada de papel con una concentración de color de (100-600) unidades Hazen y la industria del cuero 28 m³ por tonelada de piel con una concentración en color entre (400-500) Unidades Hazen¹

En Colombia es una problemática de alta prioridad, numerosas industrias no cumplen con lo requerido por la normativa ambiental y por tal motivo, acarrear millones de multas. En el 2014 en Antioquia se presentó un vertimiento ilegal de colorantes por parte de una empresa. Muchos de estos pigmentos tienen compuestos denominados PCB (Bifenilos policlorados), catalogadas según el programa de las naciones unidas para el ambiente como los 12 más tóxicos, debido a que son precursores de enfermedades graves como el cáncer y de estar presente, defectos congénitos durante el periodo de embarazo²

El riesgo de no realizar un tratamiento previo al vertimiento de estos efluentes repercute en: la salud pública de los habitantes cuyas actividades estén afectadas directamente por una fuente hídrica cercana, incurrir multas por incumplimiento de la resolución 0631 de 2015 de vertimientos de aguas del ministerio de ambiente y además del daño irreversible que causa al medio ambiente acuático.

Con el contexto nacional previamente mencionado, se introduce el problema de investigación a abordar en este trabajo de grado. Actualmente en los laboratorios de microbiología de la Pontificia Universidad Javeriana (PUJ) se generan entre 20 y 40 litros semanales de efluentes provenientes principalmente de los colorantes asociados a la tinción de Gram (Cristal violeta, fucsina) y azul de metileno.

¹ MARTINEZ, A. Contaminación generada por colorantes de la industria textil [en línea] Recuperado en 12-05-19 Disponible en: <https://www.uaeh.edu.mx/scige/boletin/prepa4/n3/e1.html>

² ANÓNIMO. Novedoso método identifica el tipo de colorantes que contaminan los ríos Recuperado en 13-04-19 Disponible en: <https://unperiodico.unal.edu.co/pages/detail/novedoso-metodo-identifica-el-tipo-de-colorantes-que-contaminan-los-rios/>

Numerosos autores reportan la utilización del carbón activado como alternativa para remoción de contaminantes. Esto es debido, a que es uno de los mejores adsorbentes utilizados actualmente. Puede ser obtenido de diversas fuentes tales como cáscaras de palma de aceite, Cascarilla de arroz, cáscara de coco y también a partir de llantas usadas³

En la actualidad se presenta en la ciudad de Bogotá una seria problemática ambiental causada por la generación de más de 18.000 toneladas de llantas usadas al año⁴. Es por esto que la utilización de carbón activado, a partir de los neumáticos usados, presenta una oportunidad de investigación, debido a que la acumulación de estos residuos, son una problemática, al igual que la contaminación por lo colorantes, creciente.

Por este motivo, la línea de investigación en tecnología ambiental y de materiales de la Universidad Javeriana en aras de buscar alternativas para disminuir la carga contaminante, plantea desarrollar una propuesta diferenciadora la cual consiste en proponer un sistema de adsorción, con la utilización de carbón activado proveniente de la pirólisis de llantas de carro usadas cuyo proceso lo realiza la Universidad nacional de Colombia tesis de maestría en desarrollo para posteriormente realizar una encapsulación en alginato de sodio para evaluar la efectividad de la remoción de los colorantes presentes en la tinción de gram.

Esta propuesta, se desarrolla frente a diversos procesos industriales como: separación por membranas, utilización de arcillas modificadas, oxidación avanzada mediante el método fenton con la utilización de combinación de catalizadores tales como Fe-Mn, los cuales son procesos efectivos, pero que representan algunas desventajas como formación de lodos o altos costos de operación. Se busca proponer un método eficaz, sencillo y económico para darle respuesta a los efluentes de mezclas compuestas como la descrita en este proyecto.

³ CASTRILLÓN, M., et al. Carbones activados obtenidos a partir de residuos de llantas con diferente tamaño de partícula. En: Revista colombiana de química. Volumen 40, Número 2, p. 269-282, 2011. ISSN electrónico 2357-3791. ISSN impreso 0120-2804.

⁴ ANÓNIMO. Diagnóstico ambiental sobre el manejo actual de llantas y neumáticos usados generados por el parque automotor de Santa Fe de Bogotá Recuperado en 18-04-19 Disponible en: <http://ambientebogota.gov.co/documents/10157/0/Llantas.pdf>

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la disminución de la carga contaminante de los colorantes asociados a la tinción de gram de las aguas residuales de un laboratorio de microbiología mediante carbón activado encapsulado en alginato de sodio.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Seleccionar la configuración y parámetros para el sistema de adsorción.
- Identificar las variables de proceso en la formación de perlas de alginato de sodio con carbón activado mediante un desarrollo experimental.
- Determinar la efectividad del proceso de adsorción a través del estudio de las propiedades superficiales del adsorbente y químicas del agua residual.
- Establecer la cinética para el proceso de adsorción de los colorantes de la tinción de gram utilizando carbón activado.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 CONTAMINACIÓN DE FUENTES HÍDRICAS

Las sustancias contaminantes tienen un origen antropogénico (agropecuario, industrial urbano) y su presencia en cantidades importantes altera las propiedades del agua, no permite su depuración a través del ciclo natural hidrológico y la hace peligrosa para el consumo humano, la agricultura, la pesca, la flora y la fauna, etc. En cuanto a la actividad industrial, tanto la minería como la metalurgia, la siderurgia y la industria papelera utilizan agua para procesos productivos de refrigeración, transporte, procesamiento y otros.

Los desechos de estos procesos acarrean gran variedad de materiales y sustancias contaminantes que son vaciadas en ríos, lagos y océanos contaminándolos con petróleo, hidrocarburos, breas, aceites minerales fluoruros y compuestos que contienen elementos químicos tóxicos como plomo arsénico selenio manganeso mercurio y radiactivos⁵ Por este motivo, se debe pensar en métodos que disminuyan la carga contaminante del agua.

Por ejemplo, la industria textil, es una de las más importantes en el desarrollo de un país. Sin embargo, es una de las industrias con mayor consumo de agua y las aguas residuales que se generan contienen un gran número de contaminantes de diferente naturaleza, entre los que se encuentran los colorantes. Más de diez mil diferentes tipos de pigmentos y colorantes sintéticos son usados en diferentes industrias como la textil, papelera, cosmética y farmacéutica, entre otras. A continuación, se relaciona la cantidad de agua que genera cada tipo de industria.⁶

1.2 COLORANTES

Los colorantes son sustancias de origen químico o biológico, generalmente tintes, pigmentos, reactivos u otros compuestos, empleados en la coloración de tejidos microorganismos para exámenes microscópicos, debiendo tener al menos, un grupo cromóforo que le proporcione la propiedad de teñir.⁷

1.2.1 Fuente de obtención de los colorantes. atendiendo a la fuente de obtención, los colorantes se clasifican en naturales y sintéticos.⁸

⁵ Anónimo. El problema de la contaminación hídrica. Fundación AQUAE [en línea] Recuperado en 03-05-19 Disponible en: https://www.fundacionaquae.org/wiki-explora/35_contaminacion/index.html#despiece_2

⁶ CORTAZAR, Adriana. Contaminación generada por colorantes de la industria textil [en línea] Boletín científico de la escuela preparatoria No 4 Volumen 2. No 3 Enero 2014 [citado el 11 de noviembre de 2018] Disponible en: <https://www.uaeh.edu.mx/scige/boletin/prepa4/n3/e1.html> ISSN 2007-4905

⁷ ECURED. Colorante. Conocimiento con todo y para todos [en línea] Recuperado en 11-05-19 Disponible en: <https://www.ecured.cu/Colorante>

⁸ ECURED, Opcit p,22

1.2.1.1 Colorantes naturales. Los colorantes naturales son básicamente histológicos, encontrándose entre los empleados con mayor frecuencia, los siguientes⁹:

- **Índigo:** Se obtiene de diversas especies de plantas del género indigófera que contiene indican, el cual se fermenta para producir el colorante.¹⁰
- **Carmín:** Se produce, mediante el tratamiento con alumbre y otras sales metálicas a hembras del insecto cochinilla "Coccus castis".¹¹

Tabla 1 Cantidad de agua generada en m³/ton por

INDUSTRIA	CANTIDAD DE AGUA GENERADA (M ³ /TON)	CONCENTRACIÓN DE COLOR (UNIDADES HAZEN)
Azucarera	0.4 m ³ /Ton caña triturada	150-200
Cervecería	0.25 m ³ /Ton cerveza producida	200-300
Destilería	12 m ³ /Ton de alcohol producido	200-300
Curtido	28 m ³ /Ton de piel	400-500
Pulpa y papel	175 m ³ /Ton de papel	100-600
Textil	120 m ³ /Ton de fibra	1100-1300

industria

Fuente: Adriana C, Claudia, Adelfo, E, Cesar G. Contaminación generada por colorantes de la industria textil (2009)

- **Orceína y Tornasol:** Se obtiene mediante el procesamiento industrial de líquenes de los géneros: Le canora tinctoria y Rosella tinctoria.¹²
- **Hematoxilina:** Este colorante se extrae con éter de la madera de un árbol oriundo de México y de algunos países suramericanos denominados Hematoxilium campechianum.¹³

1.2.1.2 Colorantes sintéticos Se obtiene de la anilina, o es más exactamente del alquitrán de hulla siendo todos derivados del benceno.¹⁴

1.2.2 Clasificación. Los colorantes se clasifican, teniendo en cuenta si la propiedad tintorial se encuentra en el anión o el catión de su estructura química. Sobre esta base se pueden dividir en tres grupos: básicos, ácidos y neutros. Como se puede apreciar en la tabla 2.¹⁵

⁹ ECURED, Opcit p,22

¹⁰ ECURED, Opcit p,22

¹¹ ECURED, Opcit p, 22

¹² ECURED, Opcit p,22

¹³ ECURED, Opcit p, 22

¹⁴ ECURED, Opcit p,22

¹⁵ ECURED, Opcit p,22

- **Colorantes básicos:** La acción colorante está a cargo del catión, mientras que el anión no tiene esa propiedad, por ejemplo: - cloruro de azul de metileno.¹⁶
- **Colorante ácido:** Sucede todo lo contrario, la sustancia colorante está a cargo del anión, mientras que el catión no tiene propiedad, por ejemplo: eosinato- de sodio.¹⁷
- **Colorantes neutros:** Están formados simultáneamente por soluciones acuosas de colorantes ácido y básicos, donde el precipitado resultante, soluble exclusivamente en alcohol, constituye el colorante neutro, que tiene la propiedad tintorial de sus componentes ácidos y básicos, por ejemplo: la Giemsa¹⁸

1.2.3 Afinidades tintoriales. En el proceso de la coloración, ocurre una combinación de reacciones físicas y químicas.¹⁹

- **Reacción física**

Ocurre un fenómeno de absorción similar al que tiene lugar en las materias porosas, considerando que el colorante penetra en los intersticios del cuerpo coloreable y se mantiene allí por la cohesión molecular.²⁰

- **Reacción química**

Las células microbianas son ricas en ácidos nucleicos que portan cargas negativas en formas de grupos fosfato combinándose como colorantes básicos cargados positivamente. Los colorantes ácidos que tienen la acción colorante en el anión no tiñen la célula, empleándose como colorante de contraste para colorear su entorno, como, por ejemplo: la tinta china o la eosina que no colorea al microorganismo, pero sí el fondo del campo microscópico.²¹

1.2.4 Métodos de coloración. Atendiendo a los objetivos que se persigan, los métodos de coloración se clasifican en: Tinción simple, tinción compuesta y tinción especial.²²

- **Tinción simple:** En la tinción simple se utiliza un solo colorante con el que se tiñe rápidamente el microorganismo, utilizándose fundamentalmente para observar su morfología y tamaño. Los colorantes empleados con mayor frecuencia para este tipo de tinción son los siguientes: azul de metileno, violeta cristal y fucsina fenicada, entre otros²³

¹⁶ ECURED, Opcit p,22

¹⁷ ECURED, Opcit p,22

¹⁸ ECURED, Opcit p,22

¹⁹ ECURED, Opcit p,22

²⁰ ECURED, Opcit p,22

²¹ ECURED, Opcit p,22

²² ECURED, Opcit p,22

²³ ECURED, Opcit p,22

- **Tinción compuesta:** En este tipo de tinción, se utiliza más de una sustancia tintórea. Los colorantes se aplican, a la preparación, separados o juntos, formando parte de una solución. En consecuencia, se puede determinar algunas características propias de diversos géneros que permiten diferenciarlo de los demás, por lo que reciben también el nombre de coloraciones diferenciales. Entre los métodos más utilizados se encuentran: La coloración de Gram. y la de Ziehl Neelsen.²⁴

Para propósitos de esta investigación se estudiará la tinción de gram.

1.2.5 Tinción de gram. La muestra de bacterias que se desea teñir es recogida con un hisopo, se procede a extenderla en un portaobjetos y a secarla o bien dejándola secar a temperatura ambiente o con un mechero, con cuidado de no quemar las bacterias. El siguiente paso es fijar la muestra en el portaobjetos mediante la aplicación de metanol durante un minuto. Posteriormente se aplica el tinte de violeta de genciana, también conocido como cristal violeta, al portaobjetos y se deja reposar un minuto. Este colorante puede atravesar cualquier tipo de pared bacteriana por lo que tiñe tanto bacterias gram positivas como gram negativas.²⁵

Luego se enjuaga la muestra con agua y se aplica Lugol, de forma que cubra toda la muestra y se espera durante un minuto. El Lugol es un compuesto formado principalmente por yodo que en este caso lo que hace es fijar el colorante violeta de genciana aún más a la muestra. El yodo del Lugol y el violeta de genciana forman un complejo insoluble en agua capaz de penetrar en la pared de las células bacterianas.²⁶

Posteriormente el portaobjetos debe lavarse con una mezcla de alcohol y acetona durante 30 segundos, en este momento, es cuando finaliza realmente la tinción de Gram, ya que esta mezcla de alcohol y acetona lo que hace es disolver los complejos de Lugol y violeta de genciana.²⁷

De forma opcional, puede realizarse un último paso que consiste en someter a las bacterias a una última tinción para teñir aquellas que son gram negativas de color rosa o rojo. Se hace de forma fácil aplicando durante un minuto un colorante como la safranina o fucsina y luego lavamos con agua.²⁸

²⁴ ECURED, Opcit p,22

²⁵ ECURED, Opcit p,22

²⁶ ECURED, Opcit p,22

²⁷ ECURED, Opcit p,22

²⁸ SALOM, Elena. Tinción de Gram: cómo se hace y para qué se utiliza (2017) [en línea] Recuperado en 11-05-19 Disponible en: <https://cienciatoday.com/tincion-de-gram/>

Tabla 2 Tipos de colorante según naturaleza química

Colorantes	Ejemplos	Productos textiles industriales	Efectos en la salud
Ácidos	Azul ácido 25, Rojo ácido 57, naranja de metilo	Fibras de poliamida poliuretano	Quemaduras e irritación en membranas y mucosas
Básicos	Rojo básico 46, amarillo básico 28, cristal violeta fucsina, azul de metileno	Seda, poliéster	Cancerígenos, reacciones alérgicas
Directos	Naranja directo 34, negro directo	Poliéster, nylon modificado	Cáncer de vejiga
Dispersos	Amarillo disperso, Azul disperso	Cuero, algodón, papel	Daño al ADN
Reactivos	Amarillo reactivo 2, Rojo reactivo	Poliacronitrilo, poliamida	Problemas respiratorios
Cuba	Cuba verde 6, índigo	Nylon, celulosa, algodón, lana	Quemaduras severas

Fuente: Dyes adsorption using clay and modified clay: A review Abida Kausar , Munawar Iqbal , Anum Javeda, Kiran Aftab a, Zill-i-Huma Nazli a, Haq Nawaz Bhatti , Shazia Nouren

1.2.5.1 Cristal violeta. El violeta de metilo, comúnmente denominado cristal violeta o violeta de genciana, es el nombre dado a un grupo de compuestos químicos empleados como indicadores de pH y colorantes.²⁹

Los violetas de metilo son mezclas de: N-tetra, N-penta y N-hexametil p-rosanilinas. Por la mezcla de diferentes versiones, el fabricante puede crear diferentes tonos de violeta en el colorante final³⁰. Cuanto más metilado esté el colorante, su color será de un violeta más oscuro:

²⁹ ZUÑIGA, V, et al. Structural and nonlinear optical properties of Crystal-Violet octupolar dyes dispersed in bulk SiO₂-sonogel optical-glasses En: Materials Chemistry and Physics. Abril, 2012. Vol. 133, Issues 2–3, p.1071-1082

³⁰ ECURED, Opcit p,22

- Tetrametilo (cuatro metilos) es conocido como Violeta de metilo 2B, y encuentra usos específicos en química y medicina.³¹
- Pentametilo (cinco metilos) es conocido como Violeta de metilo 6B, y es más oscuro como colorante que 2B.³²
- Hexametilo (seis metilos) es conocido como Violeta de metilo 10B, o específicamente violeta cristal. Es mucho más oscura que la 2B, y aún más oscura que la 6Bk.³³

1.2.5.2 Azul de metileno. Es un compuesto químico heterocíclico aromático con fórmula molecular: $C_{16}H_{18}ClN_3S$. También, es un medicamento y colorante. Como medicamento, se usa principalmente para tratar la metahemoglobinemia. Específicamente, se usa para tratar los niveles de metahemoglobina que son superiores al 30% o en los que hay síntomas a pesar de la oxigenoterapia.³⁴

1.2.5.3 Fucsina. Es un colorante ácido, de color magenta. Se vuelve magenta cuando se disuelve en agua; como un sólido, forma cristales verdes oscuros. Además de teñir textiles, la fucsina se usa para teñir bacterias y algunas veces como desinfectante. Su fórmula química es $C_{20}H_{19}N_3 \cdot HCl$ ³⁵

1.2.5.4 Lugol. Es una solución de yoduro de potasio con yodo en agua. Es un medicamento y desinfectante utilizado para varios propósitos. Como mordiente cuando se realiza una tinción de Gram. Se aplica durante 1 minuto después de la tinción con cristal violeta, pero antes de etanol para garantizar que el peptidoglicano de los microorganismos gram positivos permanezca teñido, identificándolo fácilmente como un gramo positivo en microscopía³⁶

1.3 TRATAMIENTO DE AGUAS EN COLOMBIA

El tratamiento de aguas en Colombia se ha convertido en uno de los problemas ambientales más críticos y crecientes. La descarga de aguas residuales domésticas y los vertimientos agropecuarios están contaminando los ríos, las aguas subterráneas, los humedales y las represas de agua, causando un grave daño al medio ambiente y a la salud humana.³⁷

³¹ ECURED, Opcit p,22

³² ECURED, Opcit p,22

³³ ECURED, Opcit p,22

³⁴ HAMILTON, Richart (2015). Tarascon Pocket Pharmacopoeia 2015 Deluxe Lab-Coat Edition. Jones & Bartlett Learning. p. 471.

³⁵ BAKER JR (1958) Principles of Biological Microtechnique. London: Methuen.

³⁶ Kaiho, Tatsuo (2014). *Iodine Chemistry and Applications*. John Wiley & Sons. p. 55

³⁷ Anónimo. El tratamiento de aguas residuales en Colombia Almudena (2014) [en línea] Recuperado en 07-06-19 Disponible en: <https://twenergy.com/co/a/el-tratamiento-de-aguas-residuales-en-colombia-1142>

Los vertimientos generados por el sector agrícola colombiano son los más contaminantes. A este tipo de descargas les siguen las realizadas por grandes ciudades como Bogotá, Cali, Medellín, Cartagena y Barranquilla; seguidas por las del sector industrial, sobre todo por los productores de alimentos. Por ello, el tratamiento de aguas residuales en Colombia es un problema prioritario por resolver.³⁸

1.3.1 Tipos de sistemas de tratamiento de aguas residuales. Estos se dividen en dos principalmente según el tipo de proceso en procesos físicos, químicos y biológicos.

1.3.1.1 Por tipo de proceso. Se caracterizan por ser de tres tipos físicos, químicos y biológicos.³⁹

- **Procesos físicos:** Remoción de Material en suspensión, rejillas, trituradores, sedimentador primario, espesadores y filtración.⁴⁰
- **Procesos químicos:** Aplicación de productos químicos para la eliminación o conversión de los contaminantes. Precipitación, adsorción y desinfección.⁴¹
- **Procesos biológicos:** Se llevan a cabo gracias a la actividad biológica de los microorganismos. Eliminación de las sustancias orgánicas biodegradables presentes, eliminación del N y P y producción de gases.⁴²

1.3.2 Por el grado de tratamiento. Estos se dividen en tratamientos preliminares y tratamientos primarios, a continuación se amplía cada categoría⁴³

1.3.2.1 tratamientos preliminares

- **Cribado:** Rejas o rejillas de barras metálicas paralelas e igualmente espaciadas. Su función es retener sólidos gruesos que floten o que se encuentren suspendidos en el agua. Pueden ser de limpieza manual (gruesas) o de limpieza mecánica (finas)⁴⁴
- **Tamices estáticos:** Es un filtro utilizado para la separación sólido-líquida en Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (E.D.A.R.). Este equipo se instala como pretratamiento en aguas industriales, con luces de 0,5 a 1 mm, para eliminar los gruesos en industrias papeleras, textiles, de curtidos, lavaderos,

³⁸ Anónimo, opcit p 21

³⁹ LIZARAZO, J. M., et al. Sistemas de plantas de tratamiento de aguas residuales en Colombia. Tesis Especialización en Administración en Salud Pública . Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Medicina. 2013. P.42

⁴⁰ LIZARAZO, ibid p.28

⁴¹ LIZARAZO, ibid p.28

⁴² LIZARAZO, ibid p.28

⁴³ LIZARAZO, ibid p.28

⁴⁴ LIZARAZO, ibid p.28

conserveras, mataderos y lácteas. El tamiz estático también se emplea como tratamiento primario en aguas urbanas, con luces de malla de 1 a 1,5 mm.⁴⁵

- **Trituradores de canal:** Reduce los sólidos de aguas servidas con sus poderosos trituradores dobles y una avanzada tecnología de barrido. Se emplean para triturar los sólidos gruesos con objeto de mejorar las operaciones y procesos que se llevan luego a cabo y para eliminar los problemas que producen los diferentes tamaños de los sólidos presentes en el agua residual. Los sólidos se trituran para conseguir partículas de tamaño menor y más uniforme. Su empleo resulta especialmente ventajoso en las estaciones de bombeo para la protección de las bombas frente a problemas de obstrucciones producidas por objetos de gran tamaño, y para evitar tener que manejar y eliminar manualmente residuos.⁴⁶
- **Homogenización o tanques de igualación:** Son tanques que sirven para regular o disminuir los efectos de la variación del flujo o de la concentración de las aguas residuales. Estos tanques son indispensables en el tratamiento de las aguas residuales industriales y a veces se utilizan en las instalaciones municipales. Un tanque de igualación es un depósito con capacidad suficiente para contener el flujo de agua que sobrepasa un determinado valor.⁴⁷
- **Desarenadores:** Estructuras destinadas a remover arenas y otros guijarros presentes en las aguas residuales. Los desarenadores pueden ser rectangulares o circulares; de flujo horizontal o helicoidal; aireados o no; de limpieza manual o mecánica. Tienen como función prevenir la abrasión de equipos mecánicos, evitar la sedimentación de arenas en tuberías, canales y tanques ubicados aguas abajo.⁴⁸

1.3.2.2 Tratamientos primarios. Reducen los sólidos en suspensión del agua residual.

- **Sedimentación:** La sedimentación es un proceso físico que aprovecha la diferencia de densidad y peso entre el líquido y las partículas suspendidas. Los sólidos, más pesados que el agua, se precipitan produciéndose su separación del líquido. La sedimentación primaria aplica para partículas floculantes (con o sin coagulación previa). Los sedimentadores pueden ser circulares o rectangulares⁴⁹
- **Flotación:** Es un proceso utilizado para la separación de partículas sólidas o líquidas en un medio líquido. En el tratamiento de las aguas residuales se utiliza para remover aceites y grasas y también para aglutinar sólidos suspendidos. La separación se consigue por flotación simple o introduciendo burbujas muy finas de aire en la masa líquida para que arrastren las partículas suspendidas hacia la superficie⁵⁰

⁴⁵ LIZARAZO, ibid p.28

⁴⁶ LIZARAZO, ibid p.28

⁴⁷ LIZARAZO, ibid p.28

⁴⁸ LIZARAZO, ibid p.28

⁴⁹ LIZARAZO, ibid p.28

⁵⁰ LIZARAZO, ibid p.28

- **Coagulación:** Es el proceso por el que los componentes de una suspensión o dilución estables son desestabilizados por suspensión de las fuerzas que mantienen su estabilidad, por medio de coagulantes químicos⁵¹

1.3.2.3 Tratamientos secundarios. Remoción de la DBO soluble y de sólidos suspendidos que no son removidos en los procesos anteriores; aproximadamente el 85% de DBO y SS, aunque la remoción de nutrientes, nitrógeno, fosforo, metales pesados y patógenos es baja. Las reacciones que generan estos procesos son generalmente biológicas.⁵²

- **Sistema de biomasa en suspensión –Lodos activados-:** Desarrollado por Arden y Lockett en Inglaterra en 1914. El nombre del proceso se deriva de la formación de una masa de "microorganismos activos" capaz de estabilizar un desecho orgánico bajo en condiciones aerobias. El ambiente aerobio se logra mediante aireación difusa o mecánica en un tanque de aireación. Después de tratado el residuo en el tanque de aireación, la biomasa es separada en un sedimentador secundario.⁵³
- En esencia es la agitación y aireación de una mezcla de agua residual y lodos biológicos, a medida que las bacterias reciben el oxígeno, consumen la materia orgánica del agua residual y la transforma en sustancias más simples. Este caldo bacteriano recibe el nombre de lodo activado. La mezcla de lodos activados y agua residual recibe el nombre de licor mezclado que se lleva a un tanque de sedimentación para su purga⁵⁴
- **Sistema de biomasa adherida:** Los microorganismos se encuentran pegados a un medio de soporte que puede ser de plástico, piedra o cualquier otro material inerte. Dependiendo de las condiciones ambientales que rodean el medio de soporte, los sistemas de biomasa adherida pueden ser aerobios o anaerobios.⁵⁵

1.4 ALTERNATIVAS NO CONVENCIONALES DE TRATAMIENTO DE AGUAS

Existen varios métodos para la remoción de colorantes: Oxidación fenton, adsorción mediante arcillas, lodos activados, fotocatalisis, entre otros como se puede observar en la Tabla 3 extraída del artículo *Dyes adsorption using clay and modified clay: A review* Sin embargo, el material que actualmente está siendo utilizado en mayor cantidad es el Carbón activado como adsorbente. Este puede ser obtenido de manera sintética o de manera orgánica utilizando los residuos de materiales carbonosos.

⁵¹ LIZARAZO, ibid p.28

⁵² LIZARAZO, ibid p.28

⁵³ LIZARAZO, ibid p.28

⁵⁴ LIZARAZO, ibid p.28

⁵⁵ LIZARAZO, ibid p.28

Para el propósito de este trabajo de grado se investigará la utilización del método fisicoquímico de adsorción. En numerosas investigaciones se reporta el uso del carbón activado comercial como material adsorbente. Sin embargo, con el fin de aportar al desarrollo sostenible; el presente proyecto se basará en la utilización de Carbón activado proveniente de un proceso pirolítico en neumáticos usados.

1.5 PROBLEMÁTICA DE LLANTAS USADAS

En Colombia, se estima una generación anual promedio de 110.000 ton (Arias, 2015) en la que una parte importante son quemados a cielo abierto con el fin de extraer el entramado metálico o, incinerados en hornos industriales para aprovechar su contenido energético. Aunque recientemente ha habido una gestión importante para ser utilizados como combustible en plantas cementeras, se estima que la mayoría de los neumáticos generados en el país son almacenadas en depósitos clandestinos y espacios públicos con graves consecuencias en términos ambientales, económicos y sanitarios.⁵⁶

La elevada contaminación causada por los residuos industriales sólidos como los neumáticos usados ha llevado a la industria a proponer formas de reutilización de estos materiales, y la preparación de carbón activado es una de ellas, debido a que es una alternativa versátil que proporciona un valor agregado al residuo, no solo en el reciclaje sino en su posterior aplicación como adsorbente de impurezas en fase líquida y gaseosa, tanto de contaminantes orgánicos como inorgánicos⁵⁷

1.6 UTILIZACIÓN DE RESIDUOS DE LLANTAS PARA PRODUCCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO

A través de los años, algunos investigadores han venido aplicando técnicas como la licuefacción, la desvulcanización y diferentes tratamientos termoquímicos como la combustión, la pirólisis y la gasificación con el fin de aprovechar su elevado poder calorífico (comprendido entre 30 y 44 MJ/kg).⁵⁸

En esta dirección, la pirólisis de neumáticos usados es considerada como la ruta termoquímica para la obtención de líquidos combustibles y materiales carbonosos con alta potencialidad no sólo para ser usados como combustible sólido sino

⁵⁶ ANÓNIMO. Diagnóstico ambiental sobre el manejo actual de llantas y neumáticos usados generados por el parque automotor de Santa Fe de Bogotá Recuperado en 18-04-19 Disponible en: <http://ambientebogota.gov.co/documents/10157/0/Llantas.pdf>

⁵⁷ CASTRILLÓN, M., et al. Carbones activados obtenidos a partir de residuos de llantas con diferente tamaño de partícula. En: Revista colombiana de química. Volumen 40, Número 2, p. 269-282, 2011. ISSN electrónico 2357-3791. ISSN impreso 0120-2804.

⁵⁸ CARDONA, L, et al. Transformación termoquímica de neumáticos usados en una sola etapa en atmósfera de CO₂ para la obtención de carbón activado y comparación con el obtenido en dos etapas.. *Grupo de Investigaciones Ambientales, Universidad Pontificia Bolivariana Revista Investigaciones Aplicadas* | ISSN 2011-0413 | Medellín - Colombia Vol. 9, No.1 (2015) Enero – Junio

también como precursores de materiales líquidos combustibles y materiales carbonosos con alta potencialidad no sólo para ser usados como combustible sólido sino también como precursores de materiales altamente porosos que presentan un alto abanico de posibilidades.⁵⁹

1.7 PIROLISIS

En el proceso de pirólisis se busca la descomposición térmica del caucho entre temperaturas de 250°C hasta 500°C, de este proceso los productos primarios formados son los siguientes en diferentes proporciones según el proceso empleado:⁶⁰

- **Gases:** Compuestos principalmente de CO (Monóxido de Carbono), CO₂ (Dióxido de carbono), CH₄ (Metano), C₂H₆ (Etano) y pequeñas cantidades de hidrocarburos ligeros.⁶¹
- **Líquidos:** Compuesto por una gran mezcla de distintos productos como pueden ser: cetonas, ácido acético, compuestos aromáticos, y otras fracciones más pesadas.⁶²
- **Sólidos:** El producto sólido de la pirólisis es un residuo carbonoso char que puede ser utilizado como combustible o para la producción de carbón activo. Con el residuo sólido carbonoso remanente de la pirólisis (char) se inicia la preparación del carbón activado. Este puede ser activado de dos formas física y química.⁶³
- **Activación química:** Se obtiene mediante un tratamiento termoquímica, comúnmente denominado tratamiento químico. Mediante este tratamiento, sea con cloruro de zinc, ácido fosfórico u otros reactivos químicos, la materia prima se transforma en carbón, pero adquiriendo propiedades con una gran actividad y poder adsorción.⁶⁴
- **Activación Física:** Esta forma de activación es la más utilizada; como materia prima emplea el carbón vegetal granulado, obtenido previamente en métodos de carbonización a temperaturas entre 400 a 600 °C.⁶⁵

El carbón activado que se utilizó para el propósito de este trabajo de grado se le realizó activación física a una temperatura de 900°C con un tiempo de residencia

⁵⁹ CARDONA, opcit p.25

⁶⁰ ECURED. Pirólisis [en línea] Recuperado en 15-05-19 Disponible en: <https://www.ecured.cu/Pir%C3%B3lisis>

⁶¹ ECURED, ibid. p.32

⁶² ECURED, ibid. p.32

⁶³ ECURED, ibid. p.32

⁶⁴ GRISALES, A., et al. obtención de carbon activado a partir de activación química de pulpa de café y su aplicación en la remoción de colorantes en aguas residuales industriales. Tesis tecnología química. Pereira: Universidad tecnológica de pereira. Programa de tecnología química. Facultad de tecnología, 2016. P.22

⁶⁵ GRISALES, opcit p.33

de 2 horas en una atmósfera de CO₂ de 2.70 mL/min por cada gramo de carbón. Todos los procesos previos a la obtención del carbón activado en polvo fueron realizados como producto de investigación de una tesis de maestría de ingeniería química de la universidad nacional.

Tabla 3 Técnicas de separación ventajas y desventajas

	Técnicas de separación	Ventajas	Desventajas
Métodos químicos	Ozonación	No hay formación de lodos	Costo de operación es muy alto
	Fotocatálisis	Costo operacional es bajo y económicamente factible	Algunos fotocatalizadores se degradan en productos tóxicos
	Reactivo de Fenton	Reactivo económico	Problemas para disponer los residuos
Métodos biológicos	Degradación anaeróbica	Subproductos pueden ser utilizados como energía	Bajo condiciones aeróbicas requiere de más tratamiento y rendimiento de metano y de sulfuro de hidrógeno
	Degradación aeróbica	Costo operaciones es bajo y es efectivo para remover los colorantes azo	Provee un ambiente adecuado para el crecimiento de microorganismos y es un proceso muy lento
Métodos fisicoquímicos	Adsorción	Alta capacidad de adsorción para todos los colorantes	Baja área superficial para algunos adsorbentes y alto costo
	Intercambio iónico	No hay pérdida de adsorbentes	Para colorantes dispersivos no es favorable
	Coagulación electrocinética	Factible económicamente	Necesita de más tratamientos para la floculación y filtración del lodo
	Filtración por membrana	Efectivo para todos los colorantes con alta calidad de efluentes	Adecuado para tratar bajas cantidades en volumen y hay producción de lodos

Fuente: KAUSAR A, et al. Dyes adsorption using clay and modified clay: A review
En: Journal of molecular liquids. Volumen 256, 15 Abril 2018, P. 395-407

A continuación se describe el proceso de pirólisis.

1.8 PROCESO DE ADSORCIÓN CON CARBÓN ACTIVADO

La implementación del carbón activado como material adsorbente para el propósito de este trabajo de grado fue estudiado. El proceso de adsorción tiene como principal objetivo lograr una disminución en la carga contaminante del agua residual de la tinción de gram (Ver numeral 1.2.5). Sin embargo, al finalizar el proceso de adsorción por el estado de agregación del carbón activado en polvo, este queda suspendido en la solución lo cual dificulta la separación y recuperación. Esto se debe a que el carbón activado presenta por naturaleza una distribución de tamaño de poros que están clasificados en poros con diámetros menores a 2 nm (microporos), poros con diámetros mayores a 50 nm (macroporos) y poros entre los dos valores mencionados (mesoporos). En los carbones activados el microporo es el de mayor aplicación en la adsorción.⁶⁶

Por esta razón, surge el interés investigativo acerca de métodos alternativos para utilizar el carbón activado proveniente de llantas, de manera que permita una separación sencilla después del proceso de adsorción. En numerosas investigaciones, se reporta la utilización del polisacárido alginato de sodio como un agente encapsulante, éste se encuentra en gran cantidad en las algas marinas cafés representando el 30 al 60% de su peso (base seca). Entre las propiedades más importantes de los alginatos es su comportamiento en solución acuosa. Una variedad de cationes se combina con los grupos carboxilos de alginatos, lo que se traduce en un cambio importante de sus propiedades y funcionalidad. A través de un proceso denominado entrecruzamiento utilizando CaCl_2 y alginato de sodio.⁶⁷

1.9 CLORURO DE CALCIO

El cloruro de calcio es un compuesto químico inorgánico mineral. Este posee la particularidad de que al entrar en contacto con el alginato de sodio, los cationes Ca^{2+} reaccionan para formar alginato de calcio que se precipita al fondo del recipiente.⁶⁸

1.10 ALGINATO DE SODIO

El alginato es un polímero glicosídico constituido por los monosacáridos D-manurónico y L-glucurónico y es extraído de las algas pardas pertenecientes a la clase filogénica *Phaeophyceae*. Las principales especies de algas productoras de

⁶⁶ KHATAEE A.R, et al. Environmental applications of activated carbon and carbon nanotubes. Chapter 1. ISBN: 978-1-61209-684-1. 2012 Nova science publishers, inc. Department of applied chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

⁶⁷ URTUVIA, V. et al. «Bacterial alginate production: an overview of its biosynthesis and potential industrial production». *World Journal of Microbiology & Biotechnology* **33** (11): 198. ISSN 1573-0972. (7 de octubre de 2017).

⁶⁸ National Research Council (U.S.). Building Research Institute (1962). *Adhesives in Building: Selection and Field Application; Pressure-sensitive Tapes*. National Academy of Science-National Research Council. pp. 24-5.

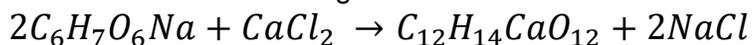
alginate son *Macrocystis pyrifera*, *Laminaria hyperborea*, *Laminaria digitata* y *Ascophyllum nodosum*, ampliamente distribuidas por toda la geografía mundial.⁶⁹

Los enlaces entre cadenas de polisacárido para formar el gel se forman mediante puentes de calcio entre unidades de glucurónico en tramos (G-G-G-G...). Los geles de alginato-calcio son irreversibles térmicamente, y pueden calentarse sin que se fundan. Muchos alginatos son usados frecuentemente como espesantes, estabilizantes de emulsiones, gelificantes, inhibidores de sinéresis⁷⁰

Los alginatos se transforman rápida y suavemente por reacciones de intercambio iónico con sales de metales divalentes⁷¹ Esto lo realiza a través de un proceso denominada entrecruzamiento (crosslinking) este consiste en la unión química de dos o más moléculas, generalmente polímeros por un enlace covalente o iónico. Cuando dos cadenas de bloque G se alinean se forma sitios de coordinación debido a la forma de bucles de estas cadenas, las cavidades que se forman entre ellas tienen el tamaño adecuado para acomodar a un catión polivalente.⁷²

Así, se puede emplear cationes polivalentes como agentes entrecruzantes para solidificar soluciones de alginato de sodio y formar geles mecánicamente estables.

Ecuación 1 Reacción estequiométrica para formación de esferas de alginato de calcio



Fuente: elaboración propia

El catión más empleado para entrecruzar alginato es el calcio (Ca^{2+}), pero también se emplean Ba^{2+} y Al^{3+} , entre otros. Al suministrar estos cationes, comienzan a reemplazar al sodio en los extremos carboxílicos del alginato. Por su valencia múltiple, estos cationes actúan atrayendo electrostáticamente los extremos aniónicos de dos cadenas adyacentes de alginato, formando una redícula sólida. La estabilidad del gel depende de la composición química del alginato empleado y del catión polivalente entrecruzante empleado, como se puede observar en la ilustración 1.⁷³

⁶⁹ URTUVIA, opcit p.34

⁷⁰ URTUVIA, opcit p.34

⁷¹ GAUTRIN, L. Antecedentes y marco teórico. Universidad de sonora. [en línea] recuperado en: 14-05-18 disponible en: <http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/23131/Capitulo2.pdf>

⁷² URTUVIA, opcit p.34

⁷³ GONZÁLEZ, G. Intercambio iónico en geles de alginato de calcio. Tesis pregrado. Durango: instituto tecnológico de durango. Departamento de Ingenierías Química y bioquímica, 2009. p.22

Ilustración 1 Entrecruzamiento de alginato con iones de calcio



Fuente: GONZÁLEZ, G. Intercambio iónico en geles de alginato de calcio. Tesis pregrado. Durango: instituto tecnológico de durango. Departamento de Ingenierías Química y bioquímica, 2009. p.22

Este fenómeno de entrecruzamiento es de especial interés para el presente trabajo de grado, debido a que plantea una alternativa para encapsular el carbón activado en polvo en solución con alginato de sodio formando una mezcla de alginato-carbón activado, que al entrar en contacto con una solución de una sal divalente tal como el cloruro de calcio (CaCl_2) Genera un entrecruzamiento de los iones calcio Ca^{2+} como se puede ver en la representación esquemática en la ilustración 2 de esta manera se forman hidrogeles que contienen el carbón activado en su interior, esto permitirá que en el proceso de adsorción con la matriz de colorantes de gram, permita su fácil y rápida remoción, el hidrogel formado reacciona con el catión de la sal de calcio para formar alginato de calcio.⁷⁴

1.11 FUNDAMENTO DE ADSORCIÓN

La adsorción es una de las operaciones más utilizadas en la etapa de concentración de caldos acuosos diluidos. Mediante la adsorción, las moléculas de un soluto se concentran en una superficie sólida por la acción de fuerzas intermoleculares entre el soluto y el sólido. Debido a estas fuerzas el fenómeno es fácilmente reversible. La adsorción es esencialmente un fenómeno de superficie La operación de adsorción requiere de cuatro pasos:⁷⁵

1. Contacto del adsorbente y la solución⁷⁶
2. Al efectuarse la adsorción el soluto se une preferentemente a la superficie del adsorbente respecto a otros solutos⁷⁷
3. Lavado de la columna con una solución que no provoque la desorción del soluto de interés⁷⁸

⁷⁴ GONZALEZ,G. opcit p.29

⁷⁵ OCHOA, S.H. Adsorción (Tomado de tejeda y col., 1995) [en línea] Recuperado en 08-08-19 Disponible en: <http://sgpwe.izt.uam.mx/files/users/uami/sho/Adsorcion.pdf> Planta piloto de Fermentaciones. Departamento de biotecnología. Universidad Autónoma metropolitana, México. P 2-3

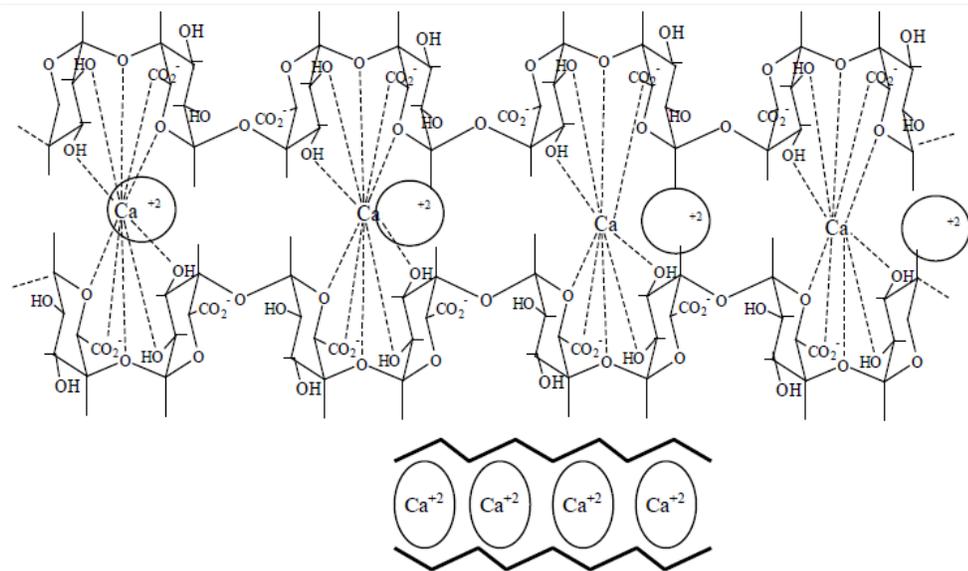
⁷⁶ OCHOA, S.H. opcit.. p .36

⁷⁷ OCHOA, S.H. opcit.. p .36

⁷⁸ OCHOA, S.H. opcit.. p .36

4. Contacto del adsorbente y la solución⁷⁹
5. Al efectuarse la adsorción el soluto se une preferentemente a la superficie del adsorbente respecto a otros solutos⁸⁰
6. Lavado de la columna con una solución que no provoque la desorción del soluto de interés⁸¹
7. Finalmente se efectúa la recuperación del soluto utilizando un fluido que favorezca la desorción, elución⁸²

Ilustración 2 Organización de cationes de calcio en red de alginato de sodio por crosslinking



Fuente: HERNANDEZ, C.A. Elaboración y caracterización de microcápsulas mediante gelificación iónica externa, de la fracción alcaloidea de *Ilex guayusa* con alginato sódico, y su utilización en la formulación de una forma de dosificación sólida. Tesis Pregrado. Riobamba-Ecuador: Escuela superior politécnica de chimborazo. Facultad De Ciencias Químicas. Escuela de bioquímica y farmacia, 2014. p36.

1.11.1 Aspectos principales adsorción. De igual manera el análisis de la operación de adsorción mediante la formulación de algunos modelos requiere:

- El establecimiento de las relaciones de equilibrio y de la capacidad de adsorción de los sistemas⁸³
- El establecimiento de la rapidez de la adsorción con respecto a los fenómenos difusivos y cinéticas de superficie⁸⁴
- Los balances de masa y energía del sistema de adsorción específico (intermitente, continuo, serie, paralelo, etc.)⁸⁵

⁷⁹ OCHOA, S.H. opcit.. p .36

⁸⁰ OCHOA, S.H. opcit.. p .36

⁸¹ OCHOA, S.H. opcit.. p .36

⁸² OCHOA, S.H. opcit.. p .36

⁸³ OCHOA, S.H. opcit.. p .36

⁸⁴ OCHOA, S.H. opcit.. p .36

⁸⁵ OCHOA, S.H. opcit.. p .36

- Las condiciones iniciales y de frontera⁸⁶

Sin embargo para evaluar el desempeño del proceso de adsorción es imprescindible tener en cuenta los siguientes aspectos:

- Los tipos de adsorción según el tipo de interacción soluto-adsorbente.⁸⁷
- Los tipos de adsorbente⁸⁸
- Las relaciones de equilibrio⁸⁹
- La cinética de la adsorción⁹⁰

A partir de los tipos de adsorción según el tipo de interacción soluto-adsorbente se pueden clasificar en los siguientes:⁹¹

- Física
- Iónica
- Hidrofóbica
- Por afinidad

1.11.1.1 Relaciones de equilibrio. En el análisis de los procesos de adsorción los datos de equilibrio se expresan normalmente como isotermas de adsorción: Las isotermas son parte esencial para modelar la adsorción y por lo tanto para el diseño, cálculo de eficiencias y costos de la adsorción. Las isotermas nos permiten estimar el grado de purificación que puede ser alcanzado, la cantidad de adsorbente requerido, y la sensibilidad del proceso respecto a la concentración del producto⁹². Existen cuatro tipos básicos de isotermas:

- Freundlich (Adsorción por intercambio iónico)
- Lineal (Aprox. de isotermas en la región baja de concentración del soluto)
- Langmuir (Adsorción por afinidad)
- Irreversible (Sistemas altamente específicos)

⁸⁶ OCHOA, S.H. opcit.. p .36

⁸⁷ OCHOA, S.H. opcit.. p .36

⁸⁸ OCHOA, S.H. opcit.. p .36

⁸⁹ OCHOA, S.H. opcit.. p .36

⁹⁰ OCHOA, S.H. opcit.. p .36

⁹¹ OCHOA, S.H. opcit.. p .36

⁹² OCHOA, S.H. opcit.. p .36

1.11.1.2 Cinética de la adsorción. El estudio de las isotermas de adsorción nos permite determinar para un sistema soluto-adsorbente dado, el grado de separación que puede ser logrado y la sensibilidad del proceso respecto a la concentración del soluto.⁹³

Sin embargo, para el desarrollo del modelo de la adsorción es necesario poder establecer, mediante el empleo de coeficientes de transferencia de masa, la velocidad de la adsorción o el tiempo necesario para alcanzar una cierta separación. La velocidad efectiva de la adsorción depende tanto de las condiciones de operación (Flujo, temperatura, composición y presión), como de la configuración del sistema (intermitente, columna, etc.) y del tamaño del equipo donde se realizará la operación. El estudio de estos efectos se divide en dos grandes conceptos: Los mecanismos de transporte (físicos y químicos y los efectos de mezclado).⁹⁴

1.11.1.3 Mecanismos de transporte. para que una partícula de soluto pueda ser adsorbida en la superficie de un poro del adsorbente, el soluto tiene que pasar del seno de la fase líquida a la superficie del adsorbente⁹⁵. Varias resistencias al movimiento del soluto existen en este proceso que pueden visualizarse principalmente como:

- **Resistencia de la película del líquido que rodea al adsorbente**
El soluto difunde desde el seno del líquido a través de la película de líquido que rodea a la partícula de adsorbente.⁹⁶
- **Resistencia a la difusión en el seno del adsorbente**
El soluto difunde a través del seno del adsorbente, llamado "difusión en la fase del adsorbente"⁹⁷
- **Resistencia a la difusión dentro del poro**
La adsorción se efectúa principalmente dentro del poro, por lo que el soluto debe difundir a través del líquido al interior de los poros.⁹⁸
- **Resistencia a la reacción en la superficie**
El soluto se une al sitio de adsorción por medio de una reacción de superficie, la cual es más rápida que los procesos anteriores.⁹⁹

⁹³ OCHOA, S.H. opcit.. p .36

⁹⁴ OCHOA, S.H. opcit.. p .36

⁹⁵ OCHOA, S.H. opcit.. p .36

⁹⁶ OCHOA, S.H. opcit.. p .36

⁹⁷ OCHOA, S.H. opcit.. p .36

⁹⁸ OCHOA, S.H. opcit.. p .36

⁹⁹ OCHOA, S.H. opcit.. p .36

1.11.1.4 Efectos de mezclado: La velocidad de adsorción efectiva también puede disminuir por efectos de un mezclado imperfecto. Uno de los modelos más utilizados para describir la desviación del comportamiento ideal del flujo al interior de las columnas, es el modelo de flujo tapón con dispersión, donde los efectos de la dispersión axial debida a remolinos y de la difusión molecular, se agrupan en el concepto del coeficiente efectivo de dispersión axial, en función del cual se puede definir un coeficiente aparente de transferencia de masa.¹⁰⁰

1.12 ISOTERMAS Y CINÉTICA DE ADSORCIÓN

Para evaluar el comportamiento del sistema de adsorción, es necesario utilizar herramientas como los modelos cinéticos, estos permiten detallar con mayor precisión el fenómeno de adsorción.

Posterior a la verificación de la efectividad en la remoción se realiza un estudio cinético experimental, se evalúan los datos obtenidos a través de modelos de isotermas.¹⁰¹

1.12.1 Isotherma de langmuir: Langmuir estableció 3 postulados para describir la adsorción o concentración del anfifilo en la superficie¹⁰²:

1. Formación de una monocapa de moléculas adsorbidas
2. Todos los sitios de la superficie tienen la misma probabilidad de ser ocupados.
3. No hay interacción entre moléculas adsorbidas.

Las propiedades de la interfase como una región bidimensional y homogénea se reconocen en el primer y segundo postulado, respectivamente, pues se rechaza la condensación (fenómeno volumétrico) e indica que en la superficie existe una cantidad limitada de espacios con la misma probabilidad de ser ocupados.¹⁰³

El tercer postulado indica que los cambios en las propiedades superficiales asociados a la adsorción de cada molécula son constantes, ya que no existen interacciones entre las especies adsorbidas. La adsorción no se manifiesta de forma aislada, ya que de forma simultánea ocurre el proceso inverso, en que el adsorbato retorna hacia la fase volumétrica.¹⁰⁴

Ecuación 2 Isotherma de langmuir

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Fuente: SANDOVAL, F., et al. Ecuación de Langmuir en líquidos simples y tensoactivos. En: Educación Química Volumen 26, Issue 4, Octubre 2015, Paginas 307-313

¹⁰⁰ OCHOA, S.H. opcit.. p .36

¹⁰¹ OCHOA, S.H. opcit.. p .36

¹⁰² OCHOA, S.H. opcit.. p .36

¹⁰³ OCHOA, S.H. opcit.. p .36

¹⁰⁴ SANDOVAL, F., et al. Ecuación de Langmuir en líquidos simples y tensoactivos. En: Educación Química Volumen 26, Issue 4, Octubre 2015, Paginas 307-313

Donde el parámetro $q_{\text{máx}}$ (mg g⁻¹) es una constante que denota la capacidad máxima de adsorción, en tanto que la constante K_L (Lmg⁻¹) define la afinidad del adsorbato por el adsorbente.¹⁰⁵

1.12.2 Isotherma de Freundlich: El modelo de Freundlich es una ecuación empírica que no asume homogeneidad en la energía de los sitios en la superficie y sin límite en la carga máxima de adsorción, y muestra una consistencia de una distribución exponencial de centros activos característicos de una superficie heterogénea, representada como la ecuación 3¹⁰⁶

Ecuación 3 Isotherma de Freundlich

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Fuente: Figueroa, D., et al. Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tuza de maíz. revista ingenierías universidad de medellín, Vol. 14 Núm. 26 (2015), 105-120.

Los parámetros K_F (mg g⁻¹ (mgL⁻¹)^{-1/n}) y n caracterizan la capacidad y la intensidad de adsorción, respectivamente; hipotéticamente K_F alcanza el valor de q_e cuando la C_e se aproxima a la unidad y así puede ser considerado como un indicador de la intensidad de adsorción.¹⁰⁷

Se evalúan los modelos de cinética de adsorción a través de los siguientes modelos:

1.12.3 Modelo de primer orden reversible: Este modelo se ha aplicado a varios sistemas de adsorción, tales como cáscaras de cacahuate para la adsorción de Cr (VI), residuos de té y café para la adsorción de Cr (VI), Cd (II) y Al (III), carbón activado para CN-, ceniza volátil para Cr (VI) y ortoxileno, tal y como lo reportan Ho y McKay.¹⁰⁸

La expresión matemática correspondiente a la cinética de primer orden reversible se basa en la suposición de que a cada ion metálico se le asigna un sitio de adsorción del material adsorbente, lo cual en términos de velocidad de reacción se expresa como¹⁰⁹:

¹⁰⁵ SANDOVAL, F. ibid. p.33

¹⁰⁶ Figueroa, D., et al. Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tuza de maíz. revista ingenierías universidad de medellín, Vol. 14 Núm. 26 (2015), 105-120.

¹⁰⁷ FIGUEROA D, ibid. p.33

¹⁰⁸ ALBIS, A., et al. Análisis cinético de la adsorción de Cr (VI) en soluciones acuosas a concentraciones de 10-20 mg/L con el uso de cáscara de yuca amarga (Manihot esculenta). En: Revista investigaciones universidad del Atlántico, Barranquilla-Colombia. Diciembre, 2015. Vol.13 No2, p.64-71

¹⁰⁹ PINZON, M. et al. modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr (iii) usando cáscara de naranja. Universidad de Pamplona. DYNA, Volumen 76, Número 160, p. 95-106, 2009. ISSN electrónico 2346-2183. ISSN impreso 0012-7353.

Ecuación 4 Modelo diferencial de pseudo primer orden

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

Fuente: PINZON, M. et al. modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr (iii) usando cáscara de naranja. Universidad de Pamplona. DYNA, Volumen 76, Número 160, p. 95-106, 2009. ISSN electrónico 2346-2183. ISSN impreso 0012-7353.

Donde la K_1 (min⁻¹) es la constante cinética de adsorción de primer orden y q_e es la carga de colorante en el equilibrio, donde este parámetro debe ser establecido previamente antes de determinar el ajuste del modelo, considerando al adsorbente inicialmente libre de soluto, es decir, bajo las condiciones de contorno $t = 0$ con $q_t = 0$ y $t = t$ con $q_t = q_t$, de forma integrada tenemos la ecuación 9.¹¹⁰

Ecuación 5 Modelo de pseudo primer orden integrado

$$q_t = q_e(1 - e^{-Kt})$$

Fuente: PINZON, M. et al. modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr (iii) usando cáscara de naranja. Universidad de Pamplona. DYNA, Volumen 76, Número 160, p. 95-106, 2009. ISSN electrónico 2346-2183. ISSN impreso 0012-7353.

1.12.4 Modelo de pseudo segundo orden: Este modelo fue desarrollado por Ho y McKay y dado a conocer en 1999. En él se supone que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos de la biomasa. A partir de esta fecha, muchas más investigaciones han reportado un mejor ajuste de los datos experimentales obtenidos a este modelo, con coeficientes de correlación superiores a los de los otros modelos ensayados. En este caso, la ecuación de velocidad de la cinética de adsorción se expresa como¹¹¹

Ecuación 6 Modelo diferencial de pseudo segundo orden

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

Fuente: PINZON, M. et al. modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr (iii) usando cáscara de naranja. Universidad de Pamplona. DYNA, Volumen 76, Número 160, p. 95-106, 2009. ISSN electrónico 2346-2183. ISSN impreso 0012-7353.

¹¹⁰ PINZON, *ibid.* p.41

¹¹¹ PINZON, *opcit.* p.41

Integrando la ecuación anterior y manteniendo constantes las condiciones de contorno descritas para el modelo anterior, se tiene:

Ecuación 7 Modelo pseudo segundo orden integrado

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}}$$

Fuente: PINZON, M. et al. modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr (III) usando cáscara de naranja. Universidad de Pamplona. DYNA, Volumen 76, Número 160, p. 95-106, 2009. ISSN electrónico 2346-2183. ISSN impreso 0012-7353.

Donde k_2 es la constante cinética de Pseudosegundo orden (g/mmol.min) y $h = k_2 \cdot q_e^2$ siendo h (mmol/g.min) la velocidad inicial de adsorción.

1.13 MARCO LEGAL

En Colombia, existe normativas de control para los vertimientos de aguas residuales domésticas y no domésticas. Por tal motivo el ministerio de ambiente y desarrollo sostenible, publica la resolución 0631 del 18 de abril del 2015. El caso por tratar es de aguas residuales no domésticas, es decir industriales cuyo caso puntualmente señala el vertimiento de colorantes o pigmentos. En el anexo 2 de la resolución 0631 de 2015, se enuncia “8.8 Actividad: Fabricación de sustancias y productos químicos”: Fabricación de colorantes y pigmentos de cualquier fuente, en forma básica o como concentrados diferentes a los contemplados”

Basado en esto el artículo 13 enuncia “Artículo 13. *Parámetros fisicoquímicos a monitorear y sus valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales de Aguas Residuales no Domésticas (ARnD) a cuerpos de aguas superficiales de actividades asociadas con fabricación y manufactura de bienes:* Los parámetros fisicoquímicos y sus valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales de Aguas Residuales no Domésticas (ARnD) de las actividades de fabricación y manufactura de bienes” Entre los parámetros fisicoquímicos a controlar para una carga menor o igual a 625 kg/día, se encuentra el pH cuyo rango debe estar entre 6-9, DQO (Demanda química de oxígeno) hasta 180 mg/L O₂,

En cuanto a color el parámetro establecido es reportar las absorbancias a longitudes de onda de 436 nm, 525 nm y 320 nm. Sin embargo, dentro de la legislación colombiana no existe un rango o un límite máximo con respecto a vertimientos pero si se reporta en la resolución 2115 del 22 de junio del 2007 de los ministerios de la protección social, ambiente, vivienda y desarrollo territorial, que se exige dentro del artículo 2 que se enuncia en: “*características físicas y químicas del agua para consumo humano*” Los parámetros de color aparente expresadas en unidades de platino cobalto (UPC) con un valor máximo permisible de 15, al igual se se reporta turbiedad expresado en unidades nefelométricas de turbiedad (UNT) con un valor máximo de 2

2. METODOLOGÍA

El presente capítulo pretende abordar la metodología utilizada para el desarrollo experimental de los 4 objetivos específicos con respecto a la formación de esferas de alginato de calcio, de acuerdo con la recopilación bibliográfica que se obtuvo mediante investigaciones científicas relacionadas con tratamiento de aguas utilizando adsorbentes que se encapsulen en alginato de sodio.

2.1 SELECCIÓN DE PARÁMETROS Y CONFIGURACIÓN PARA EL SISTEMA DE ADSORCIÓN

La metodología correspondiente al primer objetivo consistió en una búsqueda bibliográfica acerca de los modos de operación, los parámetros importantes para hacer la adecuación del sistema de adsorción y las configuraciones que se reportan en numerosas investigaciones de tratamiento de aguas.

2.1.1 Preselección de parámetros para el sistema de adsorción. La selección de parámetros surge de la necesidad de tener un punto de partida para suministrar una ruta de navegación, por tal razón como se mencionó anteriormente el objetivo de investigación es la implementación del carbón activado proveniente de llantas recicladas como material adsorbente. Anteriormente se había mencionado la dificultad en la remoción del carbón activado una vez cumplida su labor de adsorción como se evidencia en la ilustración 3.

Por esta razón, surge el interés investigativo acerca de métodos alternativos para utilizar el carbón activado proveniente de llantas, de manera que permita una separación sencilla después del proceso de adsorción como se mencionó en el numeral 1.8. En numerosas investigaciones se reporta la utilización del polisacárido alginato de sodio como un agente encapsulante. Los alginatos se transforman rápida y suavemente por reacciones de intercambio iónico con sales de metales divalentes¹¹² a través de entrecruzamiento de iones, como se explicó anteriormente en el marco teórico.

¹¹²GAUTRIN, L Opcit p 35

Ilustración 3 Distribución del carbón activado en polvo en solución (Dificultad de remoción)



Fuente: elaboración propia

Este fenómeno de entrecruzamiento es de especial interés para el presente trabajo de grado, debido a que plantea una alternativa para encapsular el carbón activado en polvo en solución con alginato de sodio formando una mezcla de alginato-carbón activado, que al entrar en contacto con una solución de una sal divalente tal como el cloruro de calcio (CaCl_2)

Genera un entrecruzamiento de los iones calcio Ca^{2+} como se puede ver en la representación esquemática en la ilustración 1 de esta manera se forman hidrogeles que contienen el carbón activado en su interior, esto permitirá que en el proceso de adsorción con la matriz de colorantes de gram, permita su fácil y rápida remoción, el hidrogel formado reacciona con el catión de la sal de calcio para formar alginato de calcio

2.1.2 Selección de parámetros para el sistema de adsorción. Por tal razón se decide realizar una búsqueda bibliográfica en bases de datos como science direct, scopus y revistas científicas, acerca de investigaciones relacionadas con procesos de adsorción de colorantes los cuales utilicen el alginato de sodio como agente de soporte del adsorbente utilizado. De una desarrollada investigación bibliográfica se resaltan para el propósito de este trabajo de grado, 13 investigaciones (Tesis de maestría y artículos) en los cuales utilizan de manera directa la presencia de alginato de sodio en procesos de adsorción de aguas residuales que tienen presentes en su matriz colorantes como el azul de metileno, naranja ácido 7, entre otros.

Para el propósito de esta investigación los artículos mencionan la importancia de conocer la estructura química del tipo de colorante con el objetivo de conocer si es

ácido o básico. Los artículos investigados poseen una fecha de publicación de 2013 a 2017 lo cual refuerza el propósito de ser un tema de relevancia e importancia. Con el fin de extraer información que sea de aplicación para la formación de esferas de alginato de calcio, se decide extraer los parámetros de operación en términos de concentraciones o porcentajes que se reportan en literatura. En la tabla 4 se relacionan los parámetros de concentración de cloruro de calcio y de alginato de sodio reportados en porcentaje volumen peso (w/v)

2.1.3 Criterios de selección de parámetros para el sistema de adsorción. De esta manera se tiene que existen 3 factores importantes en el momento de evaluar la formación de esferas de alginato: Concentración de alginato de sodio, Concentración de cloruro de calcio y cantidad de carbón activado. Sin embargo, por propósitos de reducir tiempos en la experimentación se decide fijar uno de estos factores. Los rangos de concentración de carbón activado fueron determinados a partir de experimentos previos debido a que no se encuentra información bibliográfica, esto es descrito en el capítulo de identificación de variables en la formación de esferas en detalle.

El factor de concentración de cloruro de calcio, según (Dávila, C, 2014) menciona que estequiométricamente se requiere del 7,2% de cloruro de calcio (basándonos en el peso del alginato de sodio) para una sustitución completa, esto significa que con el 2,2% de calcio se logra la gelificación.¹¹³

Esto quiere decir, que los porcentajes de concentración extraídos de la bibliografía cumplen perfectamente con el mínimo de gelificación entre el 2-4 %. Por esta razón se escoge la concentración de 4% de cloruro de calcio como un factor constante, es coherente con lo reportado en investigaciones y de igual manera es superior al mínimo de gelificación para favorecer el entrecruzamiento del ion Ca^{2+} con el polímero de alginato de sodio.

Esto se realiza con el objetivo de suministrar cloruro de calcio en exceso de manera estequiométrica (Ver ecuación 1) para que se garantice que siempre exista suficiente cantidad de iones Ca^{2+} y de esta manera haya sustitución completa para la formación de alginato de calcio.

¹¹³ HERNANDEZ, C.A. Elaboración y caracterización de microcápsulas mediante gelificación iónica externa, de la fracción alcaloidea de *Ilex guayusa* con alginato sódico, y su utilización en la formulación de una forma de dosificación sólida. Tesis Pregrado. Riobamba-Ecuador: Escuela superior politécnica de chimborazo. Facultad De Ciencias Químicas. Escuela de bioquímica y farmacia, 2014. p36.

Si bien el porcentaje de 2% de cloruro de calcio se reporta como el mínimo de gelificación también se ha reportado que la presencia de este en exceso mejora las propiedades en términos de resistencia mecánica.

De esta manera los factores se reducen a 2, la concentración de alginato de sodio del 1 al 2 % y la cantidad de carbón activado (0.1-0.5) g. Con estos datos se procede a plantear un diseño experimental factorial 2^2 que será explicado con mayor detalle en el capítulo de identificación de variables en la formación de esferas.

Tabla 4 Investigaciones acerca de utilización de alginato de sodio como agente encapsulante

#	Nombre del artículo	Autores	Año	Parámetro	Rango (w/v)
1	Tesis de maestría: Determinación de parámetros de un modelo axial y en estado transitorio de la biosorción de azul de metileno mediante biomasa de <i>saccharomyces cerevisiae</i> inmovilizada en alginato de calcio en columna empacada	Daniel puentes camacho	2010	CaCl ₂	1%
				Alginato de sodio	3%
2	Tesis maestría: Evaluación <i>in situ</i> del sistema inmovilizado <i>chlorella vulgaris-azospirillum brasilense</i> en el tratamiento terciario de agua residual	Ivonne Cruz Santander	2012	CaCl ₂	2%
				Alginato de sodio	2%
3	síntesis y caracterización de hidrogeles de alginato y n-isopropilacrilamida para aplicaciones biomédicas	maría malvina soledad lencina	2013	CaCl ₂	2%
				Alginato de sodio	4%
4	Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption	A.F. Hassana A.M. Abdel-Mohsenb,d, Moustafa M.G. Foudac,d	2013	CaCl ₂	1%
				Alginato de sodio	3%

Tabla 4. (Continuación)

#	Nombre del artículo	Autores	Año	Parámetro	Rango (w/v)
5	Calcium alginate–bentonite–activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue	Assia Benhouria , Md. Azharul Islam , H. Zaghouane-Boudiaf , M. Boutahala , B.H. Hameed	2014	CaCl₂	4%
				Alginato de sodio	2%
6	A study of sodium alginate and calcium chloride interaction through films for intervertebral disc regeneration uses	Andréia Grossi Santos de Laia, Ezequiel de Souza Costa Júnior, Hermes de Souza Costa	2014	CaCl₂	2%
				Alginato de sodio	1%
7	Tesis de grado: Elaboración y caracterización de microcápsulas mediante gelificación iónica externa, de la fracción alcaloidea de <i>ilex guayusa</i> con alginato sódico, y su utilización en la formulación de una forma de dosificación sólida	césar augusto hernández dávila	2014	CaCl₂	3%
				Alginato de sodio	2%

Tabla 4. (Continuación)

#	Nombre del artículo	Autores	Año	Parámetro	Rango (w/v)
8	Concurrent removal of cadmium and benzene from aqueous solution by powdered activated carbon impregnated alginate beads	Abinashi Sigdel a, Woosik Jung b, Booki Min c, Minsun Lee b, Uiky Choi d, Thomas Timmes e, Sun-Joon Kimb Chan-Ung Kang b, Rahul Kumar b, Byong-Hun Jeon	2015	CaCl₂	3 %
				Alginato de sodio	3%
9	Methylene blue removal by alginate–clay quasi-cryogel beads	Güler Uyar, Hakan Kaygusuz, F. Bedia Erim	2015	CaCl₂	3%
				Alginato de sodio	2%
10	Fabrication of granular activated carbons derived from spent coffee grounds by entrapment in calcium alginate beads for adsorption of acid orange 7 and methylene blue	Kyung-Won Jung, Brian Hyun Choi , Min-Jin Hwang , Tae-Un Jeong , Kyu-Hong Ahn,	2016	CaCl₂	2%
				Alginato de sodio	2%

Tabla 4. (Continuación)

#	Nombre del artículo	Autores	Año	Parámetro	Rango (w/v)
11	High surface area mesoporous activated carbon-alginate beads for efficient removal of methylene blue	Asma Nasrullah, A.H. Bhata, Abdul Naeem, Mohamed Hasnain Isac, Mohammed Danishd	2017	CaCl₂	1 %
				Alginato de sodio	2%
12	In-situ gelation of sodium alginate supported on melamine sponge for efficient removal of copper ions	Yi Feng a, Yayan Wang, Yaquan Wang, Xiong-Fei Zhang a, Jianfeng Yao	2017	CaCl₂	4%
				Alginato de sodio	2%
13	Porous synthetic hectorite clay-alginate composite beads for effective adsorption of methylene blue dye from aqueous solution	Radheshyam R. Pawar , Lalhmunsiamama , Prabuddha Gupta , Sandesh Y. Sawant B. Shahmoradi d, Seung-Mok Lee	2017	CaCl₂	2%
				Alginato de sodio	2%

Fuente: elaboración propia

2.1.4 Selección de la configuración para el sistema de adsorción: se opta por realizar las experimentaciones en un modo de operación batch sistema cerrado manteniendo un volumen constante de contaminante este será de 200 mL cuyos valores de concentración en colorantes están reportados en la tabla 5

Tabla 5 valores en concentración de colorantes de gram utilizados en la universidad Javeriana

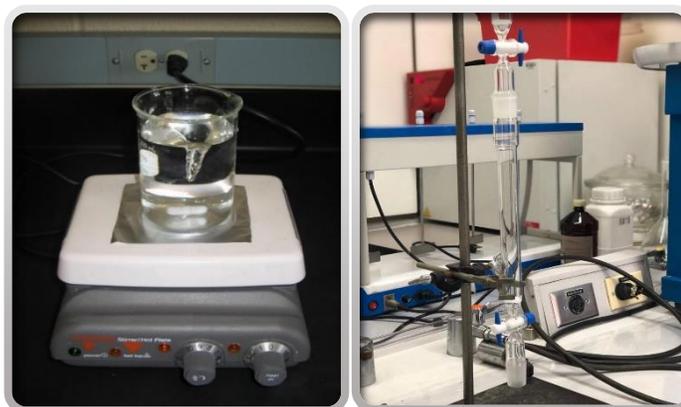
Colorante	Concentración (ppm)
Fucsina	3750
Cristal Violeta	8000
Azul de Metileno	1000

Fuente: Anónimo. Instrucciones para preparación de reactivos, Pontificia Universidad Javeriana

Los experimentos se harán comparativamente en vasos de precipitados con agitación continua simulando un tanque a escala y de igual manera en una Columna que pretende imitar una columna de adsorción como se puede apreciar en la ilustración 4 con el propósito de entender cómo el fenómeno de adsorción puede tener efecto o no sobre el sistema que se defina para la experimentación.

La Columna cuenta con una altura de 36,5 cm con un diámetro de 2,5 cm y una capacidad de 70 mL está construida con borosilicato, cabe aclarar que las dimensiones no fueron estudiadas según la transferencia de masa, el objetivo es meramente comprar entre dos sistemas de adsorción uno en vaso precipitado y el otro en Columna empacada.

Ilustración 4 Configuraciones seleccionadas para evaluar el sistema de adsorción Vaso precipitado (Izquierda) columna (Derecha)



Fuente: Anónimo (Wikipedia) .Agitador Magnético [en línea] [Citado mayo 4, 2019] Disponible en: https://es.wikipedia.org/wiki/Agitador_magn%C3%A9tico#/media/Archivo:Magnetic_Stirrer.JPG

Para realizar una evaluación formal de los dos sistemas, ambos van a operar a la misma cantidad de contaminante (200 mL) y con una misma cantidad en esferas de alginato de calcio que encapsulen una cantidad determinada de carbón activado determinada por el diseño experimental previsto.

El volumen de esferas que se plantea utilizar es de 120 mL medidos en probeta graduada, esta cantidad está dada con el objetivo de describir adecuadamente bajo las mismas condiciones los dos montajes. El funcionamiento de la columna estará dado por una bomba peristáltica (ilustración 5) que permita la recirculación constante hacia el sistema de adsorción

Ilustración 5 Montaje configuración de columna con bomba peristáltica



Fuente: elaboración propia

2.2 IDENTIFICAR LAS VARIABLES DE PROCESO EN LA FORMACIÓN DE ESFERAS DE ALGINATO DE SODIO CON CARBÓN ACTIVADO MEDIANTE UN DESARROLLO EXPERIMENTAL.

La metodología de este objetivo se enfoca en el desarrollo experimental que inicia con los experimentos previos para comprobar el poder adsorbente del carbón activado de llantas, el diseño experimental que se llevará a cabo para la formación de esferas en donde se estudia influencia de reposo, secado, temperatura y el

sistema de dosificación de las esferas de alginato de calcio, las herramientas para analizar los resultados como la ANOVA, las caracterizaciones del agua residual a través UV VIS y el ensayo en columna del mejor resultado en términos de porcentaje de remoción.

Como se menciona anteriormente el proceso de interés es la formación de esferas de alginato de calcio a partir del contacto del alginato de sodio mezclado con carbón activado y el cloruro de calcio para formar las esferas de alginato de calcio con carbón activado encapsulado. El siguiente apartado consiste en dadas las condiciones de concentración de cloruro de calcio y alginato de sodio obtenidas por el objetivo bibliográfico realizar ensayos con el fin de evaluar cual combinación de factores representa el mejor porcentaje de remoción.

2.2.1 Experimentos previos. Según investigaciones realizadas por NASRULLAH¹¹⁴ y UYAR¹¹⁵ posterior a la formación de las esferas se realizan dos actividades, la primera es mantener las esferas una vez ya formadas en reposo en solución de cloruro de calcio de 2-24 horas y la segunda es realizar un secado mediante un horno a 70°C por 2-24 horas. De esta manera, para el propósito de esta investigación se opta por operar un tiempo de secado de 24 h a 70°C y un tiempo de reposo de 24 h.

2.2.1.1 Desarrollo experimentos previos. Dado que el propósito de esta investigación es estudiar los colorantes asociados a la tinción de gram, se decide realizar los experimentos previos con el componente mayoritario en la tinción de gram según la tabla 5 el cual corresponde al cristal violeta. Se escoge partir de una concentración de 50 ppm en una solución de agua destilada de 200 mL. La razón de escoger una concentración diferente a la formulación radica en que la tinción de gram es sometido a numerosos lavados con agua destilada, esto a su vez produce que la solución de cristal violeta esté bastante diluida con respecto a su concentración original.

Para iniciar también se debe escoger una cantidad de carbón activado El rango de peso a utilizar de carbón activado en la experimentación es de gran importancia debido a que esto tendrá una influencia directa en la remoción de los colorantes asociados a la tinción de gram. Sin embargo, se busca determinar un rango mediante el cual se pueda disminuir en la mayor cantidad posible la cantidad de carbón activado sin comprometer la remoción de estos. Con el objetivo de hacer un

¹¹⁴ NASRULLAH, A., et al. High surface area mesoporous activated carbon-alginate beads for efficient removal of methylene blue En: International Journal of Biological Macromolecules. Volumen 107, Parte B, febrero 2018, P. 1792-1799

¹¹⁵ UYAR, G., et al. Methylene blue removal by alginate–clay quasi-cryogel beads. En: Reactive and Functional Polymers Volumen 106, Septiembre 2016, P. 1-7

ahorro de las materias primas. Se escoge un rango de 0.1 g a 0.5 g de Carbón activado.

Para empezar, la formación de esferas se debe realizar la dilución de alginato de sodio al 1% en una solución de 200 mL de agua destilada previamente calentada a 40°C con una agitación continua de 150 rpm con el objetivo de garantizar la disolución completa. Al cabo de 15 minutos se homogeniza la solución, tornándose en una solución viscosa de color ámbar, cuando se haya disuelto por completo se adicionan las cantidades de carbón activado previamente mencionadas (0.1 g y 0.5 g) se deja homogenizar por 5 minutos.

Posteriormente se realiza la dosificación del alginato de sodio + Carbón activado, sin embargo, como parte del desarrollo de los experimentos previos se utilizó como instrumento para dosificar la pipeta Pasteur de igual manera también se contempló la utilización de una bureta (Ilustración 6)

Ilustración 6 Sistemas de dosificación pipeta Pasteur (der) bureta (izq)



Fuente: Anónimo (Canimo) .Pipeta pasteur [en línea]
[Citado mayo 10 , 2019] Disponible en:
<https://canimo.net/herramientas-y-accesorios/dosificadores/366-pipeta-pasteur.html>

Al realizar la dosificación, ésta se realiza en una solución de 200 mL al 2% de CaCl_2 al finalizar la formación de las esferas de alginato de calcio. Se realizaron 3 cargas de esferas para evaluar los siguientes 3 escenarios: Con reposo, sin reposo, con reposo y secado. En los cuales se van a evaluar dos escenarios: 1) Solución de 1% de alginato de sodio, 2% CaCl_2 y 0.1 g de Carbón activado 2) Solución de 1% de alginato de sodio, 2% CaCl_2 y 0.5 g de Carbón activado.

Para la experimentación previa se realizó en la configuración de vaso precipitado el sistema de adsorción. Al realizar la experimentación con estos 3 escenarios en la

matriz de contaminante de 50 ppm de cristal violeta se procede a extraer muestras cada 10 minutos en el lapso de una hora.

2.2.1.2 Medición variable respuesta experimentos previos. Se realiza mediante la medición de la absorbancia con el equipo espectrofotómetro de UV visible, La espectrofotometría UV-visible es una técnica analítica que permite determinar la concentración de un compuesto en solución. Se basa en que las moléculas absorben las radiaciones electromagnéticas y a su vez que la cantidad de luz absorbida depende de forma lineal de la concentración. Para hacer este tipo de medidas se emplea un espectrofotómetro, en el que se puede seleccionar la longitud de onda de la luz que pasa por una solución y medir la cantidad de luz absorbida por la misma.¹¹⁶

El fundamento de la espectroscopía se debe a la capacidad de las moléculas para absorber radiaciones, entre ellas las radiaciones dentro del espectro UV visible. Las longitudes de onda de las radiaciones que una molécula puede absorber y la eficiencia con la que se absorben dependen de la estructura atómica y de las condiciones del medio (pH, temperatura, fuerza iónica, constante dieléctrica) La longitud de onda máxima para la medición del cristal violeta corresponde a $\lambda=590$ nm, la cual es la longitud que dado por su estructura le permite absorber mayor cantidad de luz según la estructura química del cristal violeta.¹¹⁷

La medición se realizó con el equipo que se observa en la ilustración 7 mediante este equipo se tomaron muestras sucesivas cada 10 minutos en el rango de una hora. El objetivo medir la absorbancia en cada rango de tiempo para los 2 casos a 0.1 y 0.5 g de carbón activado.

Ilustración 7 Espectrofotómetro Thermo Scientific GENESYS 20.



¹¹⁶NIEVES, A. D, et al. 8. Espectrofotometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas. [en línea] [consultado el 24 de mayo de 2019] Disponible en: https://www.uco.es/dptos/bioquimica-biol-mol/pdfs/08_ESPECTROFOTOMETRIA.pdf

¹¹⁷ NIEVES, A.D. ibid p.43

Fuente: elaboración propia

A partir de la información obtenida se grafican las curvas de adsorción en función del porcentaje de remoción el cual corresponde a evaluar inicialmente la absorbancia de la muestra y luego calcular el porcentaje que corresponde a lo que a

Ecuación 8 Porcentaje de contaminante remanente en solución

$$\% \text{ remanente} = \frac{\text{absorbancia en tiempo } t}{\text{absorbancia muestra original}} \times 100$$

Fuente: elaboración propia

Luego de calcular el % de remanente se procede a evaluar el porcentaje de remoción que consiste en lo siguiente:

Ecuación 9 Porcentaje de remoción del contaminante

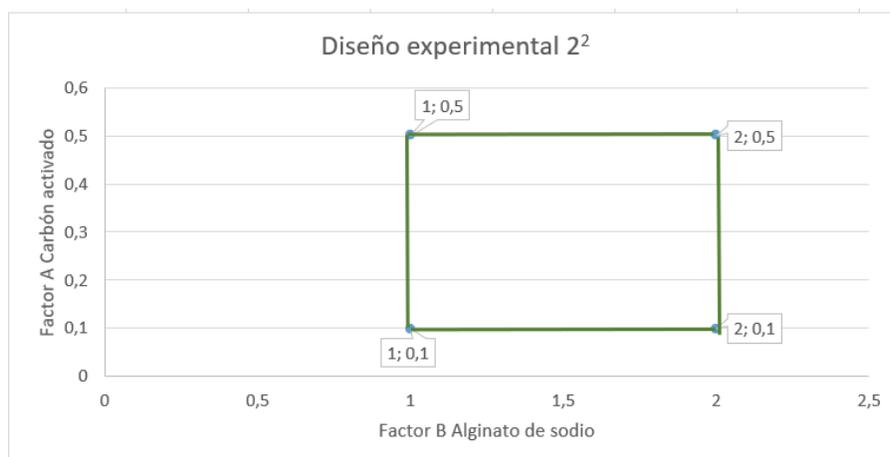
$$\% \text{ remoción} = 100\% - \% \text{ remanente}$$

Fuente: elaboración propia

Posterior al desarrollo de estos experimentos se grafican las curvas de adsorción, los resultados y análisis serán mencionados en el capítulo 3.

2.2.2 Diseño experimental. A partir del desarrollo metodológico presentado en el apartado 2.1.1, producto de la bibliografía se presentan los factores a estudiar que son el % de alginato de sodio y el peso del carbón activado, como variable fija se encuentra el CaCl_2 . A partir de esto se plantea el diseño experimental el cual va a consistir en un diseño factorial 2^2 como se puede observar en la ilustración 8

Ilustración 8 Representación gráfica diseño experimentos 2^2



Fuente: elaboración propia

Se busca que mediante este diseño experimental se planteen 4 experimentos con duplicado para asegurar que la variabilidad sea mínima. Se plantea que como variable respuesta se evalúe el porcentaje de remoción. Sin embargo, al ser una matriz compleja por la presencia de varias especies químicas como el cristal violeta, fucsina y azul de metileno, el método más apropiado es cuantificar la disminución del color presente en la muestra a partir de la medida de Color por unidades hazen el cual cuantifica por unidades de color platino (UPC) esta medición se realizará a través del equipo de color como se puede apreciar en la ilustración 9 de esta manera la variable respuesta consistirá en medir el % de remoción en la solución de colorantes de tinción de gram a partir de la medida de la disminución de unidades de color UPC.

A continuación, en la tabla 6 se muestra el esquema utilizado de la variable respuesta con sus respectivos factores y niveles, este cuenta con un diseño experimental de 2^2 que está evaluando todas las posibles combinaciones de factores y niveles.

Ilustración 9 Equipo HANNA HI 83214



Fuente: Hanna instruments. Fotometro multiparametrico con dco aplicación edar [en línea] [Citado mayo 16, 2019] Disponible en http://www.hannaarg.com/productos.php?accion=mostrar_categoria&id_categoria=706

Tabla 6 Diseño factorial 2²

DISEÑO EXPERIMENTAL FORMACIÓN DE ESFERAS DE ALGINATO		Cantidad de carbón activado (g)	
		0.1	0.5
Variables respuesta= % de remoción		0.1	0.5
Concentración alginato de sodio (%m/v)	1%	Experimento 1	Experimento 2
	2%	Experimento 3	Experimento 4

Fuente: Elaboración propia

2.2.3 Formación de esferas de alginato de calcio: el sistema general para la formación de esferas de alginato de calcio consiste en el siguiente esquema (ver ilustración 10)

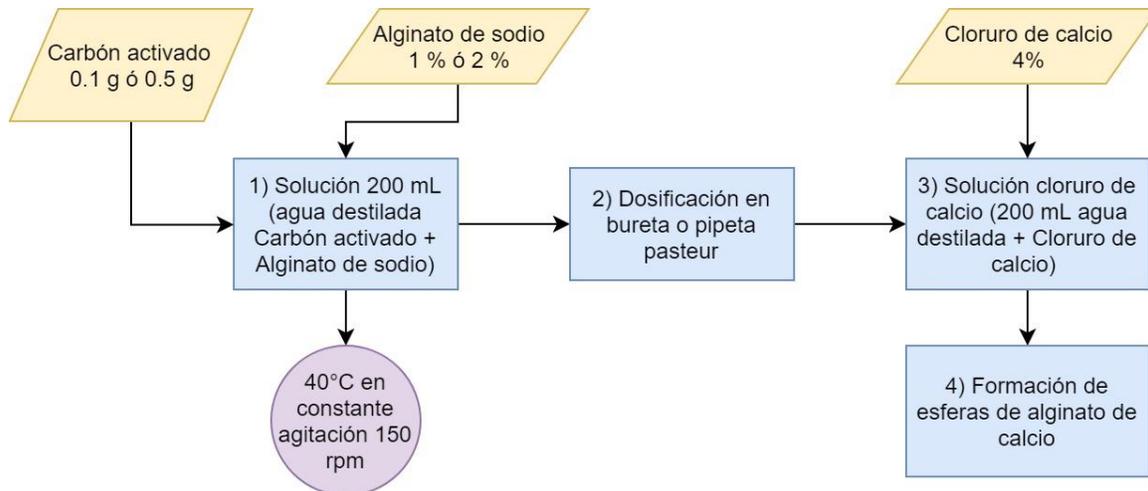
A continuación, se describirá el proceso general de formación de esferas basándose en la ilustración 10

1) Solución 200 mL (Agua destilada + carbón activado + Alginato de sodio)

En primera instancia se debe preparar un sistema de adecuación como el que se denota en la ilustración 11 utilizando un vaso de precipitado, agregar una cantidad de 200 mL de agua destilada, precalentar y homogenizar la temperatura para que esta se encuentre por encima de 40°C, posteriormente agregar de manera secuencial la cantidad de alginato de sodio (1-2%) con el objetivo de que el alginato se disuelva completamente sin formarse aglomerados.

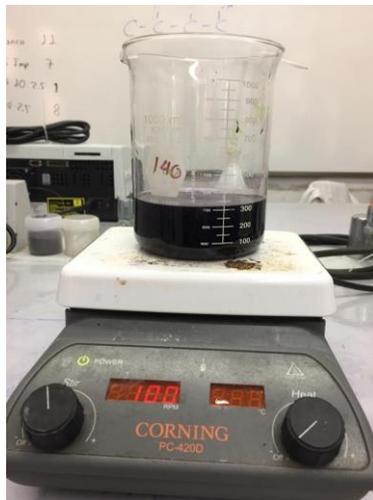
Posterior que se haya garantizado la disolución completa de alginato de sodio en la solución de agua destilada, agregar (0.1-0.5 g) de carbón activado según corresponda, esperar 5 minutos a que la solución se homogenice por completo. Luego de evidenciar disolución completa, la solución se encuentra preparada para el proceso de dosificación.

Ilustración 10 Esquema general proceso de formación de esferas de alginato de calcio



Fuente: elaboración propia

Ilustración 11 Sistema adecuación plancha de calentamiento (Alginato de sodio + carbón activado)



Fuente: elaboración propia

2) Dosificación en bureta o pipeta Pasteur

Como se había mencionado en el numeral 2.2.1.1 anteriormente se plantea la utilización de dos sistemas para dosificar la pipeta pasteur o una bureta modificada con un ancho de boca adaptado para el propósito de esta investigación. (Ver ilustración 12)

3) Solución cloruro de calcio (200 mL de agua destilada + cloruro de calcio 4%)

Se agregan 8 g de CaCl_2 correspondiente al 4% en solución de 200 mL de agua destilada, se agita hasta evidenciar disolución completa. Se coloca este vaso precipitado sobre una plancha de agitación sin calentamiento, se ajusta una velocidad de agitación de 340 rpm, luego dependiendo del sistema de dosificación a utilizar se realiza un control, si es con la bureta con la llave de apertura de forma manual de manera que el goteo sea continuo, pero permita la formación de la gota al caer en la solución de cloruro de calcio y se forme por la reacción de entrecruzamiento la perla de alginato de calcio en estado sólido

4) Formación de esferas de alginato de calcio

Finalmente, después del proceso de dosificación se obtienen las perlas de alginato de calcio, en estado sólido. Se dejan reposar 5 minutos en cloruro de calcio, posteriormente se realizan lavados con agua destilada hasta que quede completamente libre de cloruro de calcio, para que de esta manera se puedan agregar directamente en el sistema de adsorción predestinado. En la ilustración 13 se pueden notar la apariencia física de las esferas de alginato posterior de su proceso de formación.

Ilustración 12 Esferas de alginato de calcio con carbón activado proveniente de llantas



Fuente: elaboración propia

Ilustración 13 Sistema de dosificación por bureta (izq) y por pipeta Pasteur (der)

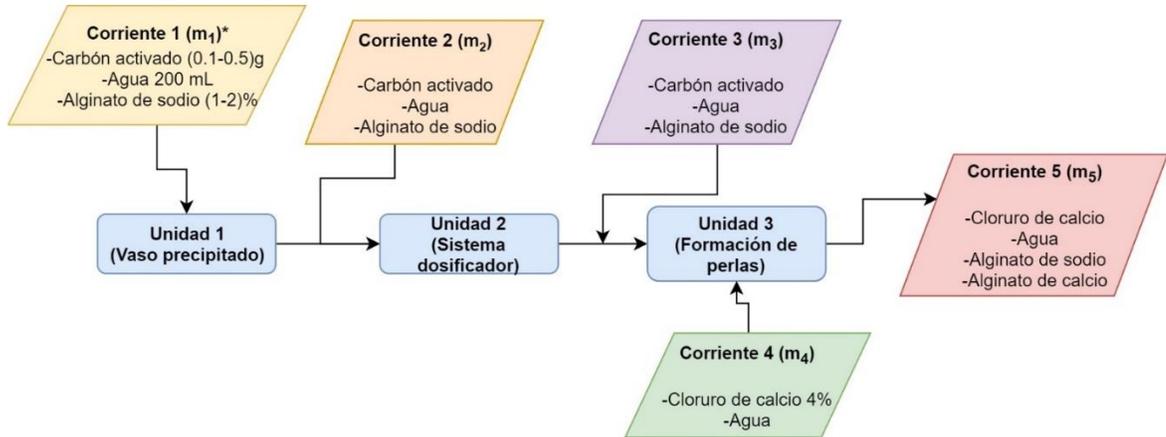


Fuente: Elaboración propia

A continuación se presenta el balance de materia para el esquema de la ilustración 10

Los balances de materia se muestran a continuación:

Ilustración 14 Balance de materia para esquema de formación de perlas de alginato de calcio.



Fuente: Elaboración propia

Ecuación 10 Balance de materia para unidad 1 (Vaso precipitado)

$$m_1 = m_2$$

Ecuación 11 Balance de materia para unidad 2 (Sistema dosificador)

$$m_2 = m_3$$

Ecuación 12 Balance de materia para unidad 3 (Formación de esferas)

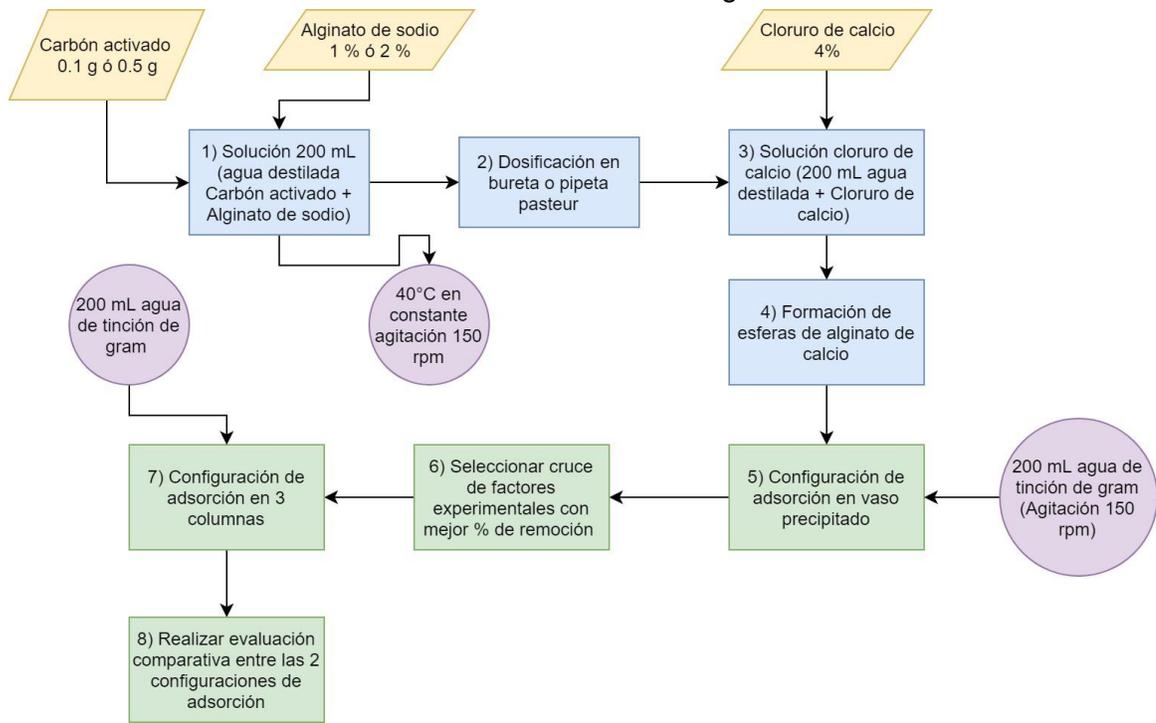
$$m_3 + m_4 = m_5$$

2.2.4 Evaluación del proceso de adsorción en configuración vaso precipitado

Para la evaluación del proceso de adsorción, se parte del diseño experimental previamente mencionado y resumido en la tabla 6, de igual manera con la metodología de la formación de esferas mencionado en el numeral 2.2.3 se realizan los experimentos del diseño factorial 2^2 Estos corresponden a 4 experimentos con su respectiva replica para un total de 8 experimentos en total.

De esta manera retomando el proceso de formación de esferas observado en la ilustración 10 se procede a realizar el proceso de adsorción una vez ya formadas las esferas de alginato de calcio proceso que se evidencia en la ilustración 14 el cual representa una continuidad de la ilustración 10, con el propósito de exponer el orden lógico posterior a la formación de esferas. Retomando el numeral 2.2.3 se explican los pasos a seguir en el proceso de evaluación de la adsorción

Ilustración 15 Procedimiento de adsorción posterior a la formación de esferas de algina de calcio



Fuente: elaboración propia

5) Configuración de adsorción en vaso precipitado

Inicialmente, con las esferas de alginato de calcio una vez ya formadas según lo correspondiente a las condiciones fijadas por el diseño experimental, se procede a realizar los 4 montajes de adsorción (Correspondientes a los 4 experimentos). Estos se llevarán a cabo en vasos precipitados. (Ver ilustración 11)

Las condiciones que se condicionarán para cada experimento son las siguientes:

- 200 mL de solución de agua real (Agua de tinción de gram: Cristal violeta, fucsina) y azul de metileno
- 120 mL de esferas de alginato de calcio medidas en probeta graduada.
- Velocidad de agitación de 150 rpm
- Temperatura ambiente
- Tiempo de adsorción 2 horas

Este procedimiento descrito a continuación se repetirá 4 veces siguiendo el desarrollo del diseño experimental anteriormente descrito con sus respectivas replicas.

El objetivo es realizar mediciones cada 10 minutos en un periodo de dos horas para un total de 12 puntos de adsorción por experimento. Como se mencionó en el

numeral 2.2.2 del diseño experimental, la variable respuesta corresponde a la medición de la unidades color platino cobalto a través del equipo multiparámetro HANNA HI839800

Al realizar la medida del color por muestra, se debe realizar una dilución para poder ajustar el rango por la sensibilidad del equipo. La muestra original al presentar altísima carga contaminante debe ser diluida en un factor 1:10, por el contrario, las muestras de adsorción medidas en un tiempo t , pueden ser diluidas en un factor 1:2.

La celda del equipo multiparámetro posee una capacidad de 10 mL por lo cual para la muestra original se aplica 1 mL de agua real por 9 mL de agua destilada, mientras que para las muestras en tiempo t , se aplica 5 mL de agua real por 5 mL de agua destilada.

Sin embargo, se debe tener en cuenta que al realizar las diluciones no se está midiendo el color real por lo cual se realiza un ajuste al multiplicar por 10 o por 2 según corresponda el factor de dilución.

Ecuación 13 Corrección de UPC (unidades color platino cobalto) según factor de dilución

$$UPC \text{ corregida} = UPC \text{ medidas por equipo} \times \text{factor dilución}$$

De manera similar como se calculó en los experimentos previos (Numeral 2.2.1.2) se calculó el porcentaje de remanente en la muestra así:

Ecuación 14 % de remanente de contaminante en la muestra de adsorción en tiempo t

$$\% \text{ remanente} = \frac{UPC \text{ corregida tiempo} = t}{UPC \text{ corregida muestra original } t = 0} \times 100$$

Finalmente, se calcula el porcentaje de remoción de la siguiente manera:

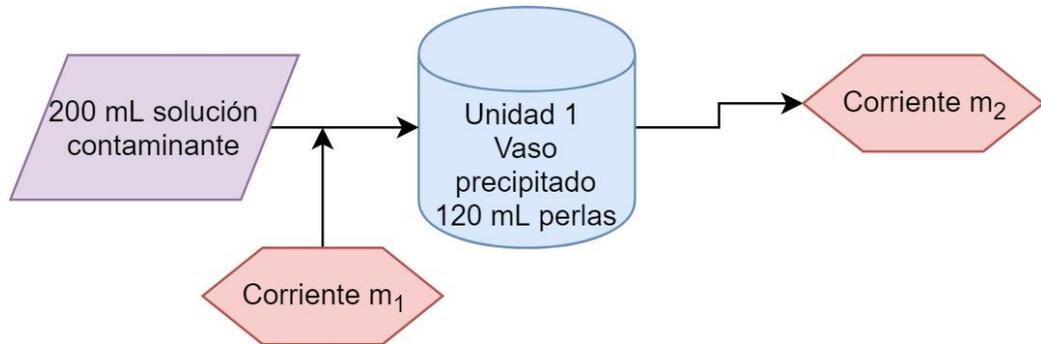
Ecuación 15 % de remoción de contaminante en la muestra de adsorción en tiempo

$$\% \text{ remoción} = 100\% - \% \text{ remanente}$$

De esta manera al realizar los ensayos y mediciones de cada experimento con su duplicado se procede a graficar el comportamiento en % de remoción Vs tiempo. Con la información calculada por las anteriores ecuaciones, se procede a graficar las curvas de adsorción, mediante las cuales se busca evidenciar el porcentaje de remoción máximo por cada experimento con el fin de evaluar qué factores

experimentales favorecen la adsorción y de esta manera escoger el cruce de factores que garanticen mayor porcentaje de remoción. De igual, manera se debe evidenciar una estabilidad en un tiempo dado, esto corresponderá a que el sistema se encuentra en el equilibrio por lo tanto existirá una concentración en el equilibrio al igual que una carga en el equilibrio, estos datos se analizarán con mayor detalle en el capítulo cinético.

Ilustración 16 Balance de materia para configuración vaso precipitado



Fuente: Elaboración propia

Los balances de materia se muestran a continuación:

Ecuación 16 Balance de materia para unidad 1 vaso precipitado

$$m_1 = m_2$$

6) Seleccionar el cruce de factores experimentales con mejor % de remoción

Posterior al desarrollo del diseño experimental, se obtuvieron unos datos de porcentaje de remoción por experimento con su respectivo duplicado, estos datos fueron reportados y posteriormente evaluados a inspección simple para poder determinar los factores que permiten una mayor remoción de la carga contaminante en la matriz. Con el objetivo de argumentar la escogencia de los factores que permitan la máxima remoción en el sistema se decide soportarlo estadísticamente mediante un análisis de varianza (ANOVA) que será detallado posteriormente.

7) Configuración de adsorción en las 3 columnas

Luego de haber obtenido la mejor combinación de factores que favorezcan la remoción se procedió a replicar estas condiciones y aplicarlo en el desarrollo de un set de 3 columnas como se aprecia en la ilustración 15, adaptadas especialmente según especificaciones dadas por la línea de investigación de tecnología ambiental

de la universidad Javeriana. Las especificaciones de la columna fueron anteriormente mencionadas en el numeral 2.1.2 ($h=36.5$ cm, $\text{diámetro}=2.5$ cm, $\text{capacidad}=70$ mL)

Es decir, el set de las 3 columnas posee un volumen total de 210 mL de capacidad. El montaje se realizó como se expuso en la ilustración 5 con la utilización de una bomba peristáltica. Con el fin de mantener la reproducibilidad de los datos y poder realizar comparaciones válidas se mantuvo las mismas condiciones que se tuvieron en cuenta con la configuración del vaso precipitado, es decir:

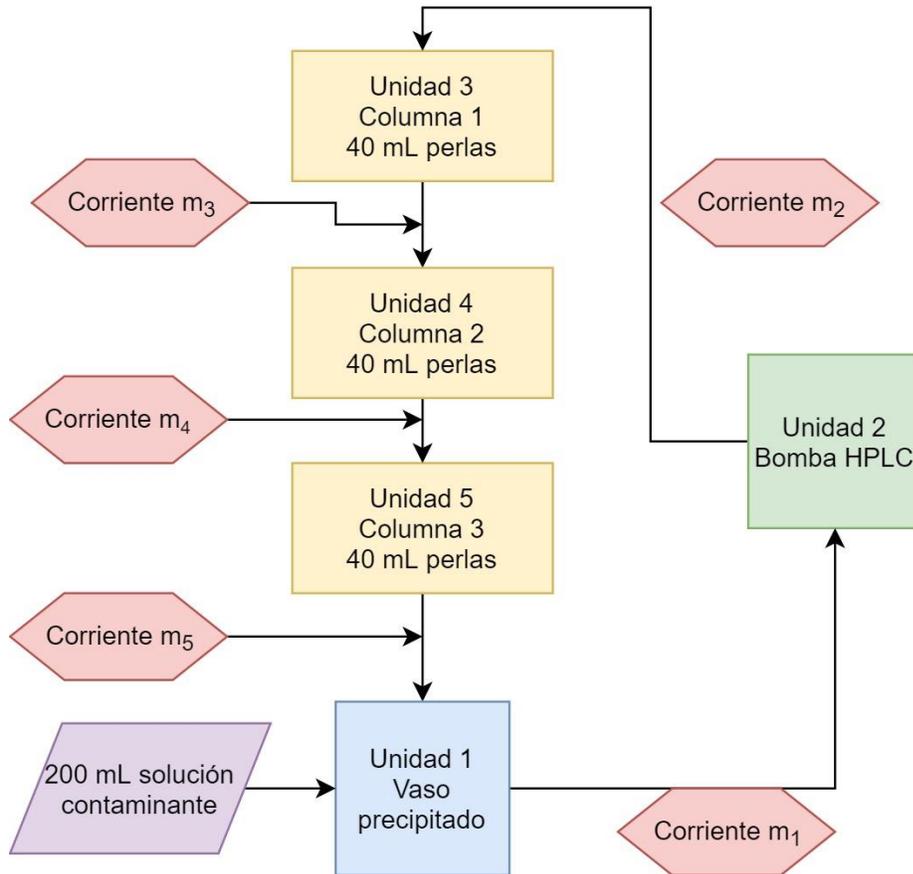
- 200 mL de solución de agua real (Agua de tinción de gram: Cristal violeta, fucsina, azul de metileno)
- 120 mL de esferas de alginato de calcio medidas en probeta graduada.
- Temperatura ambiente

Sin embargo, cabe aclarar que en el sistema de las columnas no existe una velocidad de agitación, pero sí existe una turbulencia provocada por la recirculación de los colorantes dado por la bomba peristáltica.

Al igual que en la configuración de vaso precipitado, se utilizó como variable respuesta la medición con el equipo multiparámetro como se mencionó anteriormente. El objetivo es realizar mediciones cada 10 minutos en un periodo de dos horas para un total de 12 puntos de adsorción por experimento, este se realizó por duplicado de igual forma. Luego, se realizaron las mismas consideraciones de las diluciones para realizar las respectivas correcciones con las ecuaciones 10 y 11

De esta manera es posible graficar las curvas de adsorción del experimento en 3 columnas, observando el comportamiento del porcentaje remoción con respecto al tiempo. También para poder establecer si existe o no diferencia significativa entre las dos configuraciones del sistema de adsorción.

Ilustración 17 Balance de materia para configuración de 3 columnas



Fuente: Elaboración propia

Los balances de materia se muestran a continuación:

Ecuación 17 Balance de materia configuración de 3 columnas

$$m_1 = m_2 = m_3 = m_4 = m_5$$

2.2.5 ANOVA. El análisis de varianza (ANOVA) de un factor sirve para comparar varios grupos en una variable cuantitativa. Se trata, por tanto, de una generalización de la prueba T para dos muestras independientes al caso de diseños con más de dos muestras¹¹⁸

El análisis de varianza es una herramienta estadística que para el propósito de esta investigación será el sustento para justificar los factores del diseño experimental mencionado en la tabla 6. Mediante el diseño factorial 2² se desarrolló mediante el programa de Excel una tabla ANOVA con la herramienta análisis de datos, seleccionando análisis de varianza de dos factores con una sola muestra por grupo se procedió a ingresar los dos factores (% de alginato de sodio y Cantidad en peso de carbón activado)

De igual manera, se tomaron los porcentajes de remoción máximos de cada uno de los experimentos con su respectiva replica, a estos datos se les aplicó la herramienta estadística anteriormente mencionada.

La ANOVA a partir de cálculos de interacción entre los factores individuales y los factores combinados entre sí calcula un valor denominado F calculado. El estadístico F se denominó así en honor de R. A. Fisher, quien creó el método de análisis de varianza en los años 20s.

La razón de F se forma a partir de la comparación de dos estimaciones independientes de la varianza poblacional (σ^2)¹¹⁹.

Este valor se comparará con la lectura de la distribución probabilística de Fisher denominado F de tablas, este valor se obtiene por el cálculo de los grados de libertad que se obtienen por los datos de la muestra. También, se utiliza el factor de significancia el cual indica el grado de exigencia al método estadístico. .

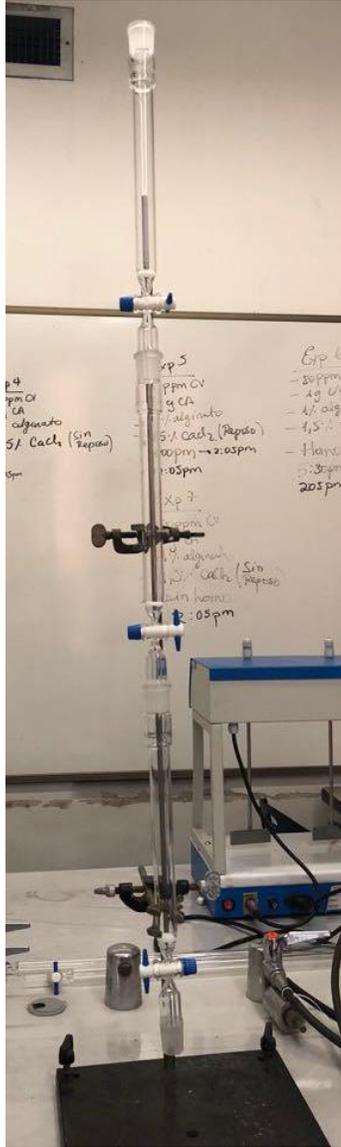
Posteriormente estos resultados se comparan el valor F calculado con el valor F de tablas, si el valor de F calculado es superior al F de tablas entonces se concluye que el factor si tiene diferencia estadísticamente significativa entre los rangos de ese factor con respecto a la variable respuesta.

¹¹⁸Anónimo. Capítulo 14 Análisis de varianza de un factor: El procedimiento ANOVA de un factor. Universitat de barcelona [en línea] Recuperado en 05-05-19 Disponible en: http://stel.ub.edu/sites/default/files/agenda/documents/14anova1_spss.pdf

¹¹⁹ FALLAS, Jorge. Análisis de varianza. Comparando tres o más medidas (2012) [en línea] Recuperado en 29-05-19 Disponible en: http://www.ucipfg.com/Repositorio/MGAP/MGAP-05/BLOQUE-ACADEMICO/Unidad-2/complementarias/analisis_de_varianza_2012.pdf

3

Ilustración 18 Montaje set de columnas de adsorción



Fuente: Elaboración propia

La ANOVA a partir de cálculos de interacción entre los factores individuales y los factores combinados entre sí calcula un valor denominado F calculado. El estadístico F se denominó así en honor de R. A. Fisher, quien creó el método de análisis de varianza.

Con la ANOVA, se busca proporcionar una validez estadística a los ensayos realizados junto con sus respectivos resultados. Estos serán analizados en el capítulo de resultados.

De los resultados de la ANOVA y los datos obtenidos experimentalmente se escoge el mejor rango de los factores cuyo porcentaje de remoción fue el mejor. Posterior a esto, se realiza el ensayo en la configuración de columna bajo las mismas condiciones experimentales mencionadas en el numeral 2.2.4

2.2.6 Evaluación proceso de adsorción configuración columna. Del mejor resultado obtenido por el desarrollo experimental se obtiene los mejores rangos de alginato de sodio y cantidad de carbón activado, a partir de estas condiciones obtenidas se pretende simular la misma operación en la columna para poder observar la diferencia entre una configuración y la otra. Las condiciones entonces para poder simular la columna deben ser idénticas para que haya reproducibilidad y sea válido el ejercicio de comparar entre las dos configuraciones.

Se utilizará la misma cantidad de contaminante es decir 200 mL de agua de tinción de gram, también se utilizará una cantidad de 120 mL de esferas de alginato de calcio encapsuladas con carbón activado.

Para el propósito de investigación anteriormente en el numeral 2.2.4 en el inciso 7 de la explicación del procedimiento de adsorción posterior a la formación de esferas de alginato de calcio (Ver ilustración 14) se mencionan todas las condiciones que se van a realizar para el ensayo en configuración de columna.

Cada columna posee un volumen de 70 mL, dado el propósito de investigación se utilizarán 3 columnas para un volumen total de 210 mL. Teniendo en cuenta que la cantidad de esferas de alginato de calcio es de 120 mL, dividido en las 3 columnas es de 40 mL por columna. Esto quiere decir que la capacidad por columna se reduce a 30 mL por columna para un total de 90 mL. Este efecto se analizará en el capítulo de resultados con respecto a la utilización de la configuración de columna. (Ver ilustración 16)

De igual manera que en el vaso precipitado se procede a tomar muestras cada 10 minutos en un intervalo de dos horas con el objetivo de realizar un análisis comparativo dado que en la configuración de vaso precipitado también el tiempo de adsorción fue de 120 minutos.

2.3 DETERMINAR LA EFECTIVIDAD DEL PROCESO DE ADSORCIÓN A TRAVÉS DEL ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES DEL ADSORBENTE Y QUÍMICAS DEL AGUA RESIDUAL.

La efectividad del proceso de disminución de carga contaminante de los colorantes asociados a la tinción de gram se realizará de la siguiente manera: Caracterización de propiedades superficiales previo y posterior al proceso de adsorción y

caracterización de propiedades químicas del agua residual previo, durante y posterior al proceso de adsorción.

2.3.1 Caracterización de propiedades superficiales: se realizaron pruebas de microscopía electrónica de barrido, pruebas texturales y con microscopio estereoscópico.

2.3.1.1 SEM: en primera instancia se realizó la caracterización de propiedades superficiales mediante SEM que consiste en hacer incidir un haz de electrones sobre una muestra de sólido y posteriormente registrar los resultados arrojados por el equipo. El haz de electrones se desplaza horizontal y verticalmente por la muestra haciendo que la posición en la que se encuentre el haz coincida con la aparición de un brillo en un punto de la pantalla del equipo.¹²⁰

Las muestras deben ser fijadas a cintas de grafito que a su vez están adheridas a unos soportes de latón, después de haber sometido las muestras a desecación si son lo suficientemente conductoras, estas pueden ser analizadas directamente en el microscopio, pero si por el contrario no son conductoras deben ser sometidas a un baño de oro un una metalizadora durante 4 minutos con una corriente de 25 mA.¹²¹

¹²⁰ MELENDEZ, N, et al. valuación de la degradación de azul de metileno mediante la técnica de oxidación de aire húmedo con peróxido de hidrogeno empleando óxidos mixtos de mn, cu y/o fe como catalizador para el tratamiento de aguas residuales provenientes del laboratorio de microbiología de la pontificia universidad javeriana. Tesis Pregrado. Bogotá: Fundación Universidad de América. Facultad De ingeniería. Programa de Ingeniería Química, 2018. 74 p.

¹²¹ MELENDEZ, N, et al ibid. p.54

Ilustración 19 Columna de adsorción con esferas de alginato de calcio



Fuente: Elaboración propia

Para el análisis de los sólidos se empleará un microscopio dotado con un cátodo termoiónico con filamento de tungsteno, con un potencial acelerador de 35 kV.

La prueba se realizó al mejor experimento el que suministre mejor cantidad de porcentaje de remoción, se realizó la prueba directamente al carbón activado proveniente de llantas ¹²²

Ilustración 20 Equipo SEM Jeol 6400



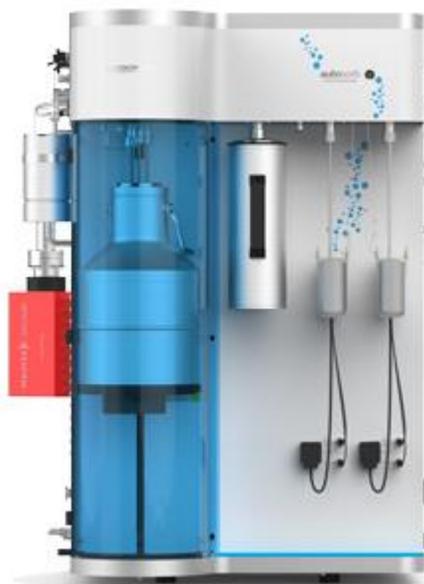
¹²² MELENDEZ, N, et al, opcit. p.54

Fuente: Anónimo. Mojo files [en línea] Recuperado en 14-05-19 Disponible en: <https://mojofilesdb.cf/jeol-jsm-6400-manual>

2.3.1.2 Pruebas texturales. Posterior se realizaron pruebas texturales, el cual consiste en mediante la exposición de un sólido poroso a un gas a una presión específica, en donde el sólido comienza a adsorber el gas, aumentando su peso y disminuyendo la presión del sistema. Las isothermas de adsorción de nitrógeno se han convertido en el método estándar para el análisis del tamaño de los poros en materiales mesoporosos.

Es uno de los métodos más utilizados debido a que “el espesor de las multicapas de N₂ es altamente insensible a los diferentes tipos de adsorbentes, además de esto, la misma isoterma puede ser usada para el análisis de tamaño y para el cálculo de la superficie específica”. El proceso de determinación de las isothermas de adsorción de nitrógeno se llevará a cabo en un equipo ASAP.¹²³ El proceso se llevó a cabo directamente al carbón activado proveniente de llantas y de igual manera a las esferas de alginato de calcio con carbón activado.

Ilustración 21 Equipo pruebas texturales



¹²³ BALDERAS, M.A. Estudio de la adsorción de materiales mesoporosos simples y complejo mediante simulación molecular. Tesis de doctorado. México D.F : Universidad autónoma metropolitana unidad iztapalapa. Ciencias básicas e ingeniería. Departamento de química, 2015. p 9.

Fuente: Anónimo. Quantachrome instruments [en línea] Recuperado en 12-05-19
Disponible en: https://www.quantachrome.com/gassorption/autosorb_iq.html

2.3.1.3 Microscopio estereoscópico: Un microscopio estereoscópico (conocido también como lupa binocular) es un microscopio óptico con una ampliación que puede ser fija o zoom y diseñado para la observación en una imagen en tres dimensiones de las muestras a bajos aumentos (normalmente de 2,5 a 90 aumentos), aunque también disponemos de equipos capaces de proporcionar un máximo 300 aumentos. Estos microscopios se componen de dos objetivos que ofrecen 2 imágenes (una imagen para cada ojo) con un ángulo diferente. Posteriormente, el cerebro humano combina las dos imágenes para generar una imagen en 3 dimensiones con una mayor profundidad de enfoque.¹²⁴ Este procedimiento se realizó para observar que la distribución del carbón activado sea uniforme en las esferas de alginato de calcio.

PROCEDIMIENTO

- Colocar sobre la platina el objeto que se vaya a observar. Desplazar el cuerpo de la lupa por la columna hasta que los objetivos estén a unos 6 cm del objeto, para esto se debe utilizar el mando de bloqueo.
- Usando el mando, enfocar solamente con el ojo derecho. Fijar la atención en un punto concreto del objeto.
- Cerrar el ojo izquierdo y abrir el derecho. Fijar en el mismo punto del objeto que en el apartado anterior y si no se ve nítido, mover el anillo corrector de la visión hasta obtener una imagen nítida.
- Mirando con los dos ojos a la vez, girar los cuerpos de los oculares hasta que se forme una imagen en relieve dentro de un solo círculo. Con esta operación la distancia entre los dos oculares es igual a la distancia Inter pupilar.
- Con el mando de enfoque se puede desplazar los sistemas ópticos y así observar los diferentes planos del objeto.¹²⁵

¹²⁴ Euromex. Microscopes Holland [en línea] consultado en Mayo 2019, disponible en <https://www.euromex.com/es/productos/productos/microscopiosestereoscopicos/industria-microscopios-estereoscopicos/>

¹²⁵ Anónimo. Equipos y laboratorio de Colombia [en línea] Mayo 2019 https://www.equiposylaboratorio.com/sitio/contenidos_mo.php?it=13067

Ilustración 22 Estereoscopio serie smx-171



Fuente: Anónimo. All science. Estereoscopio serie smz-171 [en línea] Recuperado en 10-05-19 Disponible en: <https://www.eallscience.com/products/stereos-smz-171-series>

2.3.2 CARACTERIZACIÓN DE PROPIEDADES QUÍMICAS

2.3.2.1 Demanda Química de oxígeno. En primera instancia se realizó la prueba de demanda Química de Oxígeno (DQO) la cual determina la cantidad de oxígeno requerido para oxidar la materia orgánica en una muestra de agua, bajo condiciones específicas de agente oxidante, temperatura y tiempo. Las sustancias orgánicas e inorgánicas oxidables presentes en la muestra, se oxidan mediante reflujo cerrado en solución fuertemente ácida (H_2SO_4) con un exceso de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) en presencia de sulfato de plata (Ag_2SO_4) que actúa como agente catalizador, y de sulfato mercurico ($HgSO_4$) adicionado para eliminar la interferencia de los cloruros.¹²⁶

Después de la digestión, el $K_2Cr_2O_7$ remanente se titula con sulfato ferroso amoniacal para determinar la cantidad de $K_2Cr_2O_7$ consumido. La materia orgánica se calcula en términos de oxígeno equivalente. Esta prueba únicamente se realizó

¹²⁶ RODRÍGUEZ, C.H. DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO POR REFLUJO CERRADO Y VOLUMETRIA [en línea] Recuperado en 04-05-19 Disponible en: <http://www.ideam.gov.co/documents/14691/38155/Demanda+Qu%C3%ADmica+de+Ox%C3%ADgeno..pdf/20030922-4f81-4e8f-841c-c124b9ab5adb> 2007

con el agua proveniente del mejor experimento de esferas de alginato de calcio y con la muestra original.¹²⁷

Ilustración 23 Equipo DQO



Fuente: Hanna instruments.

Termoreactor con capacidad para 25 cubetas test de ensayo [en línea]
Recuperado en 16-05-19 Disponible en:

<https://www.hannainst.es/parametros/5324-termoreactor-con-capacidad-para-25-cubetas-test-de-ensayo.html>

2.3.2.2 Unidades de color platino cobalto (UPC). Una de las metodologías más usadas en la actualidad para el análisis del parámetro color verdadero o real es el método de platino-cobalto (UPC), el cual se mide a una sola longitud de onda que es propia de tonalidades amarillas, este método se ajusta muy bien al perfil de aguas naturales y residuales domesticas producto de una coloración por la presencia de sustancias orgánicas, húmicas y fluvicas, pero no se ajusta a la gran variedad de perfiles encontrados en matrices de agua residual no domesticas producto de colorantes industriales.¹²⁸

Dentro de las ventajas del método planteado se encuentran su facilidad de implementación y análisis rápido, adicionalmente el método propone un análisis a tres longitudes de onda que pretenden abarcar el espectro visible midiendo absorbancias y reportando coeficientes de absorción espectral.¹²⁹

¹²⁷ Rodriguez, C. H. *ibid.* p.57

¹²⁸ MARTINEZ, A. O. Validación de un método para el análisis de color real en agua. En: Revista de la facultad de ciencias. Universidad Nacional de Colombia Sede medellin . Volumen 7 N°1 enero-junio de 2018. ISSN-e 2357-5749. Páginas 143 a 155

¹²⁹ MARTINEZ, A. O. *ibid.* p.57

Dentro de las posibles interferencias en los métodos de medición de color se tienen, reacciones fotoquímicas que se inician a partir de la excitación de una molécula por la luz, reacciones de oxidación y el tiempo de análisis, estas pueden presentarse alterando el comportamiento de la muestra generando desviaciones en la medición.¹³⁰ Esta prueba se utilizó como variable respuesta en el diseño experimental. (Ilustración 9)

2.3.2.3 Espectrometría UV VIS. La espectrometría de UV VIS se realizó mediante, la medida de la absorbancia se lleva a cabo con la ayuda de un espectrofotómetro, que en esencia consta de un monocromador (prisma o red de difracción) que controla la longitud de onda de la radiación que se hace incidir sobre la muestra. La radiación no absorbida se detecta y mide convenientemente. La absorbancia de la muestra se compara con la de una “referencia” que consta estrictamente de disolvente. Consta de los siguientes pasos¹³¹

1.- Encendido de lámparas:

1.1. Lámpara de tungsteno (zona del Visible, 900 a 340 nm), encendido instantáneo.

1.2. Lámpara de Deuterio (zona del UV, 340 a 200 nm aprox.), necesita un calentamiento previo.

2.- Adaptación del espejo a la lámpara adecuada, atendiendo al rango de longitud de onda de trabajo (sólo en los espectrofotómetros no automáticos).

3.- Seleccionar el valor de longitud de onda con el mando correspondiente.

4.- Ajuste del cero de transmitancias (tapa levantada) con ayuda del mando “Ajuste del cero”, hasta que aparezca CERO en la pantalla.

5.- Ajuste del 100% de transmitancia (0 de absorbancia) con la referencia, que normalmente es el disolvente de la muestra, utilizando para ello el mando “A-T”.

6.- Leer el valor de Absorbancia/Transmitancia de la muestra

Finalmente, la determinación del pH, se realiza a través del medido multiparamétrico pH/ORP/ISE/CE/TDS/NaCl Resistividad de sobremesa HI3512, mediante esta medición se pretende analizar el cambio del pH previo y posterior a la adsorción. Esta prueba se realizó con el experimento que arrojó mejores resultados en porcentaje de remoción para evidenciar una disminución en la carga contaminante. De igual manera observar bajo un rango amplio de longitudes de onda el comportamiento.¹³²

¹³⁰ MARTINEZ, A. O. *ibid.* p.77

¹³¹ Anónimo. Práctica de espectrofotometría UV-Visible (Cumplimiento de la Ley de Lambert-Beer y análisis de mezclas) Universidad de salamanca [en línea] consultado en 04-04-19 disponible en: <http://campus.usal.es/~quimfis/apoyo/Carmen/Practicas/Espectrofotometria>

¹³² Anónimo. *Ibid.* p.78

Ilustración 24 Equipo espectrometría UV VIS



Fuente: Elaboración propia

2.4 ESTABLECER LA CINÉTICA PARA EL PROCESO DE ADSORCIÓN DE LOS COLORANTES DE LA TINCIÓN DE GRAM UTILIZANDO CARBÓN ACTIVADO.

Posterior a la verificación de la efectividad en la remoción se realiza un estudio cinético experimental, se evalúan los datos obtenidos a través de modelos de isotermas. Se realiza con el experimento que mayor porcentaje de remoción obtenga.

Se debe tener en cuenta que para realizar un estudio cinético y de isotermas, no es posible obtener los datos necesarios a través de la variable respuesta que se había plantado en el diseño experimental (Unidades de color platino cobalto) , pues esta medida es indirecta y a pesar de ser un buen indicador de remoción de color, no es suficiente para plantear la cinética, por tal motivo se decidió abordar la cinética utilizando los 3 colorantes principales involucrados es decir: cristal violeta, fucsina y azul de metileno.

Para evaluar el comportamiento cinético del carbón activado al entrar en contacto con el agua residual con colorantes asociados a la tinción de gram, se deben evaluar los siguientes aspectos: El tiempo necesario para llegar al equilibrio de remoción, modificar la concentración inicial mediante una serie de diluciones que permitan generar el perfil de concentración deseado para graficar el comportamiento según los modelos propuestos. Las diluciones se harán respectivamente con respecto a la concentración inicial 0%, 10%, 20%, 30%, 40% y 50%. Las diluciones se harán con agua destilada tipo I.

Debido a que se evaluará las isotermas por colorantes se debe realizar en primera instancia una curva de calibración por colorante, para de esta manera obtener una expresión matemática que permita el cálculo de la concentración dadas en ppm (mg/L)

Adicionalmente, se debe establecer las condiciones de pH óptimas para favorecer el proceso de adsorción o evaluar bajo que rango de pH se garantiza la disminución

en la carga contaminante. Se realiza un monitoreo establecido a un tiempo determinado en minutos (10, 20, 30..., 120) con el fin de conocer el cambio en la concentración de la solución con respecto al tiempo y así, determinar los factores útiles para el estudio cinético

2.4.1 Procedimiento cálculo de curva de calibración. En primera instancia se procedió a realizar 3 curvas de calibración por cada colorante (Cristal violeta, azul de metileno y fucsina) Se realiza un patrón de cada uno de los colorantes a una concentración dada, posteriormente se realizan diluciones según corresponda. Posteriormente se mide la absorbancia con el equipo de la ilustración 7. Se grafican los resultados y se reporta la ecuación de la recta que corresponde a la curva de calibración del colorante. A través de una regresión lineal se obtiene esta ecuación.

2.4.2 Procedimiento diluciones solución de agua de tinción de gram. Con esta información se procede a realizar con 200 mL de la muestra original de agua residual de tinción de gram, diluciones al (0%,10%, 20%, 30%, 40% y 50%) Es decir al 10%, 10 mL de agua destilada por 190 mL de agua de tinción de gram y así sucesivamente.

Luego de haber hecho las respectivas diluciones se inició la adsorción con un volumen de 120 mL de esferas de alginato de calcio con carbón activado del mejor experimento al cabo de 2 horas se realiza la medición.

Al realizar estas diluciones se desconoce la concentración inicial de cada compuesto por esta razón se realizan mediciones en el equipo de la ilustración 7 a las longitudes de onda anteriormente descritas. De esta manera, con la utilización de la curva de calibración de cada compuesto, se despeja la concentración dada a una cierta absorbancia medida, así se obtuvo las concentraciones de cada colorante con sus respectivas diluciones.

Ecuación 18 Ecuación general curva de calibración

$$y = mx + b$$

Dónde m y b son parámetros obtenidos por la regresión lineal de los datos, y es la absorbancia y X es la concentración. De esta manera despejando la concentración de esta ecuación se procede a registrar los datos.

Ecuación 19 Ecuación para obtener la concentración de cada colorante dada a una cierta absorbancia

$$x = \frac{y - b}{m}$$

A continuación, en la ilustración 22 se esquematiza los pasos para realizar la medición de las absorbancias de los 3 colorantes. En total se realizan 6

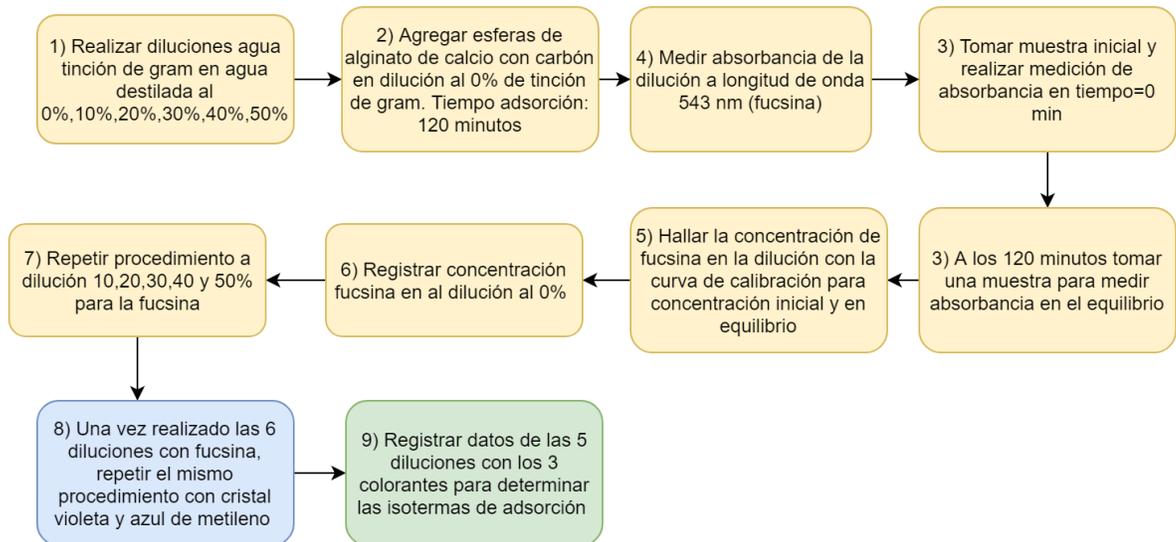
experimentos de adsorción de 0 a 50% de dilución con agua destilada, al finalizar y medir las absorbancias al cabo de los 120 minutos con las curvas de calibración se obtienen las concentraciones iniciales (C_o) y en equilibrio (C_e) de cada uno de los colorantes posterior a la adsorción. Con esta información se procede a determinar la carga en el equilibrio (q_e)

Ecuación 20 Ecuación de capacidad de adsorción

$$q_e = \frac{V \times (C_o - C_e)}{W}$$

Dónde V es el volumen de la solución en L, W el peso del adsorbente añadido a la solución en g, C_o es la concentración inicial en mg/L y C_e es la concentración en el equilibrio en mg/L

Ilustración 25 Procedimiento para medición de



absorbancias de los 3 colorantes.

Fuente: elaboración propia

Los resultados son analizados mediante el ajuste de las curvas a las ecuaciones linealizadas de los métodos de Langmuir y freundlich por medio del coeficiente de correlación, el cual es calculado por el método de mínimos cuadrados por el programa Excel. A continuación, se menciona el procedimiento que describe los parámetros que se obtienen al utilizar la regresión de datos para cada isoterma.

2.4.3 Procedimiento isoterma de Langmuir. Posterior de obtener los resultados experimentales y aplicar la regresión adecuada, se debe obtener los datos $1/q_{eq}$ y $1/c_e$ Recordando que q_{eq} hace referencia a la concentración de la solución de colorantes de gram en la superficie del carbón activado (adsorbente), y c_e indica la concentración en la solución de los colorantes presente en equilibrio. Con la ecuación linealizada se obtiene los parámetros mencionados. Se debe evaluar el coeficiente de correlación.

Ecuación 21 Isoterma de Langmuir linealizada

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}K_L} + \frac{C_e}{Q_{max}}$$

Fuente: TORRES, R., et al. Removal of copper from Water by adsorption wth calcium-alginate/spent-coffee-grounds composite beads.
En: Materials. Diciembre, 2018., p.8.

La eficiencia del proceso de adsorción puede ser predicha por el parámetro adimensional de equilibrio R_L definido por la siguiente ecuación

Ecuación 22 Parámetro adimensional efectividad de adsorción

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o}$$

Fuente: TORRES, R., et al. Removal of copper from Water by adsorption wth calcium-alginate/spent-coffee-grounds composite beads.
En: Materials. Diciembre, 2018., p.8.

2.4.4 Procedimiento isoterma de Freundlich

Con los resultados experimentales se realizar el mismo procedimiento matemático con la ecuación linealizada de Freundlich. Se obtienen parámetros nuevos como la intensidad de adsorción y la capacidad de adsorción en multicapas. Se obtiene como el valor correspondiente a “y” el $\ln q_{eq}$ siendo este la cantidad de adsorbato presente por unidad de masa de carbón activado y el $\ln C_e$ correspondiente a la concentración en la solución de los colorantes en equilibrio. Esta ecuación por su naturaleza es exponencial por tal motivo al linealizar se utiliza el logaritmo neperiano. Se debe evaluar el coeficiente de correlación.

Ecuación 23 Isoterma de freundlich linealizada

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Fuente: TORRES, R., et al. Removal of copper from Water by adsorption wth calcium-alginate/spent-coffee-grounds composite beads.
En: Materials. Diciembre, 2018., p.8.

2.4.5 Procedimiento modelo de pseudo primer orden. Como se mencionó en el marco de referencia, este modelo se ha aplicado a varios sistemas de adsorción, tales como cáscaras de cacahuete para la adsorción de Cr (VI), residuos de té y café para la adsorción de Cr (VI), Cd (II) y Al (III), carbón activado para CN-, ceniza volátil para Cr (VI) y ortoxileno, tal y como lo reportan Ho y McKay.

Lo primero es la determinación las constantes que rigen el modelo de pseudo primer orden es necesario graficar $\log (q_{eq}-q_t)$ en función del tiempo, haciendo uso de los datos experimentales de concentración de colorantes resultantes en la solución y en el carbón activado luego de entrar en contacto a ciertas condiciones de tiempo. De igual manera se debe evaluar el resultado matemático de coeficiente de correlación se busca que este tienda a ser muy cercano a 1. La forma de cuantificar una disminución en la concentración de colorantes es evidenciar el cambio inicialmente y después de la adsorción, de esta manera se obtiene la concentración de colorantes adsorbidos en la superficie.

Ecuación 24 Ecuación cinética de pseudo primer orden

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{K_1 t}{2.303}$$

Fuente: TORRES, R., et al. Removal of copper from Water by adsorption with calcium-alginate/spent-coffee-grounds composite beads. En: Materials. Diciembre, 2018., p.8.

2.4.6 Procedimiento modelo pseudo segundo orden. El modelo de pseudo segundo orden fue ampliamente mencionado en numerosas investigaciones de adsorción en sistemas con carbón activado por tal razón se decide evaluar su ajuste a los datos experimentales. La ecuación debe ser integrada para poder realizar la respectiva linealización primero. Se grafican los resultados de t/q_{eq} en función del tiempo, t es un tiempo dado por experimentación y q_{eq} la cantidad de adsorbato presente por unidad de masa de carbón activado en un tiempo dado. El intercepto es $1/K^2 q_{eq}$ y la pendiente por $1/q_{eq}$ Finalmente, se evalúa cuál de los modelos cinéticos se ajusta más basado en la evidencia matemática del coeficiente de correlación

Ecuación 25 Ecuación cinética pseudo segundo orden

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e}$$

Fuente: TORRES, R., et al. Removal of copper from Water by adsorption with calcium-alginate/spent-coffee-grounds composite beads. En: Materials. Diciembre, 2018., p.8.

3. RESULTADOS

3.1 EXPERIMENTOS PREVIOS

Al realizar los experimentos de adsorción en las condiciones mencionadas en el apartado 2.2.1.1 se realiza por 1 hora y se toman medidas cada 10 minutos. Se realizaron dos ensayos manteniendo 2 factores fijos (Concentración de 1% alginato de sodio y concentración de 2% cloruro de calcio), y uno variable (Peso de carbón activado entre 0.1 y 0.5 g) En la ilustración 23 se puede observar el efecto de las perlas de alginato de calcio luego de haber pasado por un proceso de secado a 70°C por 24 horas y las perlas en reposo por 24 horas. En la ilustración 24 se observa las perlas luego de haber pasado por un proceso de reposo de 24 horas y posterior secado a las mismas condiciones descritas anteriormente.

Ilustración 26 Perlas de alginato después de secado (izq) Perlas de alginato en reposo después de 24 horas (Der)



Fuente: Elaboración propia

Ilustración 27 Perlas de alginato de calcio posterior de reposo de 24 horas y secado



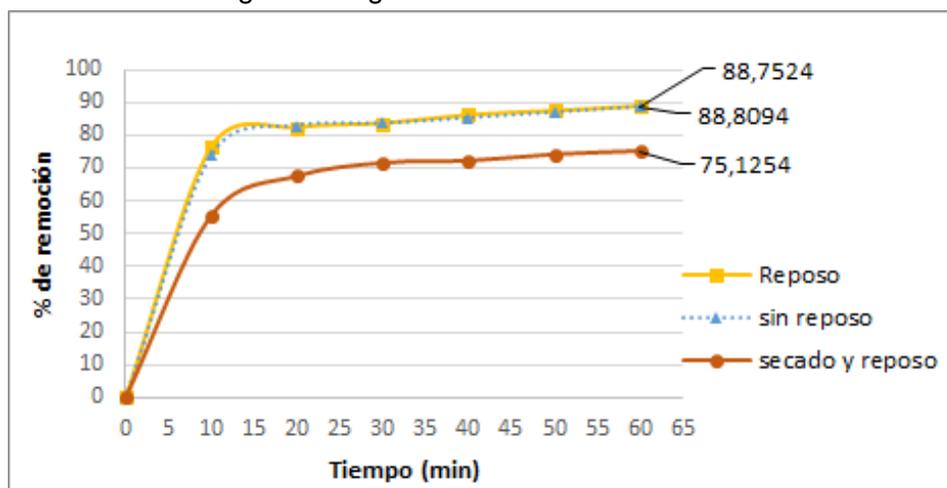
Fuente: elaboración propia

3.1.1 Resultados experimento 0.1 g CA. Bajo estas condiciones descritas anteriormente se procede a realizar la medida de las absorbancias en intervalos de 10 minutos, se midieron en los 3 casos (Reposo, Sin reposo y secado con reposo) Los resultados están reportados en el anexo A de resultados de experimentos previos. Se observa que los primeros 10 minutos es el periodo de máxima actividad de adsorción dado que presenta la pendiente más pronunciada en la gráfica de las curvas de adsorción. También se observa que posteriormente el comportamiento tiende a estabilizarse hacia el equilibrio como se observa en la Gráfica 1 esto quiere decir que en los primeros 10 minutos se presenta una reducción de cerca del 74.19 % de cristal violeta en la solución.

Del análisis gráfico y de los datos recopilados se comprenden dos efectos esenciales. El primer efecto es que es indiferente dejar las perlas de alginato de calcio en reposo con la solución de 2% CaCl_2 por 24 horas como no mantenerlas en reposo en CaCl_2 (Ver gráfica 1). El porcentaje de remoción máximo para el experimento de reposo fue de 88.75% mientras que del experimento sin reposo fue de 88.80% La diferencia en términos de porcentaje de remoción es del 0.057% lo cual indica que es prácticamente nula la influencia en términos de reposo o no.

El segundo efecto, es el del secado, como se observa en la ilustración 24 al realizar un proceso de secado, la morfología de la perla de alginato de calcio cambia drásticamente, inicialmente porque existe un proceso de evaporización del agua presente en la perla y segundo porque causa que la dinámica de adsorción se afecte de manera negativa, esto se observa en el comportamiento de la gráfica 1, en donde el experimento de secado y reposo, presenta una diferencia significativa con respecto a los de reposo y no reposo, el porcentaje máximo de remoción en secado y reposo fue de 75.12% y realizando una comparación con el porcentaje máximo de remoción del experimento sin reposo existe una diferencia del 13,68%.

Gráfica 1 Porcentaje de remoción Vs tiempos a una carga de 0.1 g de Carbón activado



Fuente: elaboración propia

De esta manera se concluye que bajo la experimentación de 0.1 g de Carbón activado los factores de reposo y sin reposo son indiferentes, por lo cual se opta por escoger como variable final experimental no realizar reposo por disminución de tiempos en la experimentación y de igual manera se descarta la posibilidad de incluir en la experimentación secado y reposo, dado que no presenta mejoras en términos de porcentaje de remoción. Por el contrario, si implica un gasto de tiempo y de energía por la utilización del horno eléctrico.

A pesar de ser haberse logrado un porcentaje de remoción bueno sigue siendo insuficiente dado que al cabo de los 60 min la muestra todavía presenta una coloración violeta, esto es debido a la carga del adsorbente (Carbón activado de llantas) Por tal razón se decide realizar los mismo experimentos, pero agregando 5 veces la cantidad de adsorbente utilizado es decir 0.5 g. Siendo esta una cantidad fijada por propósitos experimentales dado que en bibliografía no se reportan cantidades. .

3.1.2 Resultados experimento 0.5 g CA. El procedimiento realizado fue el mismo que se llevó a cabo y fue descrito en el anterior numeral. Los resultados de la adsorción a 0,5 g de Carbón activado están reportados en el anexo A. En esta experimentación se repite el patrón de que los primeros 10 minutos representan el periodo de máxima actividad de adsorción dado que presenta la pendiente más pronunciada en la gráfica de las curvas de adsorción. También se observa que posteriormente el comportamiento tiende a estabilizarse hacia el equilibrio como se observa en la ilustración 10 esto quiere decir que en los primeros 10 minutos se presenta una reducción de cerca del 85.05 % de cristal violeta en la solución.

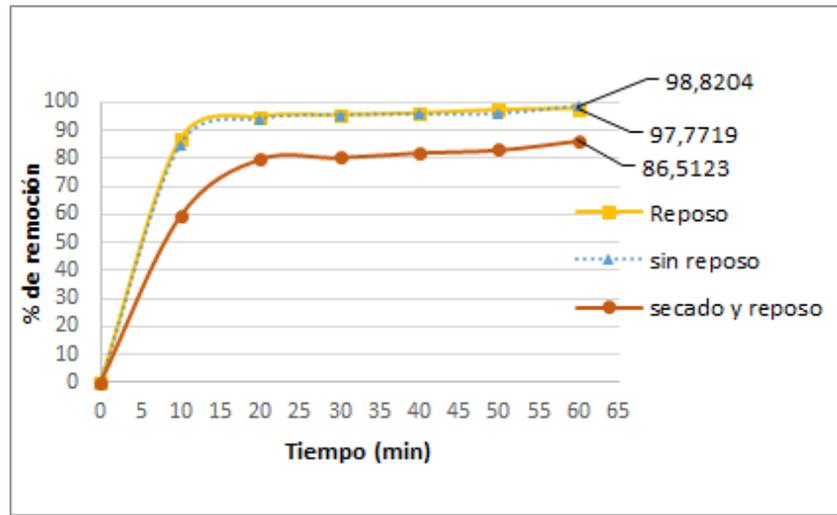
Con respecto al porcentaje de remoción en el ensayo anterior se evidencia que existe una mejoría significativa del 10.16%. Del análisis gráfico y de los datos recopilados se comprenden dos efectos esenciales. El primer efecto es que al igual que en la experimentación anterior es indiferente dejar las perlas de alginato de calcio en reposo con la solución de 2% CaCl_2 por 24 horas como no mantenerlas en reposo en CaCl_2 (Ver ilustración 10) El porcentaje de remoción máximo para el experimento de reposo fue de 97.77% mientras que del experimento sin reposo fue de 98.82% La diferencia en términos de porcentaje de remoción es del 1.05% lo cual indica que es prácticamente nula la influencia en términos de reposo o no. Con respecto al porcentaje de remoción máximo del ensayo anterior se evidencia que existe una mejoría significativa del 9.02% y del 10.02%

El segundo efecto, es el del secado, como se observa en la ilustración 24 fue el mismo comportamiento que se describió en el anterior experimento. Al realizar un proceso de secado, la morfología de la perla de alginato de calcio cambia drásticamente, inicialmente porque existe un proceso de evaporización del agua presente en la perla y segundo porque causa que la dinámica de adsorción se afecte de manera negativa, esto se observa en el comportamiento de la ilustración 10, en donde el experimento de secado y reposo, presenta una diferencia significativa con respecto a los de reposo y no reposo, el porcentaje máximo de remoción en secado y reposo fue de 86.51% y realizando una comparación con el porcentaje máximo de remoción del experimento sin reposo existe una diferencia del 12.31%.

De esta manera al igual que el experimento anterior se concluye que bajo la experimentación de 0.5 g de Carbón activado los factores de reposo y sin reposo son indiferentes, por lo cual se opta por escoger como variable final experimental no realizar reposo por disminución de tiempos en la experimentación y de igual manera se descarta la posibilidad de incluir en la experimentación secado y reposo, dado que no presenta mejoras en términos de porcentaje de remoción. Por el contrario, si implica un gasto de tiempo y de energía por la utilización del horno eléctrico.

De esta manera se evidencia que con una carga de 0.5 g de carbón activado, el porcentaje de remoción se mejora notablemente. Dando esto indicación que el porcentaje de remoción y la cantidad de carga del adsorbente son directamente proporcionales. En ánimos de plantear un diseño experimental que proponga también un ahorro en las materias primas, se escogen estos dos valores de peso de carbón activado para el diseño de experimentos, dado que el objetivo de la experimentación previa fue precisamente observar el poder adsorbente del carbón activado de llantas y de igual manera establecer un valor máximo 0.5 g de CA con el objetivo de racionalizar en la cantidad de carbón a utilizar.

Gráfica 2 Porcentaje de remoción Vs tiempo a una carga de carbón activado de 0.5 g



Fuente: Elaboración propia

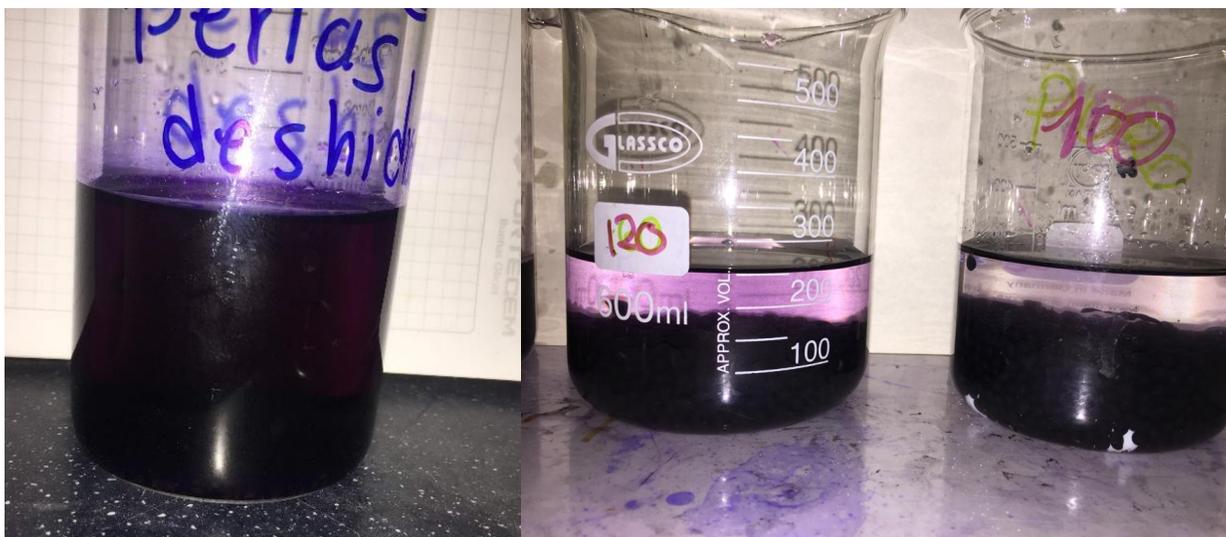
Finalmente, en la tabla 7 se resume los datos de porcentaje de remoción máxima de los dos experimentos llevados a cabo con las diferentes cargas de carbón activado.

Tabla 7 Porcentaje de remoción máximos para experimentación previa 0.1 y 0.5 g de Carbón activado

% de remoción máximos		
Experimento 0,1 g CA		
Reposo	Sin reposo	Secado y reposo
88,7524	88,8094	75,1254
Experimento 0,5 g CA		
Reposo	Sin reposo	Secado y reposo
97,77195	98,8204	86,5124

Fuente: Elaboración propia

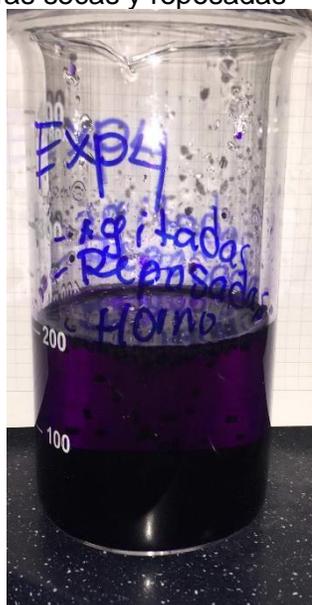
Ilustración 28 Solución 50 ppm de cristal violeta Vs Solución después de adsorción a 0.1g de CA (izq) y



solución después de adsorción a 0.5 g de CA (der)

Fuente: Elaboración propia

Ilustración 29 Solución de cristal violeta inicial con esferas secas y reposadas



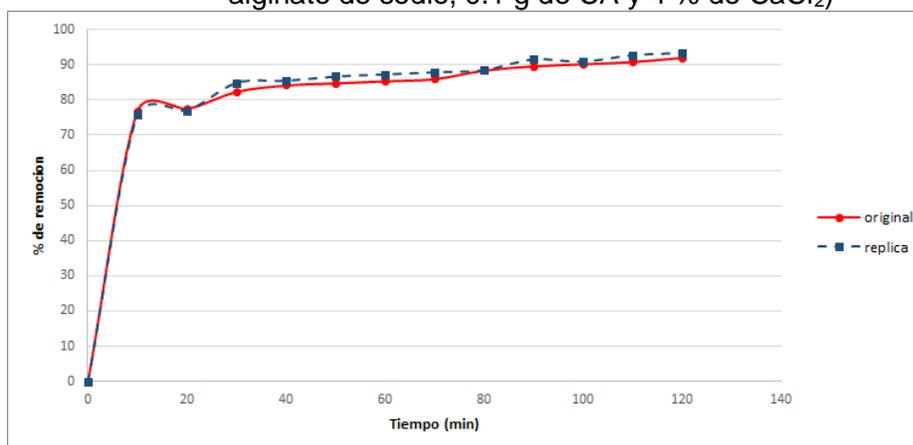
Fuente: Elaboración propia

3.2 EVALUACIÓN DEL PROCESO DE ADSORCIÓN

Basado en lo mencionado anteriormente en el numeral 2.2.4, se realizaron los 4 experimentos de adsorción a las condiciones establecidas por la tabla 6. Al realizar la medición de la variable respuesta (Unidades de color platino cobalto) de cada uno de ellos se reporta la siguiente información, los datos obtenidos y calculados son incluidos en el anexo B.

3.2.1 Experimento 1 (1 % de alginato de sodio, 0.1 g de carbón activado, 4% CaCl₂). Como se aprecia en la gráfica 3 el experimento 1 bajo las condiciones dadas presenta un porcentaje de remoción favorable, para la réplica 1 de 92.12% y para la réplica 2 93.33%. La variabilidad máxima de los datos con respecto a la muestra fue de 2.42%, lo cual indica que los resultados son reproducibles y el duplicado es válido.

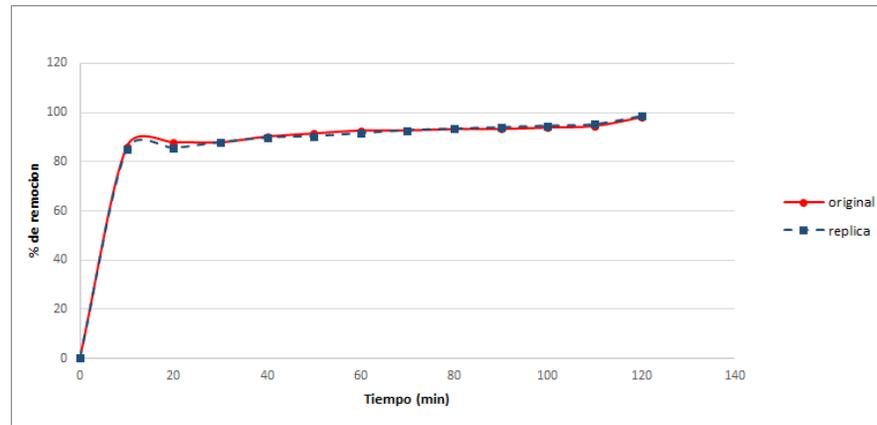
Gráfica 3 Curvas de adsorción experimento 1 (1% alginato de sodio, 0.1 g de CA y 4 % de CaCl₂)



Fuente: Elaboración propia

3.2.2 Experimento 2 (1 % de alginato de sodio, 0.5 g de carbón activado, 4% CaCl₂). Como se aprecia en la gráfica 4 el experimento 2 bajo las condiciones dadas presenta un porcentaje de remoción favorable, para la réplica 1 de 98.18% y para la réplica 2 98.48%. La variabilidad máxima de los datos con respecto a la muestra fue de 2.42%, lo cual indica que los resultados son reproducibles y el duplicado es válido.

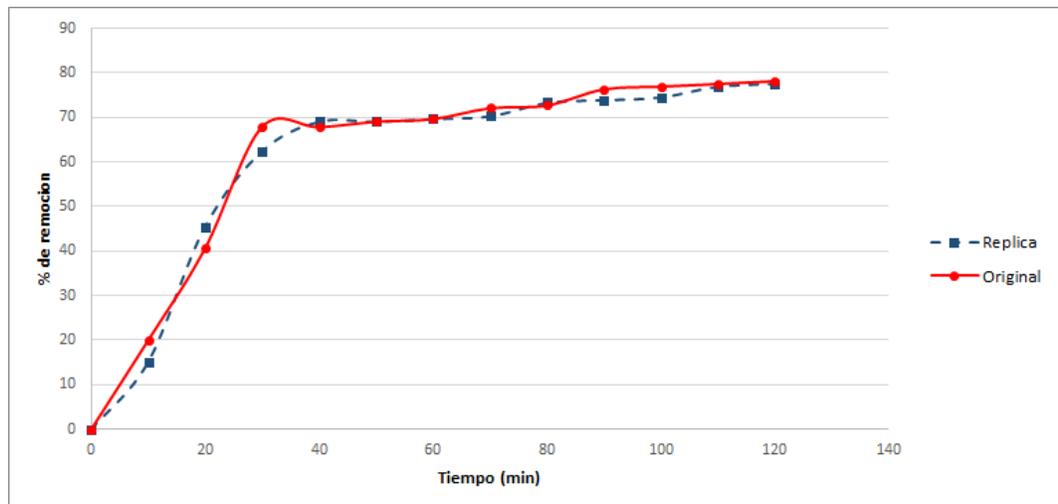
Gráfica 4 Curvas de adsorción experimento 2 (1% alginato de sodio, 0.5 g de CA y 4 % de CaCl_2)



Fuente: Elaboración propia

3.2.3 Experimento 3 (2 % de alginato de sodio, 0.1 g de carbón activado, 4% CaCl_2). Como se aprecia en la gráfica 5 el experimento 2 bajo las condiciones dadas presenta un porcentaje de remoción favorable, para la réplica 1 de 81.81% y para la réplica 2 78.79%. La variabilidad máxima de los datos con respecto a la muestra fue de 5.45%, lo cual indica que los resultados son reproducibles y el duplicado es válido.

Gráfica 5 Curvas de adsorción experimento 3 (2% alginato de sodio, 0.1 g de CA y 4 % de CaCl_2)

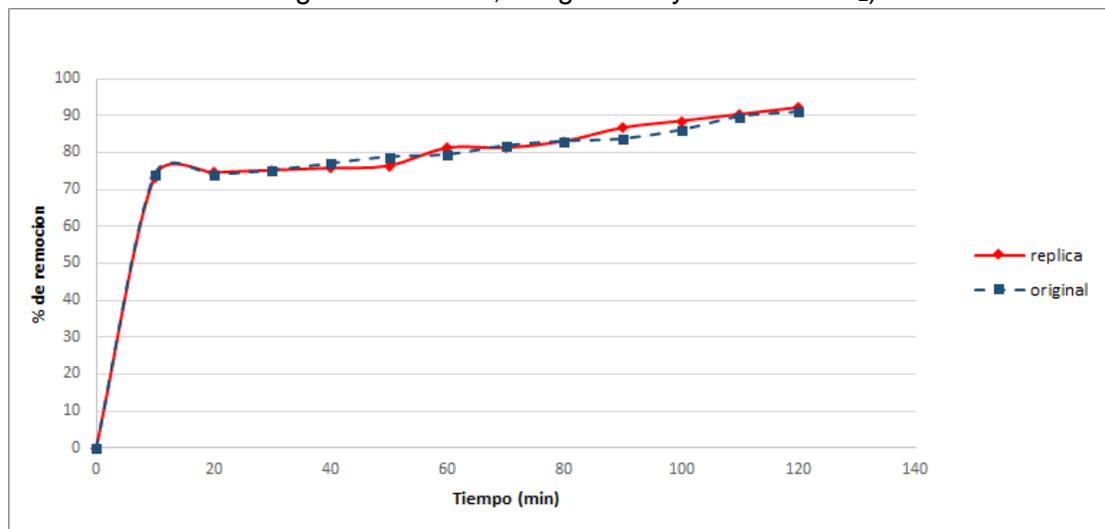


Fuente: Elaboración propia

3.2.4 Experimento 4 (2 % de alginato de sodio, 0.5 g de carbón activado, 4% CaCl₂). Como se aprecia en la gráfica 6 el experimento 2 bajo las condiciones dadas presenta un porcentaje de remoción favorable, para la réplica 1 de 90.91% y para la réplica 2 92.12%. La variabilidad máxima de los datos con respecto a la muestra fue de 3.03%, lo cual indica que los resultados son reproducibles y el duplicado es válido.

3.2.5 Análisis de resultados diseño experimental. En primera instancia, se evidencia que en los 4 casos hay remoción y disminución significativa de la carga contaminante proveniente del agua de tinción de gram, lo cual indica el poder adsorbente del carbón activado proveniente de llantas y respalda el argumento de utilizar alginato de sodio como un agente encapsulante, dado que no impide que el fenómeno de adsorción y los fenómenos de transferencia de masa entre la interfaz de la esfera y la solución sucedan. De los 4 experimentos en orden de mayor a menor porcentaje de remoción se relaciona en la tabla 8

Gráfica 6 Curvas de adsorción experimento 4 (2% alginato de sodio, 0.5 g de CA y 4 % de CaCl₂)



Fuente: Elaboración propia

A simple vista se puede apreciar que el experimento que mejor resultado arrojó en términos de porcentaje de remoción corresponde al experimento 2 (1 % de alginato de sodio, 0.5 g de carbón activado, 4% CaCl₂), seguido del experimento 1,4 y 3. Esto indica dos efectos esenciales.

El primero es que la concentración de alginato de sodio si afecta significativamente el comportamiento de la adsorción y segundo que la cantidad de carbón activado que se utilice también tiene un efecto directo en el porcentaje de remoción. Si se observa con detenimiento la cantidad de carbón utilizada en el experimento 1 es de 0,1 g y sin embargo es el segundo experimento con mejor porcentaje de remoción.

El experimento 2 y 1 tienen en común la cantidad de alginato de sodio que es la misma 1%. Esto quiere decir que ni siquiera el experimento 4 con más cantidad de carbón activado 0.5 g es mejor que tener menos concentración de alginato de sodio en solución. Esto puede ser debido a que, a mayor cantidad de alginato de sodio por esfera de alginato, menor cantidad de carbón activado podrá encapsular y adicionalmente presentará más resistencia a la transferencia del masa al volverse más denso.

Por otro lado, el experimento 4 sigue en la posición 3 y enseguida el experimento 3, la principal diferencia entre las condiciones de estos dos experimentos es la cantidad de carbón activado, a pesar de que estos tienen en común la cantidad de alginato de sodio al 2%, prevalece el que tenga mayor cantidad de adsorbente.

Entonces de esta manera se puede analizar que tanto la cantidad de carbón activado como la concentración de alginato de sodio afectan directamente el porcentaje de remoción, si se escogen parejas de experimentos cuyo valor de alginato de sodio sea el mismo (experimento 3 y 4) prevalecerá el que tenga mayor cantidad de adsorbente y (experimento 1 y 2).

Tabla 8 Porcentaje de remoción según experimentos realizados

Orden (mayor a menor)	Experimento	% de remoción
1	2	98,48
2	1	93,33
3	4	92,12
4	3	78,79

Fuente: Elaboración propia

A partir de los ensayos realizados por experimento con su respectiva métrica se reportan los valores de remoción en la tabla 9

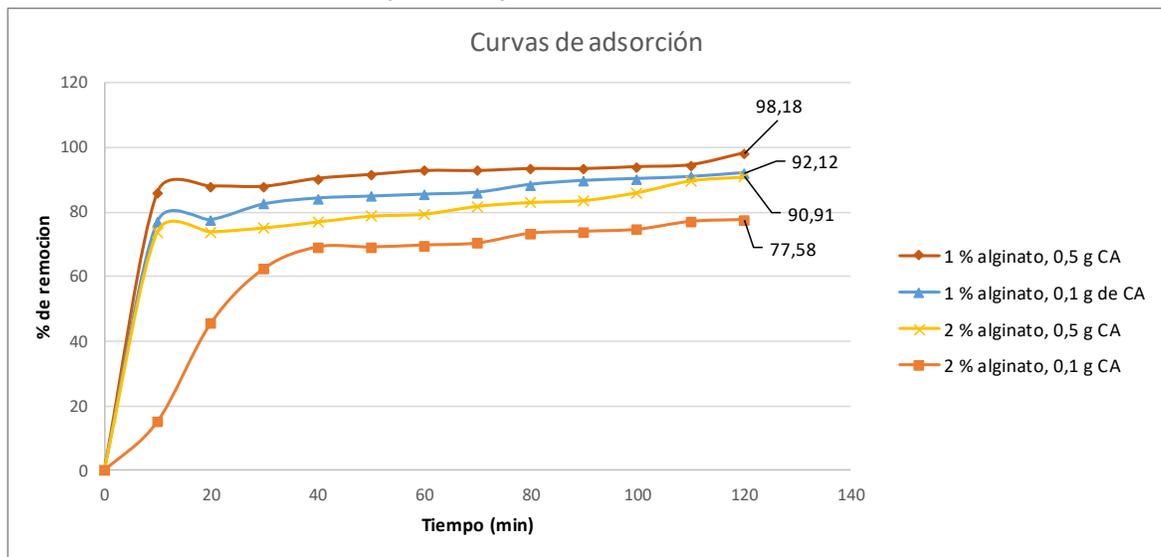
Tabla 9 Porcentajes de remoción del diseño experimental con sus respectivas replicas

Variable respuesta: % de remoción		
Alginato de sodio	Carbón activado	
	0.1g	0.5g
1%	92,12	98,18
	93,33 replica	98,48 replica
2%	81,81	90,91
	78,79 Replica	92,12 Replica

Fuente: Elaboración propia

Los mejores resultados por experimento se pueden apreciar en la gráfica 7 donde se puede evidenciar que la mejor remoción se denota con la réplica del experimento 2, que corresponde a 1% de alginato de sodio, 0.5 g de Carbón activado y 4 % de CaCl₂

Gráfica 7 Curvas de adsorción diseño experimental con porcentaje máximo remoción



Fuente: Elaboración propia

3.2.6 Análisis diseño experimental a partir de datos estadísticos ANOVA.

En el numeral anterior, se evidenció que los mejores resultados en porcentaje de remoción fueron bajo las condiciones del experimento 2, sin embargo, para finalizar y darle una conclusión estadística se utilizó la ANOVA cuyos pasos y funcionamiento fueron mencionados en el numeral 2.2.5. En la tabla 10 se evidencian los resultados.

Tabla 10 Resultados ANOVA diseño experimental

ANÁLISIS DE VARIANZA						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Muestra	185,0888	1	185,0888	121,983622	0,000382101	7,70864742
Columnas	141,4562	1	141,4562	93,2273574	0,00064362	7,70864742
Interacción	15,73605	1	15,73605	10,3709159	0,032268535	7,70864742
Dentro del grupo	6,0693	4	1,517325			
Total	348,35035	7				

Fuente: Elaboración propia

A partir de los datos obtenidos por la experimentación y que se encuentran reportados en la tabla 9 se realizaron los análisis de la ANOVA. Como se aprecia en la tabla 10 hay 3 zonas delimitadas: muestra, columnas e interacción. Serán explicadas a continuación:

- **Zona muestra:** Corresponde al factor alginato de sodio
- **Zona de columnas:** Corresponde al factor carbón activado
- **Zona de interacción:** Corresponde a la combinación de factores

Cabe aclarar que el nivel de significancia utilizado fue de $\alpha = 0,05$. Es decir, un 95% probabilidad correcta y 5% probabilidad incorrecta. Este nivel de significancia medio se puede utilizar cuando los datos han sido obtenidos por equipos que presentan una buena confiabilidad y los datos experimentales son recopilados con buena precisión.

De los datos obtenidos de la tabla 10 y con la explicación de las zonas anteriormente ya mencionadas se evidencia que el valor de F calculado es mayor que el teórico en todas las zonas, es decir que si hay diferencia estadísticamente significativa entre utilizar alginato 1-2%, carbón activado 0,1-0,5 g y sus combinaciones entre factores.

Estos resultados estadísticos, confirman la conclusión obtenida anteriormente por inspección simple. Tanto el factor de alginato de sodio como el carbón activado afectarán directamente el porcentaje de remoción al igual que sus interacciones

(combinaciones) de factores entre sí también afectará. Sin embargo, de la tabla 10, se aprecia que el valor de F calculado para la zona muestra es decir el factor de alginato de sodio es de 121.98 y el calculado por tablas es de tan solo 7.70.

La distancia es apreciable mientras que para la zona columnas es decir el factor carbón activado el factor F calculado es de 93.22 y el calculado por tablas también es 7.70, que también presenta una diferencia apreciable, pero no tan distante como el factor de alginato de sodio. Esto indica que el factor que más incide en la remoción de los colorantes en la tinción de gram es el alginato de sodio por encima del carbón activado.

De los resultados de la ANOVA se concluye lo siguiente:

- Dado que todas las combinaciones son significativas se escoge el cruce de factores cuyo valor en remoción sea el mayor, es decir: 1% alginato de sodio, 0,5 g de Carbón activado
- El factor de alginato de sodio tiene un efecto directo en el papel de la remoción.
- El factor carbón activado tiene un efecto directo, pero menos pronunciado que el de alginato de sodio

3.2.7 Balances de materia de ensayos diseño experimental. A partir de los balances de materia planteados en las Ilustraciones 14, 16 y 17 se obtienen los siguientes resultados en términos de las corrientes másicas dadas en g/s.

Tabla 11 Resumen de corrientes experimento 1

Experimento 1	corriente 1	corriente 2	corriente 3	corriente 4	corriente 5
carbón activado	0,1	0,1	0,1	0	0,1
Agua	200	200	200	200	400
Alginato de sodio	2	2	2	0	0,1
Cloruro de calcio	0	0	0	8	0,4
Alginato de calcio	0	0	0	0	120
Sumatoria	202,1	202,1	202,1	208	520,6

Fuente: Elaboración propia

Se observa que el comportamiento es a una mayor cantidad de flujo másico en la corriente 5 dado que esta obtiene una alimentación fresca de 200 mL de agua destilada como se aprecia en la ilustración 14. En los experimentos se observa que las cantidades son mayores en aquellos cuya cantidad de carbón activado fue mayor.

Tabla 12 Resumen de corrientes experimento 2

Experimento 2	corriente 1	corriente 2	corriente 3	corriente 4	corriente 5
carbón activado	0,5	0,5	0,5	0	0,5
Agua	200	200	200	200	400
Alginato de sodio	2	2	2	0	0,1
Cloruro de calcio	0	0	0	8	0,4
Alginato de calcio	0	0	0	0	120
Sumatoria	202,5	202,5	202,5	208	521

Fuente: Elaboración propia

Tabla 13 Resumen de corrientes experimento 3

Experimento 3	corriente 1	corriente 2	corriente 3	corriente 4	corriente 5
carbón activado	0,1	0,1	0,1	0	0,1
Agua	200	200	200	200	400
Alginato de sodio	4	4	4	0	0,2
Cloruro de calcio	0	0	0	8	0,4
Alginato de calcio	0	0	0	0	120
Sumatoria	204,1	204,1	204,1	208	520,7

Fuente: Elaboración propia

Tabla 14 Resumen de corrientes experimento 3

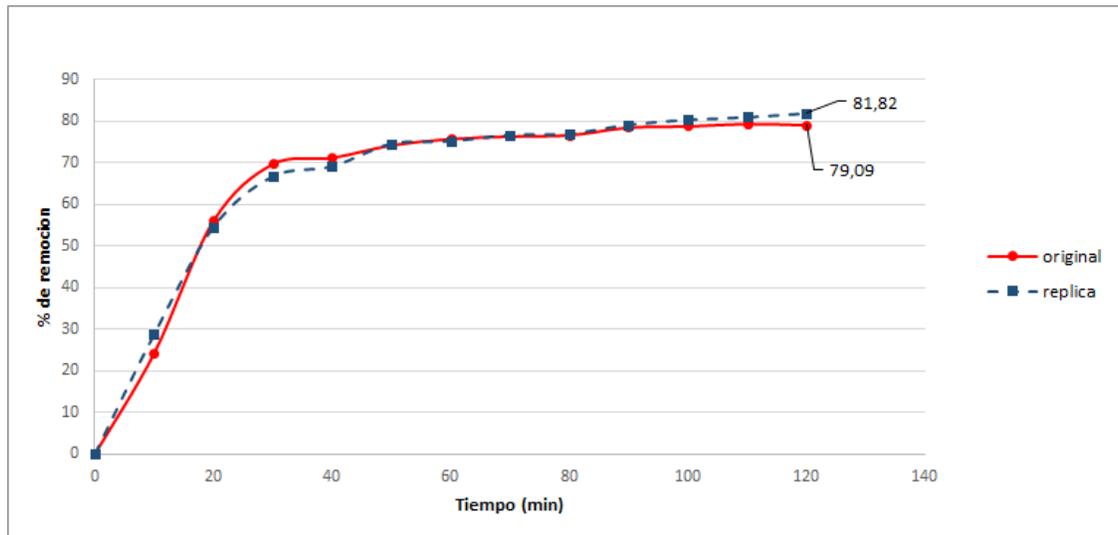
Experimento 4	corriente 1	corriente 2	corriente 3	corriente 4	corriente 5
carbón activado	0,5	0,5	0,5	0	0,5
Agua	200	200	200	200	400
Alginato de sodio	4	4	4	0	0,2
Cloruro de calcio	0	0	0	8	0,4
Alginato de calcio	0	0	0	0	120
Sumatoria	204,5	204,5	204,5	208	521,1

Fuente: Elaboración propia

3.2.8 Análisis de adsorción en configuración columna. Basado en lo mencionado anteriormente en el numeral 2.2.6 se realizó el experimento en columna con la mejor condición experimental (1% alginato de sodio, 0,5 g de Carbón activado) conclusión de la ANOVA y los resultados experimentales en la configuración vaso precipitado. Al realizar la medición de la variable respuesta (Unidades de color platino cobalto) de cada uno de ellos se reporta la siguiente información, los datos obtenidos y calculados son incluidos en el anexo C.

Como se aprecia en la gráfica 8 la curva de adsorción bajo las condiciones dadas presenta un porcentaje de remoción bueno, para la réplica 1 de 81.82% y para la réplica 2 79.09%. La variabilidad máxima de los datos con respecto a la muestra fue de 4.55%, lo cual indica que los resultados son reproducibles y el duplicado es válido.

Gráfica 8 Curvas de adsorción configuración de



adsorción a 3 columnas

Fuente: Elaboración propia

El mayor porcentaje de remoción que se obtiene en la configuración de la columna es de 81.82% lo cual es bastante menor comparado al del vaso precipitado cuyo valor máximo reportado fue del 98.18% (Ver gráfica 9). Esto puede obedecer a varios factores tales como que en el vaso precipitado los 120 mL de esferas de alginato de calcio siempre están en contacto con los 200 mL de la solución de tinción de gram, mientras que en la columna el tiempo de contacto entre las esferas y la solución de gram van a depender del caudal que le brinda el tiempo de residencia en la columna, de que se esté garantizando un contacto íntimo entre las esferas y el agua de gram.

Es de aclarar que, por este motivo, la configuración de columnas bajo las especificaciones dadas experimentalmente jamás podrá lograr el porcentaje de remoción que se obtiene con el vaso precipitado. Una de las principales razones es que dado que la capacidad por columna se ve restringido por la presencia de las esferas indica que solo 30 mL de solución de gram estarán en contacto en un tiempo t dentro de la columna es decir para las 3 columnas en un tiempo dado solo 90 mL de la solución estarán en contacto con las esferas de alginato de calcio, mientras que los restantes 110 mL de solución de agua de gram estarán en recuperación y en proceso de recirculación, que no se encuentran en contacto con las esferas de alginato de calcio.

Por otro lado, en la configuración de vaso precipitado, la solución de agua de gram con las esferas de alginato de calcio siempre están en constante agitación por la plancha sin embargo la agitación que acontece en la columna solo es dada por la turbulencia causada por la bomba peristáltica que sucede solo en la primera columna (Columna de alimentación de las otras 2)

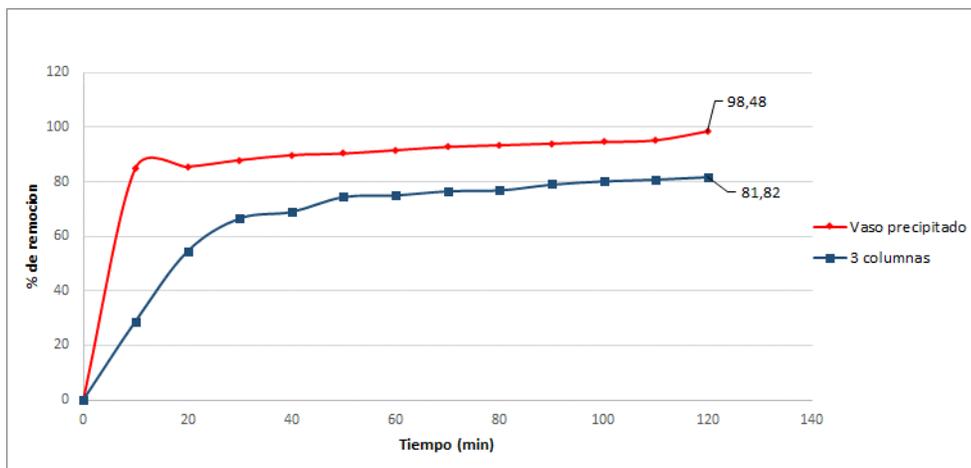
De igual manera el control de la operación es difícil, debido a que requiere inspección permanente, esto es debido a que las llaves de apertura de una columna hacia la otra deben estar graduadas de manera que permita paso de la solución suficiente para mantener llena la columna de abajo pero no puede estar abierta por completo debido a que se vacía el contenido de la columna que la alimenta y de esta manera no se garantiza contacto íntimo. Mientras que en la configuración de vaso precipitado el control es nulo, debido a que simplemente se debe colocar el vaso precipitado en la plancha con agitación continua y realizar la toma de muestras cada 10 minutos.

Estas condiciones experimentales tienen como efecto principal que las condiciones no puedan ser replicables porque a pesar de que sea la misma cantidad de contaminante y la misma cantidad de esferas de alginato de calcio, el contacto no se pudo garantizar durante todo el intervalo, para que esto fuera comparable, se debe redimensionar la columna de adsorción para que la capacidad volumétrica aumente y de igual manera se debería agregar mayor cantidad de mL de contaminante para compensar la cantidad de agua de gram que se encuentra en el sumidero o en recirculación por la bomba peristáltica. La diferencia se observa en la gráfica 9. Donde claramente se nota el desfase que existe entre la configuración de Vaso precipitado y la configuración de 3 columnas, el porcentaje en vaso precipitado fue de 98.48% mientras que en columnas de 81.82%, una diferencia del 16.66%

El sistema de las 3 columnas puede llegar a representar una alternativa interesante, si se estudia un redimensionamiento de las columnas, analizando los fenómenos de transferencia de masa que acontecen entre la interfaz de la esfera de alginato de calcio y la solución de tinción de gram

Gráfica 9 Curvas de adsorción comparativas entre vaso precipitado y configuración de 3 columnas

Fuente:



Elaboración propia

Las principales diferencias entre las dos configuraciones se pueden resumir en la tabla 11

Tabla 15 Evaluación comparativa sistemas de adsorción (Vaso precipitado y columna)

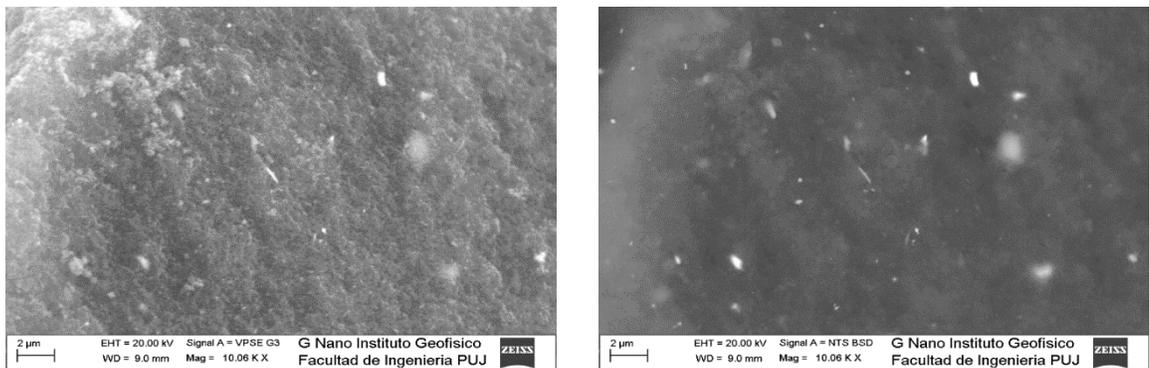
Vaso precipitado	Columna
% de remoción 98,48%	% de remoción de 81,82%
Se garantiza durante el transcurso de la adsorción contacto íntimo del adsorbente con el volumen completo de solución de agua real	No se garantiza durante el transcurso de la adsorción contacto íntimo de los 200 mL de solución de agua real con el adsorbente
Control de la operación es sencillo	Dificultad en el control del caudal entre columnas
No requiere monitoreo continuo	Requiere monitoreo continuo
La agitación es continua durante el intervalo de adsorción	La turbulencia provocada por la bomba peristáltica no es comparable con la agitación magnética

Fuente: Elaboración propia

3.3 DETERMINAR LA EFECTIVIDAD DEL PROCESO DE ADSORCIÓN

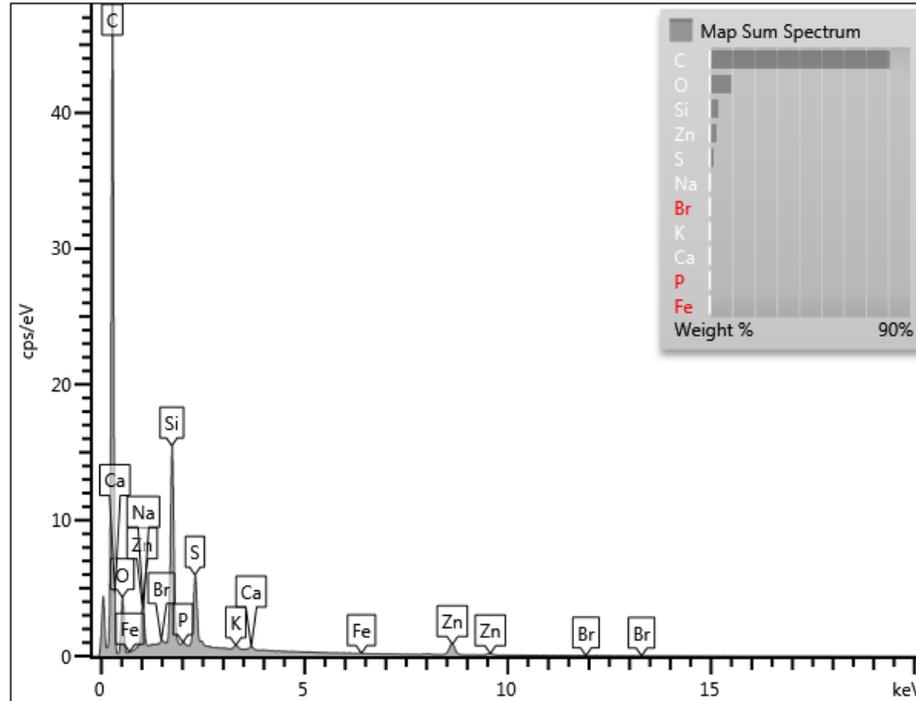
3.3.1 SEM Microscopía electrónica de barrido. En el numeral 2.3.1.1 se menciona la metodología de esta prueba, cuyo objetivo principal es observar la morfología de la superficie de carbón activado. En la ilustración 27 se puede apreciar el carbón activado previo y posterior a la adsorción. Se observa un cambio notorio, en la imagen de la izquierda se evidencia cierta porosidad mientras que en la imagen de la derecha posterior a la adsorción se observa como la superficie tiende a no ser rugosa sino por el contrario lisa, esto demuestra que la adsorción ocurrió y se manifiesta por la morfología que indica que ha perdido porosidad el material al adsorber carga contaminante del agua de tinción de gram

Ilustración 30 Fotografías SEM. Previa adsorción (izq)
Posterior a la adsorción (Der)



En la ilustración 28. Se observa mediante la gráfica de composición que existe un incremento en peso del 90% en la muestra, esto indica que en la adsorción hubo un aumento considerable de presencia de carbón en la muestra. Esto afirma, el análisis de que la adsorción fue efectiva, debido a que los colorantes poseen alta carga orgánica, se evidencia con el aumento en la presencia de carbón en la muestra. En el Anexo D se incluye más información acerca de esta caracterización al igual que especificaciones del equipo utilizado.

Ilustración 31 Gráfica de composición aparente



3.3.2 Caracterización de pruebas texturales. La caracterización se realizó en dos segmentos. El primero fue evaluando las esferas de alginato de calcio con carbón activado y el segundo fue evaluando directamente al carbón activado. Se reportan los siguientes resultados.

3.3.2.1 Prueba textural con carbón activado en polvo. Al realizar esta prueba, la muestra ya se encuentra acondicionada para que el equipo realice las mediciones correspondientes con N₂ a 77 K. Para esta medición se realizaron prueba a dos lotes de carbón activado provenientes de pirólisis. Los resultados reportados son los siguientes:

Tabla 16 Prueba textural carbón activado en polvo

Reporte BET carbón activado en polvo		
Parámetro	Lote 1	Lote 2
Área superficial Langmuir (m ² /g)	1.413+03	1.289+03
Volumen de microporo (cm ³ /g)	8.494e-2	1.931e-2

Fuente: Elaboración propia

Comparando los resultados obtenidos en la tabla 13 se puede apreciar la notable diferencia. El carbón activado proveniente de llantas evidencia en sus dos lotes una excelente área superficial de Langmuir con: 1413 y 1289 m²/g respectivamente. Esto

es un indicador positivo acerca del poder adsorbente del carbón activado proveniente de la pirólisis. Si bien no es delimitación del trabajo de grado, los resultados evidencian que el proceso de pirólisis fue efectivo. Los resultados se encuentran reportados en el anexo E

3.3.2.2 Prueba textural esferas de alginato de calcio con carbón activado. Al realizar este ensayo se presentó la dificultad de humedad que presenta las esferas de alginato de calcio, por tal razón se decidió eliminar la humedad mediante un horno a 70°C por 1 hora, sin embargo, se sospechaba que esto pudiera afectar la morfología de la esfera de alginato de calcio con carbón activado. Se reportaron los siguientes datos para el análisis:

Tabla 17 Prueba textural esferas de alginato de calcio con carbón activado

Reporte BET esferas de alginato de calcio	
Área superficial Langmuir (m²/g)	2.4142
Volumen de microporo (cm³/g)	0.001656

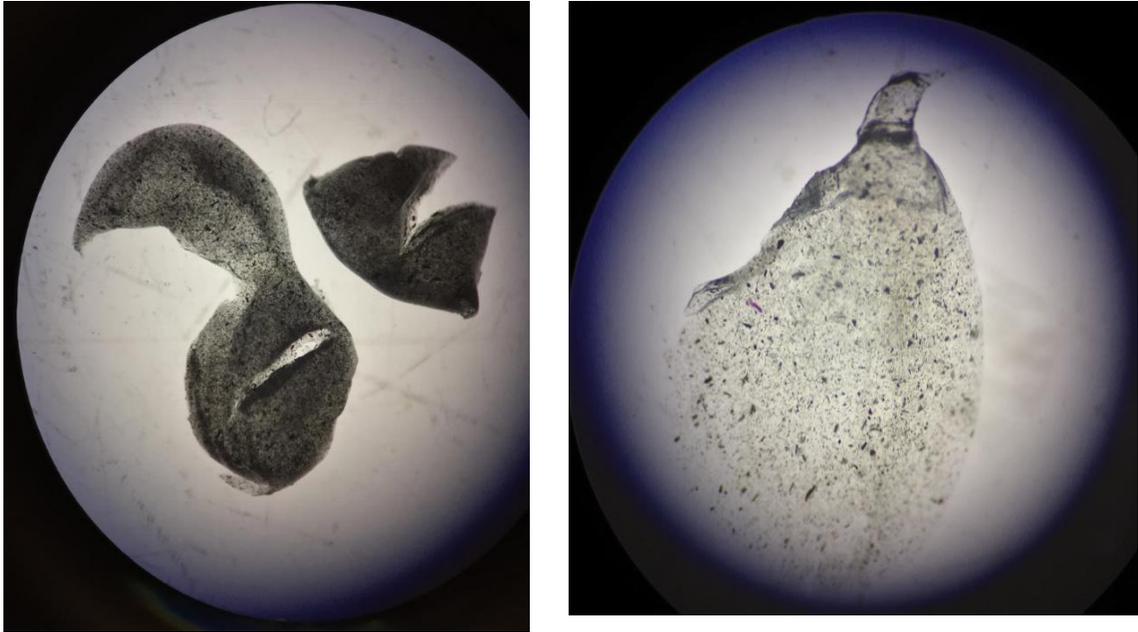
Fuente: Elaboración propia

Los resultados reportados de área superficial son bastante pobres, debido a que está evidenciando un área superficial muy baja que no cumplirá con los objetivos de adsorción propuestos en el trabajo de grado. Sin embargo, esto se debió, a dos razones principales: La primera es la degradación de la muestra de las esferas de alginato de calcio en presencia de una evaporación y segundo debido a que el alginato de sodio no presenta ningún papel como material adsorbente, solo cumple como un encapsulante. Esto es útil para demostrar la función adsorbente es dada por el carbón activado y no por el alginato de sodio. Por tal motivo se decide repetir la caracterización esta vez utilizando únicamente el carbón activado de llantas en polvo. Los resultados se encuentran reportados en el anexo F

Por esta razón se puede observar que al realizar el estudio de BET con las esferas de alginato no va a arrojar resultados favorables debido a que el alginato de sodio no presenta un papel como material adsorbente, por esta razón el área superficial es muy baja mientras que la prueba mencionada en el numeral 3.3.2.1 con el solo carbón activado en polvo si arroja excelentes resultados los reportados en la tabla 16.

3.3.3 Microscopio estereoscópico. Esta prueba se realizó con el objetivo de determinar la homogeneidad del carbón activado en las esferas de alginato de calcio. Se realizó para dos ensayos experimentales, el primero fue a 2% de alginato de sodio, 0,5 g de Carbón activado y 4 % de CaCl_2 y el segundo fue para 1% de alginato de sodio, 0,5 g de Carbón activado y 4 % de CaCl_2 . Las fotografías se reportan en las ilustraciones 29 y 30

Ilustración 32 Esferas de alginato de calcio 2% de alginato de sodio y 0.5 g de CA con cortes



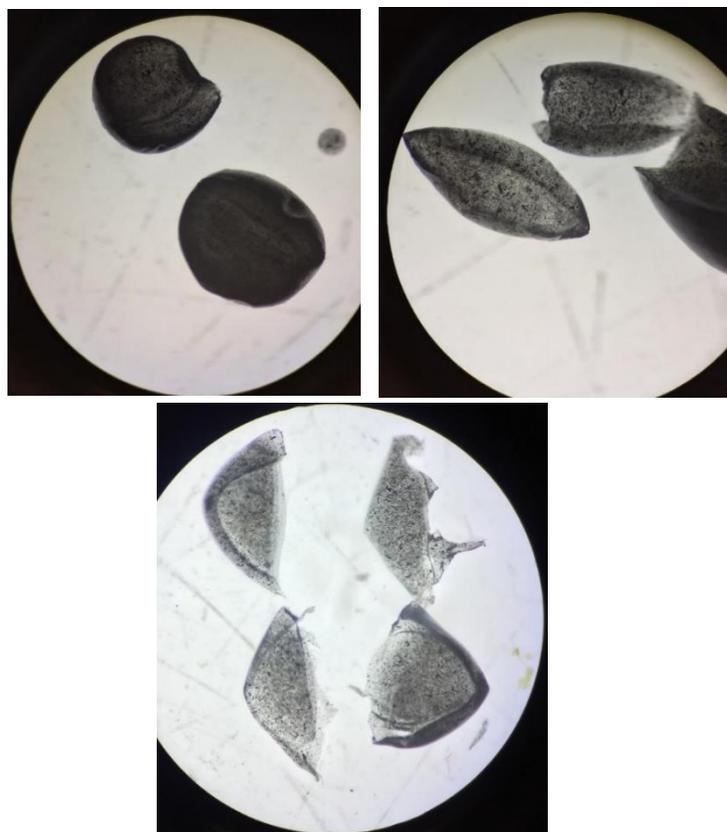
transversales

Fuente: Elaboración propia

A partir de lo observado en las ilustraciones 29 y 30 se puede analizar que en ambos casos la distribución del carbón activado dentro de las esferas de alginato de calcio es homogénea, sin embargo, en el caso donde el porcentaje de alginato es mayor 2% se observa que la cantidad de carbón activado por esfera se disminuye debido a que hay mayor cantidad de alginato por esfera en proporción al carbón activado, esto indica que se requerirá mayor cantidad de esferas de alginato de calcio para cumplir el desarrollo experimental, sin embargo también es posible disminuir el tamaño de perla al permitir que en la dosificación el intervalo en que se genera la tensión superficial de la gota sea menor.

Mientras que en el segundo caso donde la concentración de alginato es de 1% se observa en la ilustración 30 que la cantidad de carbón activado es notablemente mayor por esfera que en el caso con 2%, esto como efecto directo tendrá que se requerirá menor cantidad de esferas de alginato de calcio, esto indica que las esferas tendrán mayor concentración de carbón activado por esfera siendo este efecto el deseado.

Ilustración 33 Esferas de alginato de calcio 1% de alginato de sodio y 0.5 g de CA con cortes transversales



Fuente Elaboración propia

3.3.4 Demanda química de oxígeno. En el numeral 2.4.1.1 se mencionó el procedimiento que se llevó a cabo para la realización del DQO. Se realizó un ensayo con su respectivo duplicado, del mejor experimento en términos de remoción anteriormente mencionado, se llevó a cabo a una temperatura de 105°C en 2 horas de reacción con los reactivos del kit de DQO. Los resultados se reportan en la tabla 14

Tabla 18 Resultados DQO

Resultados DQO	
Ensayo 1 (mg/L)	Ensayo 2 (mg/L)
10568	11188

Fuente: Elaboración propia

Según lo investigado en bibliografía es usual evidenciar valores altos de DQO después de un proceso que se considera para el desarrollo de este experimento como primario. A pesar de ser un valor alto de DQO esto indica dos cosas.¹³³ La primera es que el tratamiento cumple su función como una disminución en la carga contaminante más no pretender ser el único paso del eslabón de tratamiento de aguas de tinción de gram y segundo que es obligatorio realizar algún tipo de tratamiento secundario como una oxidación por fenton, para poder seguir disminuyendo la carga contaminante presente en el agua residual.

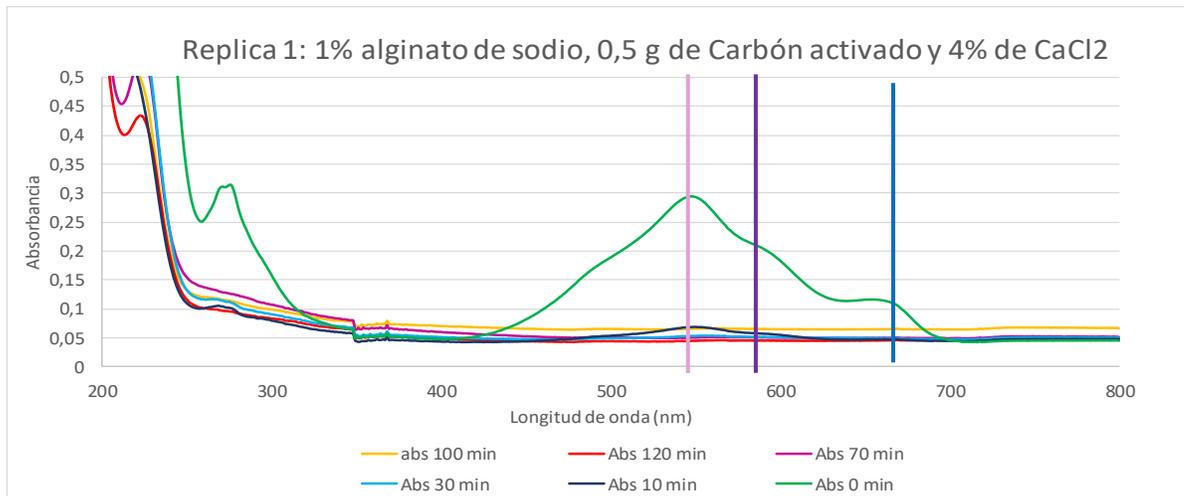
3.3.5 Espectrometría de UV VIS. La espectrometría de UV VIS se utilizó para evaluar el mejor experimento (1% alginato de sodio, 0,5 g de Carbón activado y 4% de CaCl₂) para el desarrollo de esta prueba se extrajeron muestras cada 10 minutos del agua residual que fue sometida a la adsorción de las esferas de alginato de calcio con carbón activado. Se realizaron dos replicas para evaluar la reproducibilidad de los resultados. En el **ANEXO G** se reportan los datos de absorbancias medidas por el equipo UV VIS.

Para el propósito de evaluar los cambios importantes en términos de disminución el carga contaminante se evaluaron los colorantes de gram en sus respectivas longitudes de onda de máxima absorción, es decir fucsina a $\lambda=543$ nm, cristal violeta a $\lambda =590$ nm y el azul de metileno a $\lambda =665$ nm. En la gráfica 10 y 11 se distingue las zonas donde se observa las longitudes de onda correspondientes.

En primera instancia se puede observar que las réplicas tienen un comportamiento bastante similar por lo que se puede afirmar que hubo reproducibilidad en los resultados. En segunda instancia, se observa que en ambos casos existe una disminución importante con respecto a las longitudes de onda de los colorantes previamente mencionados, esto indica que efectivamente si existe una disminución en la carga contaminante de los colorantes asociados a la tinción de gram.

¹³³ LOPEZ, M., et al. Desarrollo de una propuesta de mejora de la planta de tratamiento de aguas residuales para la reducción de la dco y dco en la fábrica de chocolates triunfo s.a. Tesis pregrado. Bogotá-Colombia. Fundación universidad de américa Facultad De ingeniería. Programa de Ingeniería Química 2018. p.100

Gráfica 10 Gráfica comportamiento de absorbancias Vs tiempo equipo UV VIS replica 1

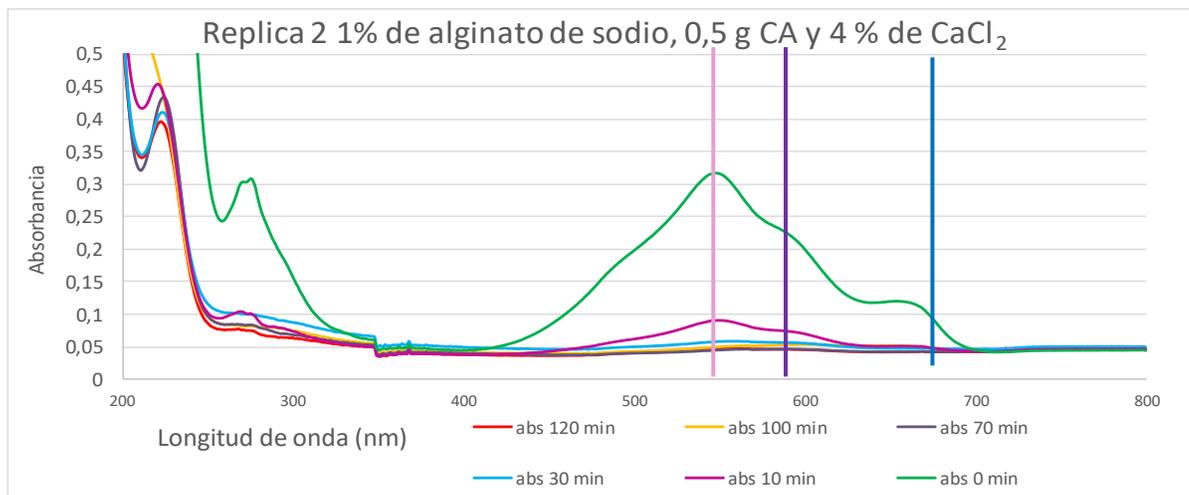


Fuente: Elaboración propia

También se observa que los primeros 10 minutos de la adsorción representan el periodo de mayor velocidad de adsorción y por ende de disminución de carga contaminante, esto puede ser causado debido a que en este momento la transferencia de masa es máxima debido a que se están ocupando con mayor velocidad los sitios disponibles dentro de la superficie del carbón activado, probablemente si no existiera el alginato de sodio como matriz encapsulante del carbón activado, este proceso ocurriría en un tiempo menor a 10 minutos, debido a que el alginato de sodio representa una resistencia a la transferencia de masa.

Estos resultados son bastante positivos pues confirman la disminución en la carga contaminante de los colorantes asociados a la tinción de gram, sin embargo, existe un remanente de colorantes debido que al cabo de los 120 minutos no se alcanza a un valor de absorbancia cero.

Gráfica 11 Gráfica comportamiento de absorbancias Vs tiempo equipo UV VIS replica 2



Fuente: Elaboración propia

3.4 ESTABLECIMIENTO DE LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN

En el numeral 2.4.1 se explicó anteriormente que se realizaron 3 curvas de calibración correspondientes a los 3 colorantes asociados a la tinción de gram (Cristal violeta, fucsina y azul de metileno) a continuación se reportan los datos de la curva de calibración.

3.4.1 Isotermas de adsorción. Se evaluaron los 3 colorantes con dos modelos de isotermas Freundlich y Langmuir, a continuación, se estudian su comportamiento y parámetros cinéticos.

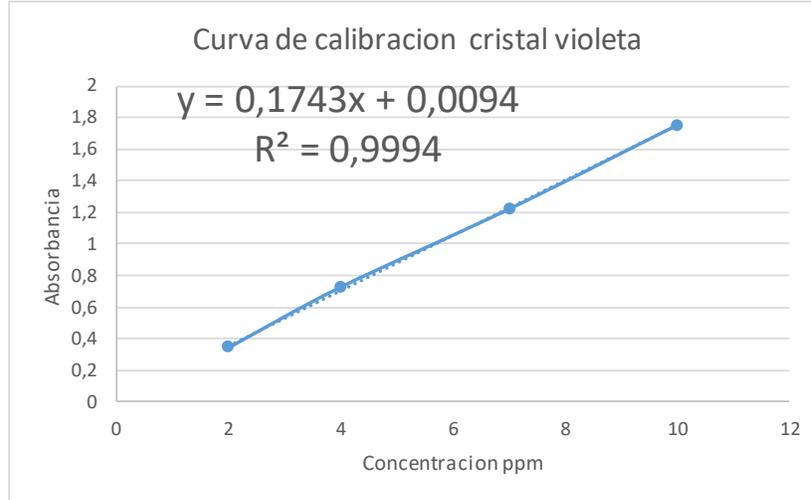
3.4.1.1 Cristal violeta. Los datos obtenidos para obtener la curva de calibración son reportados en la tabla 14. A partir de estos datos Excel realiza una regresión lineal de los datos obteniendo la ecuación de la curva de calibración (gráfica 12)

Tabla 19 Datos curva de calibración cristal violeta

CURVA DE CALIBRACIÓN	
concentraciones ppm	absorbancias
2	0,345
4	0,728
7	1,221
10	1,7522

Fuente: Elaboración propia

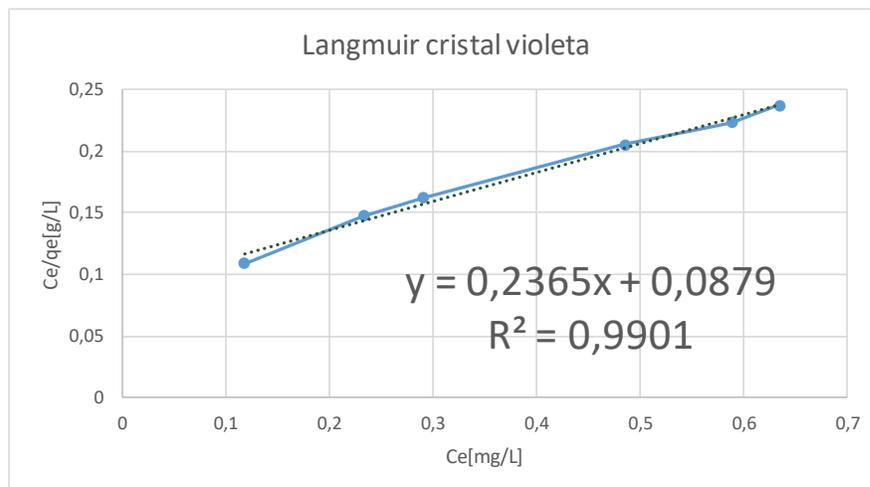
Gráfica 12 Curva de calibración de cristal violeta



Fuente: elaboración propia

3.4.1.1.2 Isotherma de Langmuir Cristal violeta. Posterior de realizar las diluciones de 0 a 10% de la muestra original de aguas de tinción de gram y realizar la configuración de adsorción en vaso precipitado, se tomaron las medidas de absorbancia de la concentración inicial y la concentración final en el equipo a una longitud de onda de 590 nm de la ilustración 7 luego con la curva de calibración se hallan la concentración inicial (C_0) y concentración en equilibrio (C_e) estos datos son reportados con detalle en el **ANEXO H**. Utilizando la ecuación 15 correspondiente a la isoterma de Langmuir se grafica C_e/Q_e Vs C_e , se obtiene como resultado la siguiente gráfica:

Gráfica 13 Isotherma de langmuir linealizada para cristal violeta



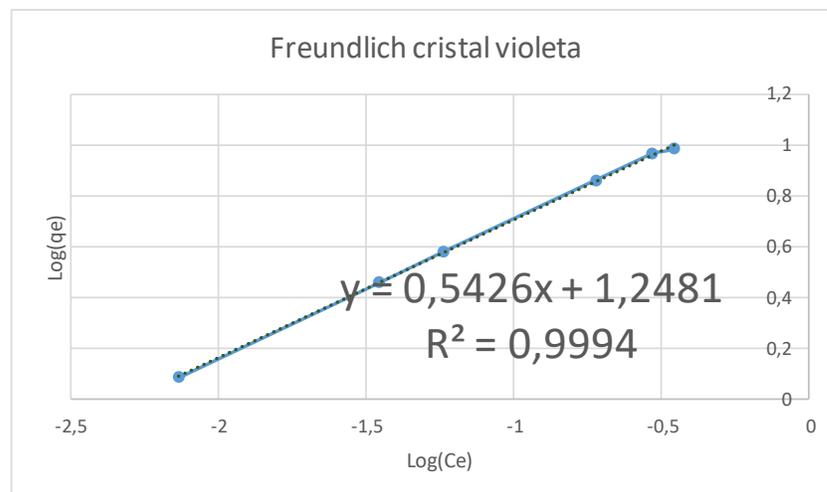
Fuente: elaboración propia

Posterior de realizar el análisis de la isoterma de langmuir se extraen que Q_{max} la cual es la máxima capacidad de cubrimiento monocapa es de 4.22 mg/g, adicionalmente que la constante de langmuir K_L asociada a la energía de adsorción es de 0.020 (L/mg) con un coeficiente de correlación de 0.990. También se calculó el parámetro adimensional con la ecuación 16 realizando un promedio de todas las muestras, obteniendo un valor de 0.899.

Según un parámetro de equilibrio en 0 y 1 se considera como favorable por tal razón la adsorción cumple sin embargo el coeficiente de correlación es bueno se busca que esté por debajo de 0.001% de error con respecto a la linealidad.¹³⁴

3.4.1.1.3 Isotherma de Freundlich Cristal violeta. Posterior de realizar las diluciones de 0 a 10% de la muestra original de aguas de tinción de gram y realizar la configuración de adsorción en vaso precipitado, se tomaron las medidas de absorbancia de la concentración inicial y la concentración final en el equipo a una longitud de onda de 590 nm de la ilustración 7 luego con la curva de calibración se hallan la concentración inicial (C_0) y concentración en equilibrio (C_e) estos datos son reportados con detalle en el ANEXO H. Utilizando la ecuación 15 correspondiente a la isoterma de Freundlich se grafica $\log Q_e$ Vs $\log C_e$, se obtiene como resultado la siguiente gráfica:

Gráfica 14 Isotherma de Freundlich linealizada para cristal violeta



Fuente: elaboración propia

Posterior de realizar el análisis de la isoterma de Freundlich se extraen que K_f la cual es la constante de freundlich relacionada a la capacidad de adsorción es de

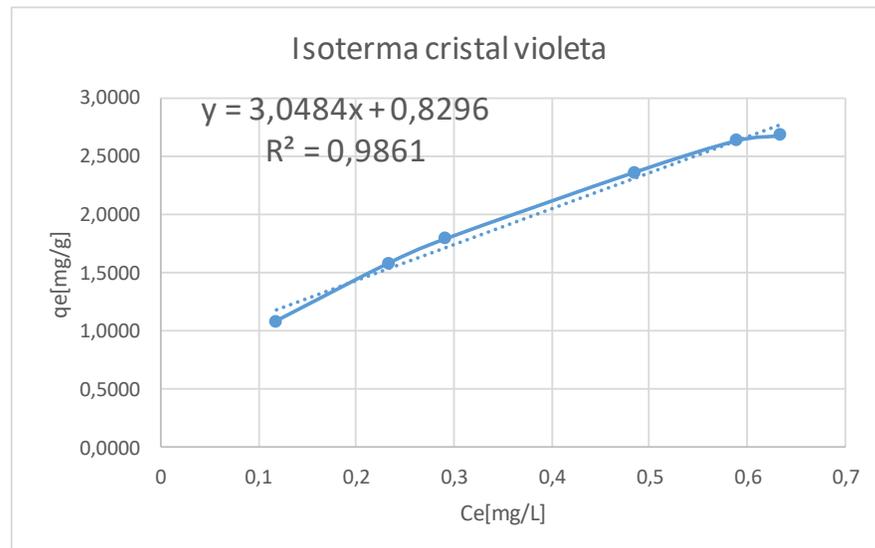
¹³⁴ PASTRANA, J, et al. Evaluación de la capacidad de adsorción del residuo de café molido en la remoción de mercurio (ii) en matrices acuosas. Tesis de pregrado. San Juan de Pasto Universidad de Nariño. Facultad de ciencias exactas y naturales. Programa de química. 2017 p.31

$3.48 \text{ (mg/g) (L/mg)}^{(1/n)}$, adicionalmente que el parámetro $1/n$ que representa la heterogeneidad de energía de los sitios de adsorción es de 0.5426 con un coeficiente de correlación de 0.990.

Una adsorción se considera satisfactoria cuando el valor de la constante $(1/n)$ toma valores menores a 1 y por el contrario K_f toma valores por encima, en este caso se cumple que el cristal violeta posee una adsorción favorable dado que se cumple la condición.¹³⁵ Por el coeficiente de correlación se afirma que la isoterma que más se ajusta a los datos experimentales es Freundlich que asume mecanismo de adsorción de multicapa, distribución no uniforme de calor de adsorción, distribución no uniforme de sitios de afinidad en la superficie heterogénea y que los sitios de mayor afinidad son ocupados primero¹³⁶

3.4.1.1.3 Isotherma de cristal violeta. En la gráfica 15 se puede observar la isoterma de cristal violeta que resulta de graficar Q_e (Cantidad de contaminante adsorbido en el equilibrio) y C_e (concentración del contaminante en el equilibrio) Se puede observar que el comportamiento de la cantidad de contaminante adsorbido en el equilibrio tiendo a seguir in comportamiento directamente proporcional con la concentración en el equilibrio, de esta manera se puede analizar que existe un buen ajuste de los datos.

Gráfica 15 Isotherma de adsorción Cristal violeta



Fuente: Elaboración propia

¹³⁵ PASTRANA et al opcit 87

¹³⁶ CABAN et al opcit p.8

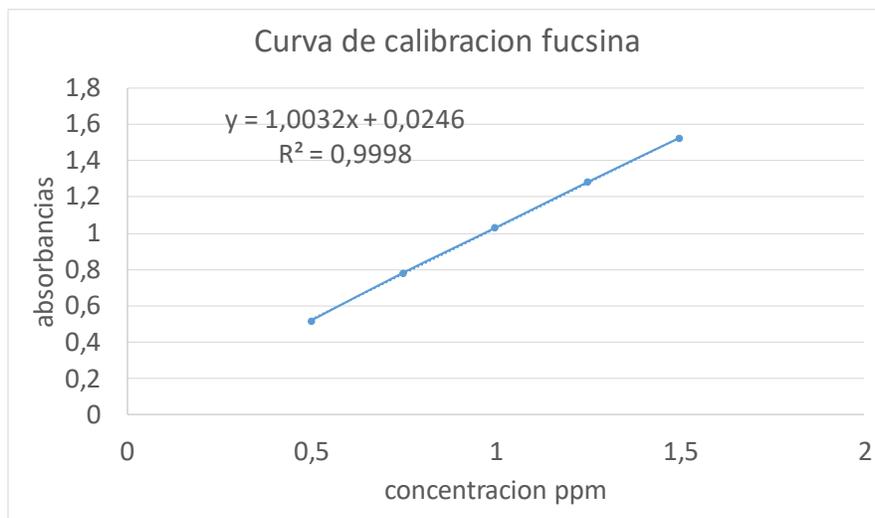
3.4.1.2 Fucsina. Los datos obtenidos para obtener la curva de calibración son reportados en la tabla 15 A partir de estos datos Excel realiza una regresión lineal de los datos obteniendo la ecuación de la curva de calibración gráfica 16

Tabla 20 Datos curva de calibración fucsina
CURVA DE CALIBRACIÓN

concentraciones ppm	absorbancias
0,5	0,52
0,75	0,783
1	1,03
1,25	1,281
1,5	1,525

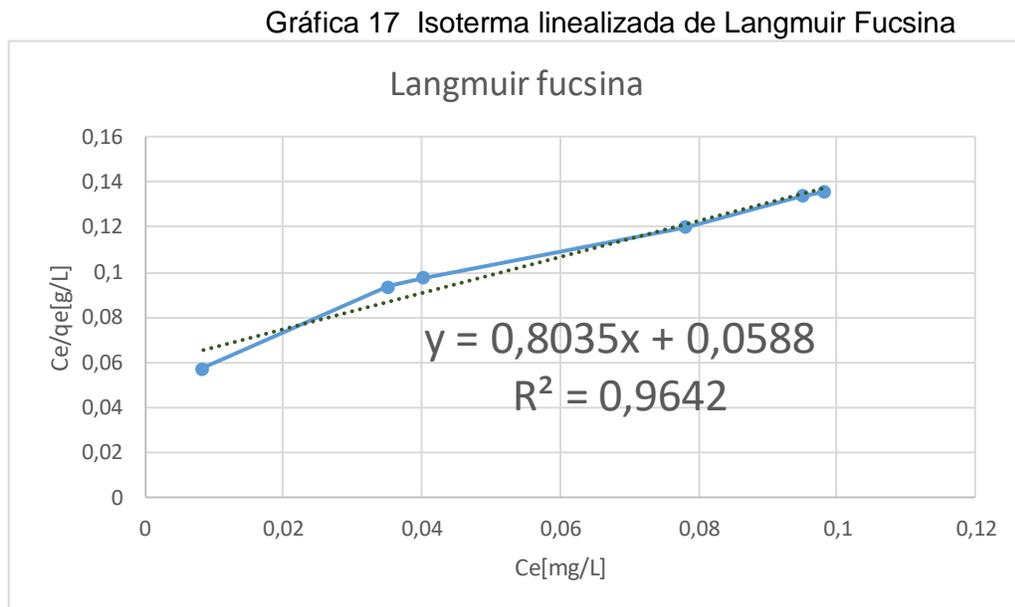
Fuente: Elaboración propia

Gráfica 16 Curva de calibración fucsina



Fuente: Elaboración propia

3.4.1.2.1 Isoterma de Langmuir Fucsina. Posterior de realizar las diluciones de 0 a 10% de la muestra original de aguas de tinción de gram y realizar la configuración de adsorción en vaso precipitado, se tomaron las medidas de absorbancia de la concentración inicial y la concentración final en el equipo a una longitud de onda de 543 nm de la ilustración 7 luego con la curva de calibración se hallan la concentración inicial (C_0) y concentración en equilibrio (C_e) estos datos son reportados con detalle en el **ANEXO H**. Utilizando la ecuación 15 correspondiente a la isoterma de Langmuir se grafica C_e/Q_e Vs C_e , se obtiene como resultado la siguiente gráfica:



Fuente: Elaboración propia

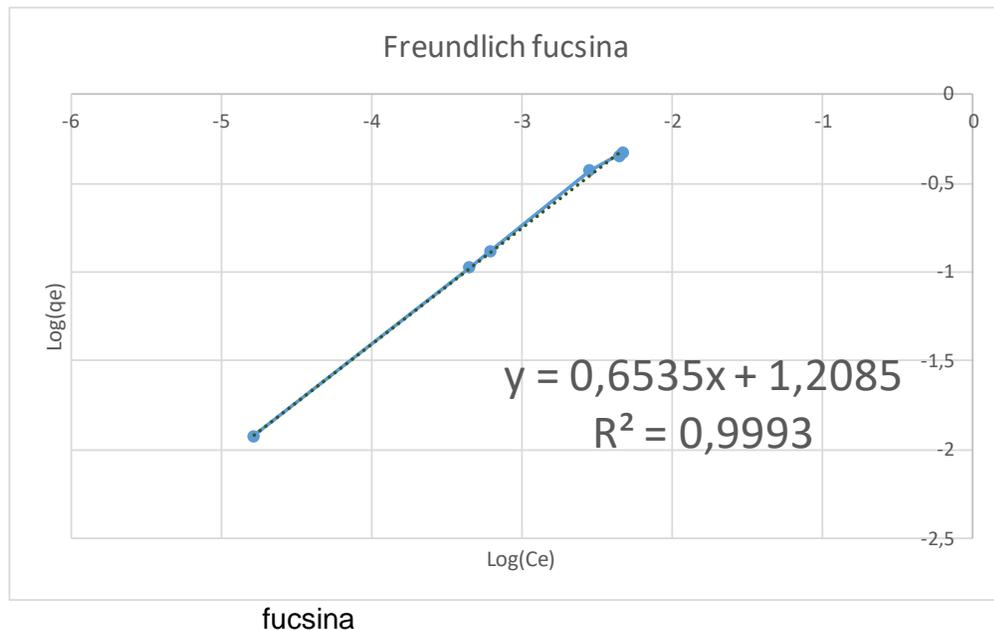
Posterior de realizar el análisis de la isoterma de langmuir se extraen que Q_{max} la cual es la máxima capacidad de cubrimiento monocapa es de 1.2445 mg/g, adicionalmente que la constante de langmuir K_L asociada a la energía de adsorción es de 0.047 (L/mg) con un coeficiente de correlación de 0.9642. También se calculó el parámetro adimensional con la ecuación 16 realizando un promedio de todas las muestras, obteniendo un valor de 0.9420.

Según lo reportado en bibliografía un parámetro de equilibrio en 0 y 1 se considera como favorable¹³⁷ por tal razón la adsorción cumple sin embargo el coeficiente de correlación es bueno se busca que esté por debajo de 0.001% de error con respecto a la linealidad.

¹³⁷ MARCELO, opcit, p.31

3.4.1.2.2 Isoterma de Freundlich Fucsina: posterior de realizar las diluciones de 0 a 10% de la muestra original de aguas de tinción de gram y realizar la configuración de adsorción en vaso precipitado, se tomaron las medidas de absorbancia de la concentración inicial y la concentración final en el equipo a una longitud de onda de 543 nm de la ilustración 7 luego con la curva de calibración se hallan la concentración inicial (Co) y concentración en equilibrio (Ce) estos datos son reportados con detalle en el ANEXO H. Utilizando la ecuación 15 correspondiente a la isoterma de Freundlich se grafica log Qe Vs log Ce, se obtiene como resultado la siguiente gráfica:

Gráfica 18 Isoterma linealizada de Freundlich para



Fuente: Elaboración propia

Posterior de realizar el análisis de la isoterma de Freundlich se extraen que Kf la cual es la constante de freundlich relacionada a la capacidad de adsorción es de 3.34 (mg/g) (L/mg)^(1/n), adicionalmente que el parámetro 1/n que representa la

heterogeneidad de energía de los sitios de adsorción es de 0.6535 con un coeficiente de correlación de 0.990.

Una adsorción se considera satisfactoria cuando el valor de la constante $(1/n)$ toma valores menores a 1 y por el contrario K_f toma valores por encima, en este caso se cumple que el cristal violeta posee una adsorción favorable dado que se cumple la condición.¹³⁸ Por el coeficiente de correlación se afirma que la isoterma que más se ajusta a los datos experimentales es Freundlich que asume mecanismo de adsorción de multicapa, distribución no uniforme de calor de adsorción, distribución no uniforme de sitios de afinidad en la superficie heterogénea y que los sitios de mayor afinidad son ocupados primero¹³⁹

Por el coeficiente de correlación se afirma que la isoterma que más se ajusta a los datos experimentales es Freundlich que asume mecanismo de adsorción de multicapa, distribución no uniforme de calor de adsorción, distribución no uniforme de sitios de afinidad en la superficie heterogénea y que los sitios de mayor afinidad son ocupados primero¹⁴⁰

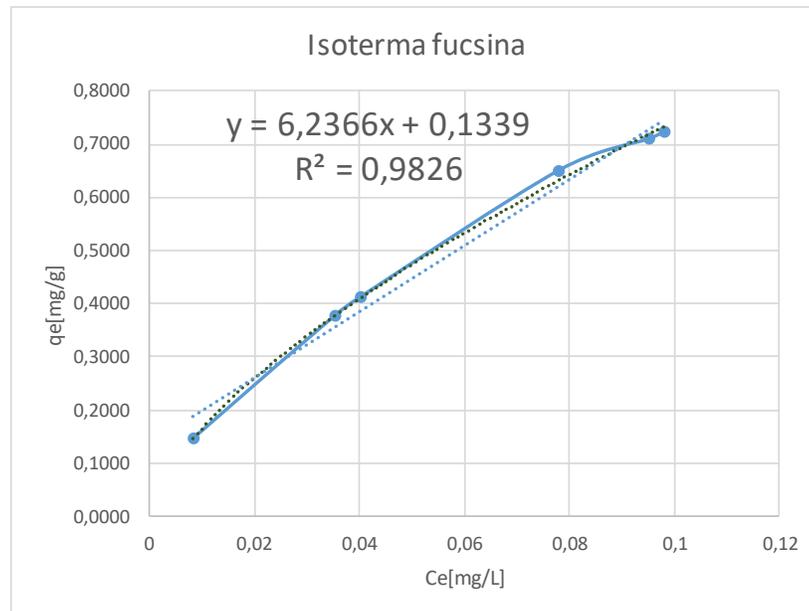
¹³⁸ PASTRANA et al opcit 87

¹³⁹ CABAN et al opcit p.8

¹⁴⁰ CABAN et al opcit p.8

3.4.1.2.3 Isoterma Fucsina. En la gráfica 19 se puede observar la isoterma de cristal violeta que resulta de graficar Q_e (Cantidad de contaminante adsorbido en el equilibrio) y C_e (concentración del contaminante en el equilibrio) Se puede observar que el comportamiento de la cantidad de contaminante adsorbido en el equilibrio tiendo a seguir in comportamiento directamente proporcional con la concentración en el equilibrio, de esta manera se puede analizar que existe un buen ajuste de los datos.

Gráfica 19 Isoterma de adsorción fucsina



Fuente: elaboración propia

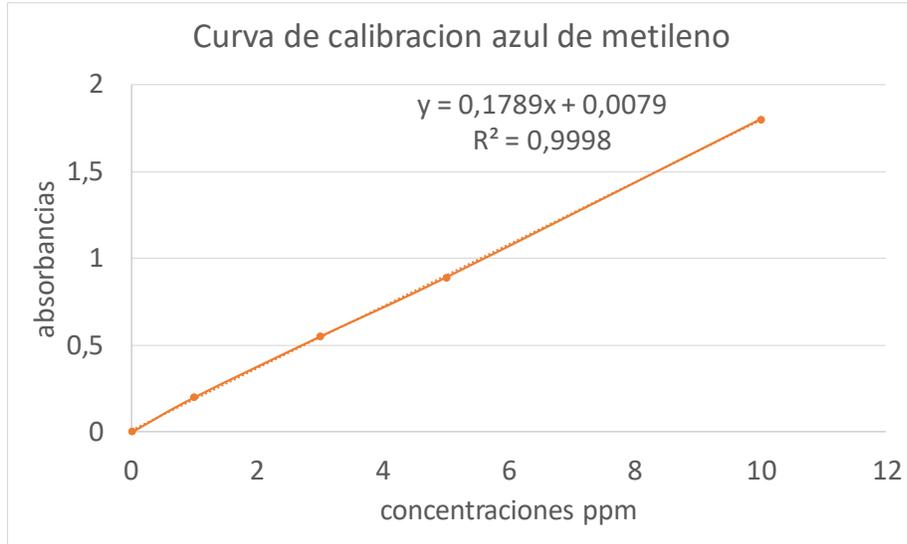
3.4.1.3 Azul de metileno. Los datos obtenidos para obtener la curva de calibración son reportados en la tabla 16. A partir de estos datos Excel realiza una regresión lineal de los datos obteniendo la ecuación de la curva de calibración gráfica 20

Tabla 21 Datos curva de calibración azul de metileno

CURVA DE CALIBRACIÓN	
concentraciones ppm	absorbancias
0,01	0,0001
1	0,2
3	0,55
5	0,89
10	1,8

Fuente: elaboración propia

Gráfica 20 Curva de calibración Azul de metileno

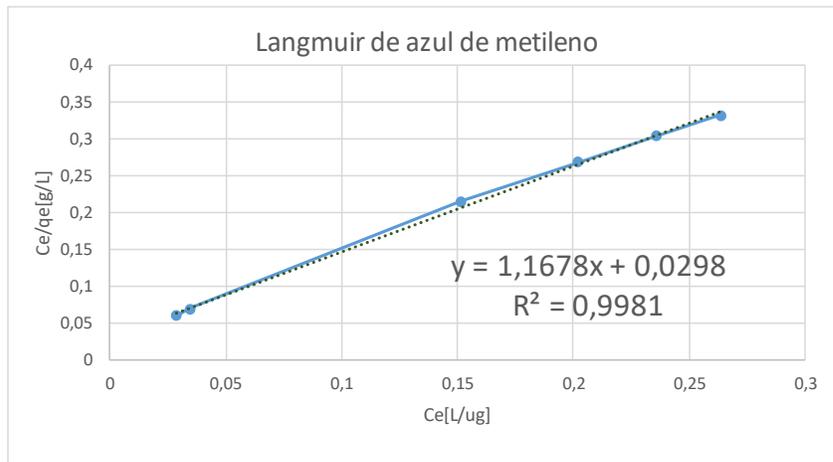


Fuente: Elaboración propia

3.4.1.3.1 Isoterma de Langmuir Azul de metileno. Posterior de realizar las diluciones de 0 a 10% de la muestra original de aguas de tinción de gram y realizar la configuración de adsorción en vaso precipitado, se tomaron las medidas de absorbancia de la concentración inicial y la concentración final en el equipo a una longitud de onda de 665 nm de la ilustración 7 luego con la curva de calibración se hallan la concentración inicial (C_0) y concentración en equilibrio (C_e) estos datos son reportados con detalle en el **ANEXO H**.

Utilizando la ecuación 15 correspondiente a la isoterma de Langmuir se grafica C_e/Q_e Vs C_e , se obtiene como resultado la siguiente

Gráfica 21 Isoterma de Langmuir linealizada para azul de metileno



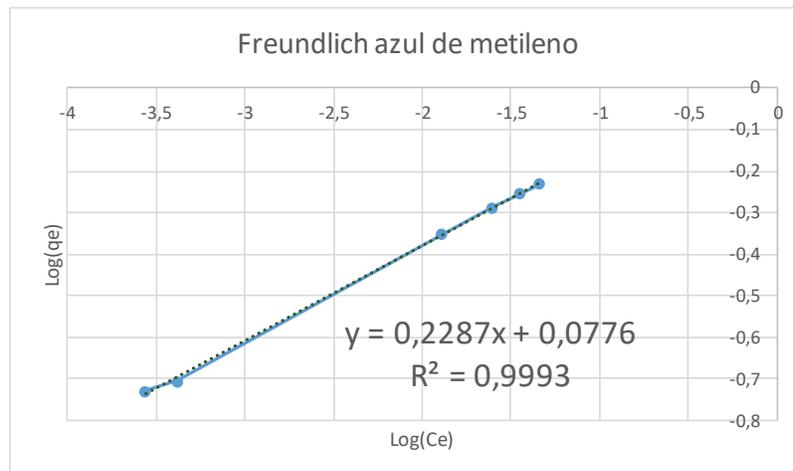
Fuente: Elaboración propia

Posterior de realizar el análisis de la isoterma de langmuir se extraen que Q_{max} la cual es la máxima capacidad de cubrimiento monocapa es de 0.8563 mg/g, adicionalmente que la constante de langmuir K_L asociada a la energía de adsorción es de 0.034 (L/mg) con un coeficiente de correlación de 0.9981. También se calculó el parámetro adimensional con la ecuación 16 realizando un promedio de todas las muestras, obteniendo un valor de 0.94206.

Según lo reportado en bibliografía, un parámetro de equilibrio en 0 y 1 se considera como favorable por tal razón la adsorción cumple sin embargo el coeficiente de correlación es bueno se busca que esté por debajo de 0.001% de error con respecto a la linealidad.¹⁴¹

3.4.1.3.2 Isotherma de Freundlich Azul de metileno. Posterior de realizar las diluciones de 0 a 10% de la muestra original de aguas de tinción de gram y realizar la configuración de adsorción en vaso precipitado, se tomaron las medidas de absorbancia de la concentración inicial y la concentración final en el equipo a una longitud de onda de 665 nm de la ilustración 7 luego con la curva de calibración se hallan la concentración inicial (C_0) y concentración en equilibrio (C_e) estos datos son reportados con detalle en el ANEXO H. Utilizando la ecuación 15 correspondiente a la isoterma de Freundlich se grafica $\log Q_e$ Vs $\log C_e$, se obtiene como resultado la siguiente gráfica

Gráfica 22 Isotherma de Langmuir linealizada para azul de metileno



Fuente: Elaboración propia

Posterior de realizar el análisis de la isoterma de Freundlich se extraen que K_f la cual es la constante de Freundlich relacionada a la capacidad de adsorción es de

¹⁴¹ MARCELO, opcit, p.31

$1.08 \text{ (mg/g) (L/mg)}^{(1/n)}$, adicionalmente que el parámetro $1/n$ que representa la heterogeneidad de energía de los sitios de adsorción es de 0.2287 con un coeficiente de correlación de 0.993. Una adsorción se considera satisfactoria cuando el valor de la constante $(1/n)$ toma valores menores a 1 y por el contrario K_f toma valores por encima, en este caso se cumple que el cristal violeta posee una adsorción favorable dado que se cumple la condición.¹⁴²

Por el coeficiente de correlación se afirma que la isoterma que más se ajusta a los datos experimentales es Freundlich que asume mecanismo de adsorción de multicapa, distribución no uniforme de calor de adsorción, distribución no uniforme de sitios de afinidad en la superficie heterogénea y que los sitios de mayor afinidad son ocupados primero¹⁴³

Por el coeficiente de correlación se afirma que la isoterma que más se ajusta a los datos experimentales es Freundlich que asume mecanismo de adsorción de multicapa, distribución no uniforme de calor de adsorción, distribución no uniforme de sitios de afinidad en la superficie heterogénea y que los sitios de mayor afinidad son ocupados primero¹⁴⁴

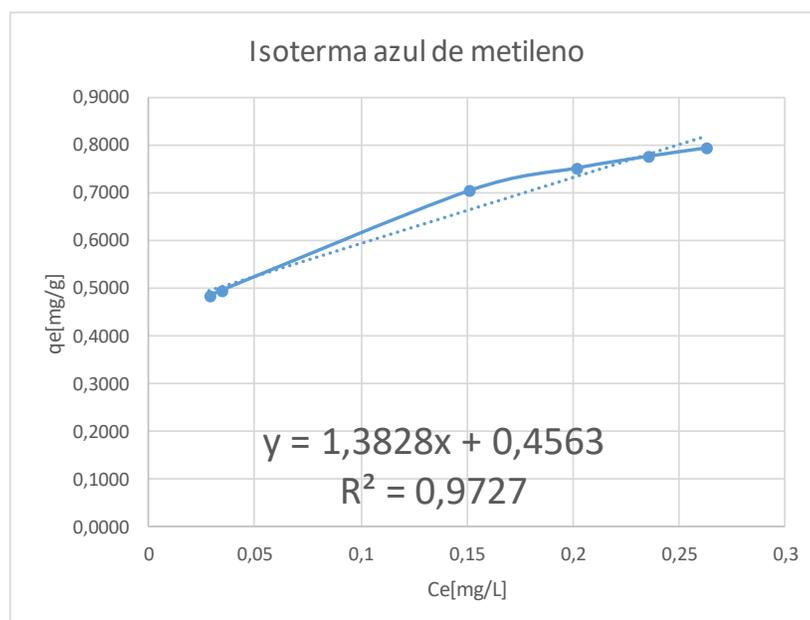
3.4.1.3.3 Isotherma Azul de metileno. En la gráfica 23 se puede observar la isoterma de cristal violeta que resulta de graficar Q_e (Cantidad de contaminante adsorbido en el equilibrio) y C_e (concentración del contaminante en el equilibrio) Se puede observar que el comportamiento de la cantidad de contaminante adsorbido en el equilibrio tiende a seguir un comportamiento directamente proporcional con la concentración en el equilibrio, de esta manera se puede analizar que existe un buen ajuste de los datos.

¹⁴² PASTRANA et al opcit 87

¹⁴³ CABAN et al opcit p.8

¹⁴⁴ CABAN et al opcit p.8

Gráfica 23 Isotherma de adsorción Azul de metileno



Fuente: Elaboración propia

En la tabla 17 se reportan los datos resumidos de los parámetros importantes de las isotermas realizadas relacionadas con respecto al tipo de colorantes que se estudió (Cristal violeta, fucsina y azul de metileno) respectivamente. Mediante lo anteriormente descrito se concluye que para los 3 colorantes el modelo de isotermas que se ajusta es de Freundlich.

Tabla 22 Parámetros de modelos Freundlich y Langmuir en el estudio de la adsorción

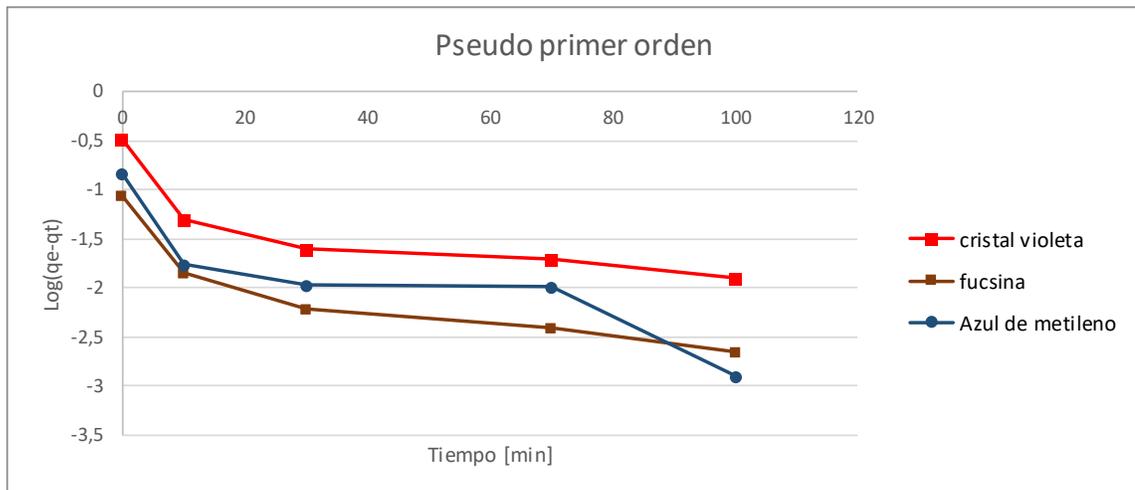
	Langmuir			Freundlich		
	Qmáx (mg/g)	KL (L/mg)	R ²	Kf (mg/g) (L/mg) ^(1/n)	1/n	R ²
Cristal violeta	4,2283	0,0207	0,9901	3,483	0,5426	0,9994
Fucsina	1,2445	0,0472	0,9642	3,3484	0,6535	0,9993
Azul de metileno	0,8563	0,0348	0,9981	1,0806	0,2287	0,9993

Fuente: Elaboración propia

3.4.2 Modelos cinéticos de adsorción: los modelos cinéticos para evaluar fueron el modelo pseudo primer orden, pseudo segundo orden y difusión intrapartícula a continuación se analiza cada ajuste correspondiente a cada modelo.

3.4.2.1 Modelo Pseudo primer orden : para la totalidad de los ensayos realizados con los 3 colorantes se evidencia que no se ajusta al comportamiento de una cinética de pseudo primer orden dado el coeficiente de correlación que suministra la interpolación de los datos es de 0.77 a 0.89. Sin embargo, se observa que en los primeros 10 minutos si es aplicable al modelo de pseudo primer orden generalmente sucede hasta el tiempo de equilibrio¹⁴⁵ Dado que no es aplicable dentro de todo el rango de la adsorción no es apropiado afirmar que los colorantes de la tinción de gram actúen bajo una cinética de pseudo primer orden.

Gráfica 24 Modelo cinético de pseudo primer orden en cristal violeta, fucsina y azul de metileno

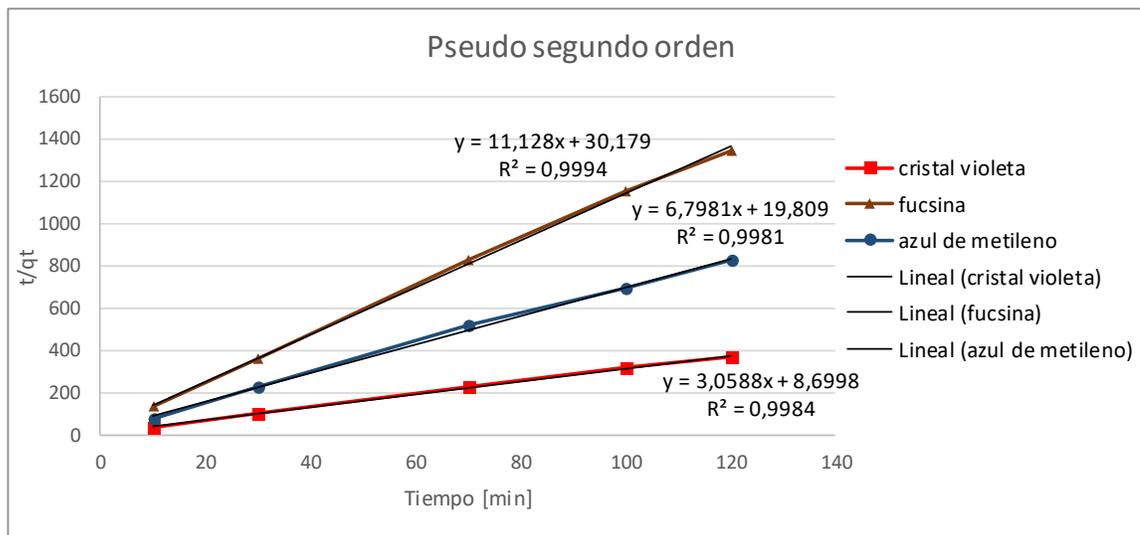


Fuente: elaboración propia

3.4.2.2 Modelo de pseudo segundo orden. Como se puede observar el modelo de pseudo segundo orden si es aplicable en todo el rango de tiempo de la adsorción, esto se confirma además porque los coeficientes de correlación de altos de 0.9994 (fucsina), 0.9981 (Azul de metileno), 0.9984 (Cristal violeta)

¹⁴⁵ Khoramzadeh, E., Nasernejad, B., & Halladj, R. (2013). Mercury biosorption from aqueous solutions by sugarcane bagasse. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44(2), 266-269.

Gráfica 25 Modelo cinético de pseudo segundo orden en cristal violeta, fucsina y azul de metileno



Fuente: Elaboración propia

Esto indica que se da una reacción de Quimisorción a través de los diferentes grupos funcionales presentes en el adsorbente y la ausencia de difusión interna predominan en la etapa de control de la velocidad.¹⁴⁶ Esto implicará que los colorantes se adhieren a la superficie, esto indicia que posee un mecanismo que se comporta como un tipo de Quimisorción o adsorción química, lo que representa que la adsorción no ocurre sobre toda la superficie sino sobre los sitios activos del adsorbente, esto se produce como consecuencia de las enlaces covalentes formados por los iones y el carbón activado.¹⁴⁷

Por medio del ajuste a este modelo se puede concluir que en el proceso de adsorción de colorantes sobre carbón activado comercial la etapa limitante es el mecanismo de adsorción y no la transferencia de materia.¹⁴⁸ Adicionalmente, según los datos reportados en la tabla 18 se puede observar que las constantes cinéticas son de mayor a menor en el siguiente orden: Fucsina, azul de metileno y por último cristal violeta.

Esto indica que los fenómenos superficiales de adsorción ocurren con mayor velocidad en el intervalo para la estructura molecular de la fucsina, sugiriendo que este es el primer compuesto que se logra adsorber con mayor facilidad en la

¹⁴⁶ MARCELO, op cit p. 83

¹⁴⁷ ARROYO, L, et al. Determinación de la cinética de adsorción de cloruros de vertimientos del sector agrícola cultivos energéticos, sobre carbón activado comercial. Tesis Pregrado. Bogotá-Colombia: Fundación universidad de América. Facultad De ingeniería. Programa de Ingeniería Química 2018, 2018. p. 116.

¹⁴⁸ ARROYO et al, ibid. P, 115

superficie del carbón activado, seguido por el azul de metileno y por último el cristal violeta.

3.4.2.3 Modelo de transferencia de masa: Difusión intrapartícula. El modelo cinético de difusión intraparticular diseñado por Weber y Morris (1963) es, como su nombre indica, un modelo cinético basado en la difusión del adsorbato hasta penetrar en el adsorbente.¹⁴⁹

Según Weber y Morris, si la difusión intraparticular es el paso limitante de velocidad del proceso, la representación gráfica del adsorbato retenido frente a la raíz cuadrada del tiempo de contacto ($t_{0.5}$) debería dar una línea recta, que pasará por el origen de coordenadas cuando la difusión intraparticular sea el único paso limitante de velocidad del proceso en la eliminación del adsorbato.¹⁵⁰

La etapa I corresponde a la adsorción en la superficie externa de las piezas, incluyendo los macroporos y mesoporos, hasta que esta superficie externa alcanza la saturación. A partir de ese momento, el colorante empieza a penetrar a los poros menos accesibles, los microporos, de manera que la resistencia a la difusión aumenta, disminuyendo la velocidad de difusión.¹⁵¹

La etapa II corresponde a la difusión en los microporos, la verdadera difusión interna. K_{ad} aumenta al disminuir el tamaño de partícula y al aumentar la dosis de adsorbente ya que ambos factores determinan un aumento de la superficie externa disponible.¹⁵²

En la gráfica 26 se puede observar dos etapas, lo cual indica que no es la etapa de controlante en términos de velocidad para toda la reacción, entonces inicialmente se produce una transferencia de masa externa, debido a los colorantes se difundieron rápidamente en la superficie del adsorbente al principio de la reacción¹⁵³, esto se evidencia en los primeros 10 minutos que se manifiesta con una línea recta con pendiente pronunciada, esto también obedece a que la superficie se está saturando con alta velocidad ocupando los sitios activos del carbón activado en primera instancia.

Se pueden obtener dos regiones, la primera región lineal es atribuida a la difusión en la superficie o seno del fluido y la segunda región lineal a la difusión en la intrapartícula, la divergencia en el valor de pendiente de 0,5 indica la presencia del proceso de difusión en la intrapartícula como uno de los pasos limitantes de la velocidad, sin embargo muchos otros procesos controlan la velocidad de adsorción, todos ellos pueden estar operando simultáneamente.

¹⁴⁹ VASCO, A., et al. Estudio de la cinética de adsorción de índigo carmín en piezas abrasivas. En: Revista investigaciones aplicadas. ISSN: 2011-0413 2014. Vol. 8 No 2, p.1-8.

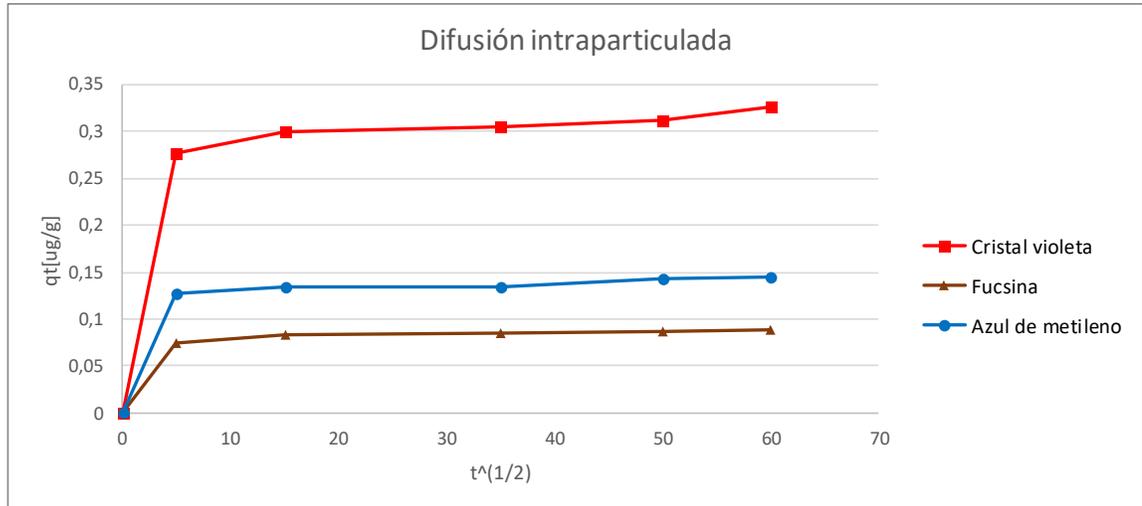
¹⁵⁰ VASCO, Ibid p.122

¹⁵¹ VASCO, Ibid p.122

¹⁵² VASCO, Ibid p.122

¹⁵³ MARCELO, opcit p.83

Gráfica 26 Modelo difusión intrapartícula en cristal violeta, fucsina y azul de metileno



Fuente: Elaboración propia

Mientras que en la segunda fase se evidencia es la difusión intrapartícula que fue un proceso más lento que corresponde con el tiempo de equilibrio cuando la concentración del contaminante tiene a ser constante, esto se debió a que la velocidad de transporte de partículas a través de este mecanismo fue más lenta que la adsorción en el sitio de superficie del adsorbente.¹⁵⁴

Tabla 23 Parámetros Cinéticos modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden

	Pseudo primer orden			Pseudo segundo orden		
	Q_e (mg/g)	K_1 (min^{-1})	R^2	Q_e (mg/g)	K_2 ($\text{g/mg}^*\text{min}$)	R^2
Cristal violeta	0,0583	0,0583	0,8987	0,3269	1,0754	0,9984
Fucsina	0,0325	0,0299	0,7652	0,0898	4,1032	0,9994
Azul de metileno	0,0568	0,0352	0,772	0,1470	2,3329	0,9981

Fuente: Elaboración propia

¹⁵⁴ MARCELO, op cit p.84

3.4.3 Análisis general del comportamiento cinética de adsorción. Al evaluar los 2 modelos de isothermas correspondientes a Langmuir y Freundlich para cada colorantes (Cristal violeta, fucsina y azul de metileno) se observa que para los 3 casos el modelo que más se ajusta es el modelo de Freundlich con un coeficiente de correlación de 0.9994, 0.993 y 0.993 respectivamente.

Por otro lado, se evaluaron 3 modelos cinéticos: Pseudo primer orden, pseudo segundo orden y difusión intrapartícula, de los cuales se evidencia que el mejor ajuste de nuevo para los 3 colorantes corresponde al de pseudo segundo orden por poseer un coeficiente de correlación de 0.9984, 0.9994 y 0.9981 respectivamente. Por lo tanto, se afirma que el fenómeno de adsorción ocurre debido a los enlaces covalentes generados por la interacción de los colorantes y los centros activos del carbón activado.¹⁵⁵

Al considerar el ajuste de la isoterma de Freundlich y el modelo de cinética de adsorción de pseudo segundo orden se puede afirmar que existe concordancia en las suposiciones que realiza cada modelo, tanto como la formación de multicapas, causada por la heterogeneidad tanto energética y superficial de los centros activos y que el mecanismo de adsorción se realiza en más de un sitio activo del carbón activado, es decir asumiendo que la superficie es heterogénea y posee diferentes afinidades.

¹⁵⁵ ARROYO, op cit p.117

4.CONCLUSIONES

- A partir de la investigación bibliográfica realizada acerca de métodos no convencionales para el tratamiento de aguas, se optó para el desarrollo de este trabajo de grado la encapsulación del carbón activado de llantas proveniente de un proceso pirolítico producto de tesis de maestría de ingeniería química de la universidad nacional, en alginato de sodio, un polisacárido que al entrar en contacto con el cloruro de calcio en solución, se forma un entrecruzamiento para formar un hidrogel que permitió encapsular el carbón activado en una matriz de alginato de sodio, con el principal objetivo de facilitar la remoción del adsorbente una vez cumplido con su proceso de adsorción, de igual manera la configuración del sistema de adsorción se evaluó en un vaso precipitado y un conjunto de columnas que pretendían simular un proceso de adsorción en columnas.
- A través del desarrollo experimental se determinó que el mejor arreglo de los factores correspondía a la utilización de 1% de alginato de sodio, 0.5 g de carbón activado y 4 % de cloruro de calcio, estos experimentos fueron llevados a cabo utilizando como variable respuesta el porcentaje de remoción, bajo estas condiciones se logró un porcentaje de remoción de 98.48% al cabo de 120 minutos, este resultado fue medido con las unidades de color platino-cobalto, al ser una medida indirecta no concluye que el agua residual esté a la totalidad tratada solo una disminución importante en su color aparente.

De igual manera se concluyó que el efecto del factor alginato de sodio es el más importante en el desarrollo experimental y es el que se debe mantener más bajo con propósitos de no disminuir la transferencia de masa del alginato-carbón con el agua de tinción de gram.

La configuración de columna representa una desventaja frente a la configuración de vaso precipitado debido a que no permite que las condiciones entre los 2 experimentos sean replicables a la perfección debido al funcionamiento de la columna con la bomba peristáltica, los tiempos de residencia. Por esta razón el ensayo en las 3 columnas consecutivas suministra un resultado de adsorción de tan solo 81.82% que a pesar de demostrar ser una configuración buena requiere de ajustes en términos de la dimensión de la columna para ser replicable.

- La determinación de la efectividad del proceso de remoción suministró información muy positiva desde el punto de vista de propiedades superficiales, dado que según las pruebas de BET el área de Langmuir fue de 1413 m²/g lo cual aporta información valiosa acerca de la porosidad y posteriormente la efectividad del proceso de adsorción, también las pruebas de SEM indican que después de la adsorción la superficie del carbón activado ha perdido porosidad al sus sitios activos estar ocupados por colorantes adsorbidos. En términos de propiedades químicas la prueba de espectrofotometría UV VIS indica que al

evaluar en el rango de espectro visible si se está presentando una remoción importante de colorantes con respecto al tiempo, sin embargo, no se evidencia una purificación completa lo cual indica que el procedimiento de las esferas de alginato de calcio puede ser un excelente tratamiento previo más no garantiza una purificación completa.

- Finalmente en la cinética del proceso se evaluó el efecto individual de los colorantes: Cristal violeta, fucsina y azul de metileno, esto como resultado permitió establecer que el modelo que se ajusta más es el de Freundlich y por la cinética de adsorción el pseudo segundo orden, permitiendo esto establecer que los 3 colorantes se ajustan a las suposiciones dadas por estos modelos tales como que la superficie del carbón al ser heterogénea tiene diferentes afinidades y por ende estos lugares se llenarán con mayor rapidez también que existe formación de multicapa, debido a que después de ocuparse la superficie se acumula una encima de otra, por tal razón no existe fenómeno de Quimisorción pues no hay superficie para interactuar.

5. RECOMENDACIONES

- Se recomienda hacer un estudio de desorción de las perlas de alginato de calcio con el contaminante retenido, se sugiere la utilización de metanol.
- Estudiar la implementación de una columna de adsorción realizando el estudio de transferencia de masa pertinente mediante la utilización y estudio de curvas breakthrough con los modelos de Thomas, Adams-bohart, yoon-nelson, bed Depth service time BDST
- Investigar acerca de un tratamiento que posterior al estudiado en el presente trabajo de grado permita lograr una purificación del agua residual
- Se recomienda realizar un estudio acerca de la presencia de qué tipo de contaminante se encuentra presente luego del proceso de adsorción.

BIBLIOGRAFIA

ALBIS, A., et al. Análisis cinético de la adsorción de Cr (VI) en soluciones acuosas a concentraciones de 10-20 mg/L con el uso de cáscara de yuca amarga (Manihot esculenta). En: Revista investigaciones universidad del Atlántico, Barranquilla-Colombia. Diciembre, 2015. Vol.13 No2, p.64-71

ANÓNIMO. Capítulo 14 Análisis de varianza de un factor: El procedimiento ANOVA de un factor. Universitat de barcelona [en línea] Recuperado en 05-05-19 Disponible en: http://stel.ub.edu/sites/default/files/agenda/documents/14anova1_spss.pdf

ANÓNIMO. Colorante. ECURED Conocimiento con todo y para todos [en línea] Recuperado en 11-05-19 Disponible en: <https://www.ecured.cu/Colorante>

ANÓNIMO. Diagnóstico ambiental sobre el manejo actual de llantas y neumáticos usados generados por el parque automotor de Santa Fe de Bogotá Recuperado en 18-04-19 Disponible en: <http://ambientebogota.gov.co/documents/10157/0/Llantas.pdf>

ANÓNIMO. El problema de la contaminación hídrica. Fundación AQUAE [en línea] Recuperado en 03-05-19 Disponible en: https://www.fundacionaquae.org/wiki-explora/35_contaminacion/index.html#despiece_2

Anónimo. El tratamiento de aguas residuales en Colombia Almudena (2014) [en línea] Recuperado en 07-06-19 Disponible en: <https://twenergy.com/co/a/el-tratamiento-de-aguas-residuales-en-colombia-1142>

ANÓNIMO. Equipos y laboratorio de Colombia [en línea] Mayo 2019 https://www.equiposylaboratorio.com/sitio/contenidos_mo.php?it=13067

ANÓNIMO. Euromex. Microscopes Holland [en línea] consultado en Mayo 2019, disponible en <https://www.euromex.com/es/productos/productos/microscopios-estereoscopicos/industria-microscopios-estereoscopicos/>

ANÓNIMO. Pirólisis [en línea] Recuperado en 15-05-19 Disponible en: <https://www.ecured.cu/Pir%C3%B3lisis>

ANÓNIMO. Práctica de espectrofotometría UV-Visible (Cumplimiento de la Ley de Lambert-Beer y análisis de mezclas) Universidad de salamanca [en línea] consultado en 04-04-19 disponible en: <http://campus.usal.es/~quimfis/apoyo/Carmen/Practicas/Espectrofotometria>

ANÓNIMO. Quantachrome instruments [en línea] Recuperado en 12-05-19 Disponible en: https://www.quantachrome.com/gassorption/autosorb_ig.html

ARROYO, L, et al. Determinación de la cinética de adsorción de cloruros de vertimientos del sector agrícola cultivos energéticos, sobre carbón activado comercial. Tesis Pregrado. Bogotá-Colombia: Fundación universidad de América. Facultad De ingeniería. Programa de Ingeniería Química 2018, 2018. p. 116.

BAKER JR (1958) Principles of Biological Microtechnique. London: Methuen.

BALDERAS, M.A. Estudio de la adsorción de materiales mesoporosos simples y complejo mediante simulación molecular. Tesis de doctorado. México D.F : Universidad autónoma metropolitana unidad iztapalapa. Ciencias básicas e ingeniería. Departamento de química, 2015. p 9.

CARDONA, L, et al. Transformación termoquímica de neumáticos usados en una sola etapa en atmósfera de CO₂ para la obtención de carbón activado y comparación con el obtenido en dos etapas.. *Grupo de Investigaciones Ambientales, Universidad Pontificia Bolivariana* Revista Investigaciones Aplicadas | ISSN 2011-0413 | Medellín - Colombia Vol. 9, No.1 (2015) Enero – Junio

CASTRILLÓN, M., et al. Carbones activados obtenidos a partir de residuos de llantas con diferente tamaño de partícula. En: Revista colombiana de química. Volumen 40, Número 2, p. 269-282, 2011. ISSN electrónico 2357-3791. ISSN impreso 0120-2804.

CASTRILLÓN, M., et al. Carbones activados obtenidos a partir de residuos de llantas con diferente tamaño de partícula. En: Revista colombiana de química. Volumen 40, Número 2, p. 269-282, 2011. ISSN electrónico 2357-3791. ISSN impreso 0120-2804.

CORTAZAR, Adriana. Contaminación generada por colorantes de la industria textil [en línea] Boletín científico de la escuela preparatoria No 4 Volumen 2. No 3 Enero 2014 [citado el 11 de noviembre de 2018] Disponible en: <https://www.uaeh.edu.mx/scige/boletin/prepa4/n3/e1.html> ISSN 2007-4905

FALLAS, Jorge. Análisis de varianza. Comparando tres o más medidas (2012) [en línea] Recuperado en 29-05-19 Disponible en: <http://www.ucipfg.com/Repositorio/MGAP/MGAP-05/BLOQUE-ACADEMICO/Unidad-2/complementarias/analisis de varianza 2012.pdf>

FIGUEROA, D., et al. Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tuza de maíz. revista ingenierías universidad de medellín, Vol. 14 Núm. 26 (2015), 105-120.

GAUTRIN, L. Antecedentes y marco teórico. Universidad de sonora. [en línea] recuperado en: 14-05-18 disponible en: <http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/23131/Capitulo2.pdf>

GONZÁLEZ, G. Intercambio iónico en geles de alginato de calcio. Tesis pregrado. Durango: instituto tecnológico de durango. Departamento de Ingenierías Química y bioquímica, 2009. p.22

GRISALES, A., et al. obtención de carbon activado a partir de activación química de pulpa de café y su aplicación en la remoción de colorantes en aguas residuales industriales. Tesis tecnología química. Pereira: Universidad tecnológica de pereira. Programa de tecnología química. Facultad de tecnología, 2016. P.22

Hamilton, Richard (2015). Tarascon Pocket Pharmacopoeia 2015 Deluxe Lab-Coat Edition. Jones & Bartlett Learning. p. 471.

HERNANDEZ, C.A. Elaboración y caracterización de microcápsulas mediante gelificación iónica externa, de la fracción alcaloidea de *ilex guayusa* con alginato sódico, y su utilización en la formulación de una forma de dosificación sólida. Tesis Pregrado. Riobamba-Ecuador: Escuela superior politécnica de chimborazo. Facultad De Ciencias Químicas. Escuela de bioquímica y farmacia, 2014. p36.

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Compendio de normas para trabajos escritos. NTC-1486-6166 Bogotá D.C.: El instituto, 2018. ISBN 9789588585673 153 p.

Kaiho, Tatsuo (2014). *Iodine Chemistry and Applications*. John Wiley & Sons. p. 55

KHATAEE, A.R et al. Environmental applications of activated carbon and carbon nanotubes. Chapter 1. ISBN: 978-1-61209-684-1. 2012 Nova science publishers, inc. Department of applied chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

KHORAMZADEH, E., Nasernejad, B., & Halladj, R. (2013). Mercury biosorption from aqueous solutions by sugarcane bagasse. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 44(2), 266-269.

LIZARAZO, J. M., et al. Sistemas de plantas de tratamiento de aguas residuales en Colombia. Tesis Especialización en Administración en Salud Pública . Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Medicina. 2013. P.42

LOPEZ, M., et al. Desarrollo de una propuesta de mejora de la planta de tratamiento de aguas residuales para la reducción de la dco y dbo en la fábrica de chocolates triunfo s.a. Tesis pregrado. Bogotá-Colombia. Fundación universidad de américa Facultad De ingeniería. Programa de Ingeniería Química 2018. p.100

MARTINEZ, A. Contaminación generada por colorantes de la industria textil [en línea] Recuperado en 12-05-19 Disponible en:
<https://www.uaeh.edu.mx/scige/boletin/prepa4/n3/e1.html>

MARTINEZ, A. O. Validación de un método para el análisis de color real en agua. En: Revista de la facultad de ciencias. Universidad Nacional de Colombia Sede medellin . Volumen 7 N°1 enero-junio de 2018.ISSN-e 2357-5749. Páginas 143 a 155

MELENDEZ, N, et al. valuación de la degradación de azul de metileno mediante la técnica de oxidación de aire húmedo con peróxido de hidrogeno empleando óxidos mixtos de mn, cu y/o fe como catalizador para el tratamiento de aguas residuales provenientes del laboratorio de microbiología de la pontificia universidad javeriana. Tesis Pregrado. Bogotá: Fundación Universidad de América. Facultad De ingeniería. Programa de Ingeniería Química, 2018. 74 p.

NASRULLAH, A., et al. High surface area mesoporous activated carbon-alginate beads for efficient removal of methylene blue En: International Journal of Biological Macromolecules. Volumen 107, Parte B, febrero 2018, P. 1792-1799

National Research Council (U.S.). Building Research Institute (1962). *Adhesives in Building: Selection and Field Application; Pressure-sensitive Tapes*. National Academy of Science-National Research Council. pp. 24-5.

NIEVES, A. D, et al. 8. Espectrofotometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas. [en línea] [consultado el 24 de mayo de 2019] Disponible en:
https://www.uco.es/dptos/bioquimica-biol-mol/pdfs/08_ESPECTROFOTOMETRIA.pdf

OCHOA, S.H. Adsorción (Tomado de tejeda y col., 1995) [en línea] Recuperado en 08-08-19 Disponible en: <http://sgpwe.izt.uam.mx/files/users/uami/sho/Adsorcion.pdf> Planta piloto de Fermentaciones. Departamento de biotecnología. Universidad Autónoma metropolitana, México. P 2-3

PASTRANA, J, et al. Evaluación de la capacidad de adsorción del residuo de café molido en la remoción de mercurio (ii) en matrices acuosas. Tesis de pregrado. San Juan de Pasto Universidad de Nariño. Facultad de ciencias exactas y naturales. Programa de química. 2017 p.31

PINZON, M. et al. modelamiento de la cinética de bioadsorción de cr (iii) usando cáscara de naranja. Universidad de pamplona. DYNA, Volumen 76, Número 160, p. 95-106, 2009. ISSN electrónico 2346-2183. ISSN impreso 0012-7353.

Recuperado en 13-04-19 Disponible en: <https://unperiodico.unal.edu.co/pages/detail/novedoso-metodo-identifica-el-tipo-de-colorantes-que-contaminan-los-rios/>

RODRÍGUEZ, C.H. Demanda química de oxígeno por reflujo cerrado y volumetría [en línea] Recuperado en 04-05-19 Disponible en: http://www.ideam.gov.co/documents/14691/38155/Demanda+Qu%C3%ADmica+d+e+Ox%C3%ADgeno..pdf/20030922-4f81-4e8f-841c-c124b9ab5adb_2007

SALOM, Elena. Tinción de Gram: cómo se hace y para qué se utiliza (2017) [en línea] Recuperado en 11-05-19 Disponible en: <https://cienciatoday.com/tincion-de-gram/>

SANDOVAL, F., et al. Ecuación de Langmuir en líquidos simples y tensoactivos. En: Educación Química Volumen 26, Issue 4, Octubre 2015, Páginas 307-313

URTUVIA, V. et al. «Bacterial alginate production: an overview of its biosynthesis and potential industrial production». *World Journal of Microbiology & Biotechnology* **33** (11): 198. ISSN 1573-0972. (7 de octubre de 2017).

UYAR, G., et al. Methylene blue removal by alginate–clay quasi-cryogel beads. En: *Reactive and Functional Polymers* Volumen 106, Septiembre 2016, P. 1-7

VASCO, A., et al. Estudio de la cinética de adsorción de índigo carmín en piezas abrasivas. En: *Revista investigaciones aplicadas*. ISSN: 2011-0413 2014. Vol. 8 No 2, p.1-8.

ZUÑIGA, V, et al. Structural and nonlinear optical properties of Crystal-Violet octupolar dyes dispersed in bulk SiO₂-sonogel optical-glasses En: *Materials Chemistry and Physics*. Abril, 2012. Vol. 133, Issues 2–3, p.1071-1082

ANEXOS

ANEXO A.

RESULTADOS EXPERIMENTOS PREVIOS

- Experimentos previos al 0.1 g de Carbón activado

Reposo 0.1 g CA			
tiempo (min)	Absorbancia	% remanente	% remocion
0	0,763	100	0
10	0,1783	23,3682831	76,6317169
20	0,13496326	17,6885	82,3115
30	0,12521135	16,4104	83,5896
40	0,10560965	13,84137	86,15863
50	0,09645281	12,64126	87,35874
60	0,08581919	11,2476	88,7524
Sin reposo 0.1 g CA			
tiempo (min)	Absorbancia	%	% remocion
0	0,763	100	0
10	0,19689	25,804718	74,195282
20	0,12998	17,0353866	82,9646134
30	0,12467396	16,3399688	83,6600312
40	0,11189	14,6644818	85,3355182
50	0,09895	12,9685452	87,0314548
60	0,085384	11,1905636	88,8094364

Secado y reposo 0.1 g CA			
tiempo (min)	Absorbancia	% remanente	% remocion
0	0,763	100	0
10	0,33883	44,4076016	55,5923984
20	0,2477	32,4639581	67,5360419
30	0,21735935	28,4874634	71,5125366
40	0,21251188	27,8521474	72,1478526
50	0,19743732	25,8764511	74,1235489
60	0,18979259	24,8745203	75,1254797

- Experimentos previos al 0.5 g de Carbón activado

Reposo 0.5 g CA			
tiempo (min)	Absorbancia	% remanente	% remocion
0	0,763	100	0
10	0,102	13,3682831	86,6317169
20	0,039	5,11140236	94,8885976
30	0,035	4,58715596	95,412844
40	0,03	3,93184797	96,068152
50	0,021	2,75229358	97,2477064
60	0,017	2,22804718	97,7719528

Sin reposo 0.5 g CA			
tiempo (min)	Absorbancia	% remanente	% remocion
0	0,763	100	0
10	0,114	14,9410223	85,0589777
20	0,044	5,76671035	94,2332896
30	0,033	4,32503277	95,6749672
40	0,032	4,19397117	95,8060288
50	0,03	3,93184797	96,068152
60	0,009	1,17955439	98,8204456

Secado y reposo 0.5 g CA			
tiempo (min)	Absorbancia	% remanente	% remocion
0	0,763	100	0
10	0,309	40,4980341	59,5019659
20	0,153	20,0524246	79,9475754
30	0,103	13,4993447	80,51
40	0,067	8,78112713	82,21
50	0,04	5,24246396	83,24
60	0,021	2,75229358	86,51

ANEXO B
Diseño experimental
experimento 1

Replica 1				
Tiempo (min)	UPC	UPC corregidas	% remanente	% remoción
0	33	330	100	0
10	38	76	23,030303	76,969697
20	37	74	22,42	77,58
30	29	58	17,58	82,42
40	26	52	15,76	84,24
50	25	50	15,15	84,85
60	24	48	14,55	85,45
70	23	46	13,94	86,06
80	19	38	11,52	88,48
90	17	34	10,30	89,70
100	16	32	9,70	90,30
110	15	30	9,09	90,91
120	13	26	7,88	92,12

Replica 2				
Tiempo (min)	UPC	UPC corregidas	% remanente	% remoción
0	33	330	100	0
10	40	80	24,24	75,76
20	38	76	23,03	76,97
30	25	50	15,15	84,85
40	24	48	14,55	85,45
50	22	44	13,33	86,67
60	21	42	12,73	87,27
70	20	40	12,12	87,88

80	19	38	11,52	88,48
90	14	28	8,48	91,52
100	15	30	9,09	90,91
110	12	24	7,27	92,73
120	11	22	6,67	93,33

Experimento 2

Replica 1				
Tiempo (min)	UPC	UPC corregidas	% remanente	% remoción
0	33	330	100	0
10	23	46	13,9393939	86,0606061
20	20	40	12,12	87,88
30	20	40	12,12	87,88
40	16	32	9,70	90,30
50	14	28	8,48	91,52
60	12	24	7,27	92,73
70	12	24	7,27	92,73
80	11	22	6,67	93,33
90	11	22	6,67	93,33
100	10	20	6,06	93,94
110	9	18	5,45	94,55
120	3	6	1,82	98,18

Replica 2				
Tiempo (min)	UPC	UPC corregidas	% remanente	% remoción
0	33	330	100	0
10	25	50	15,15	84,85
20	24	48	14,55	85,45
30	20	40	12,12	87,88
40	17	34	10,30	89,70
50	16	32	9,70	90,30
60	14	28	8,48	91,52
70	12	24	7,27	92,73
80	11	22	6,67	93,33

90	10	20	6,06	93,94
100	9	18	5,45	94,55
110	8	16	4,85	95,15
120	3	5	1,52	98,48

Experimento 3

Replica 1				
Tiempo (min)	UPC	UPC corregidas	% remanente	% remoción
0	33	330	100	0
10	132	264	80	20
20	98	196	59,39	40,61
30	53	106	32,12	67,88
40	53	106	32,12	67,88
50	51	102	30,91	69,09
60	50	100	30,30	69,70
70	46	92	27,88	72,12
80	45	90	27,27	72,73
90	39	78	23,64	76,36
100	38	76	23,03	76,97
110	37	74	22,42	77,58
120	36	72	21,82	78,18

Replica 2				
Tiempo (min)	UPC	UPC corregidas	% remanente	% remoción
0	33	330	100	0
10	140	280	84,85	15,15
20	90	180	54,55	45,45
30	62	124	37,58	62,42
40	51	102	30,91	69,09
50	51	102	30,91	69,09
60	50	100	30,30	69,70
70	49	98	29,70	70,30
80	44	88	26,67	73,33
90	43	86	26,06	73,94
100	42	84	25,45	74,55
110	38	76	23,03	76,97
120	37	74	22,42	77,58

Experimento 4

Replica 1				
Tiempo (min)	UPC	UPC corregidas	%	% remoción
0	33	330	100	0
10	43	86	26,0606061	73,9393939
20	43	86	26,06	73,94
30	41	82	24,85	75,15
40	38	76	23,03	76,97
50	35	70	21,21	78,79
60	34	68	20,61	79,39
70	30	60	18,18	81,82
80	28	56	16,97	83,03
90	27	54	16,36	83,64
100	23	46	13,94	86,06
110	17	34	10,30	89,70
120	15	30	9,09	90,91

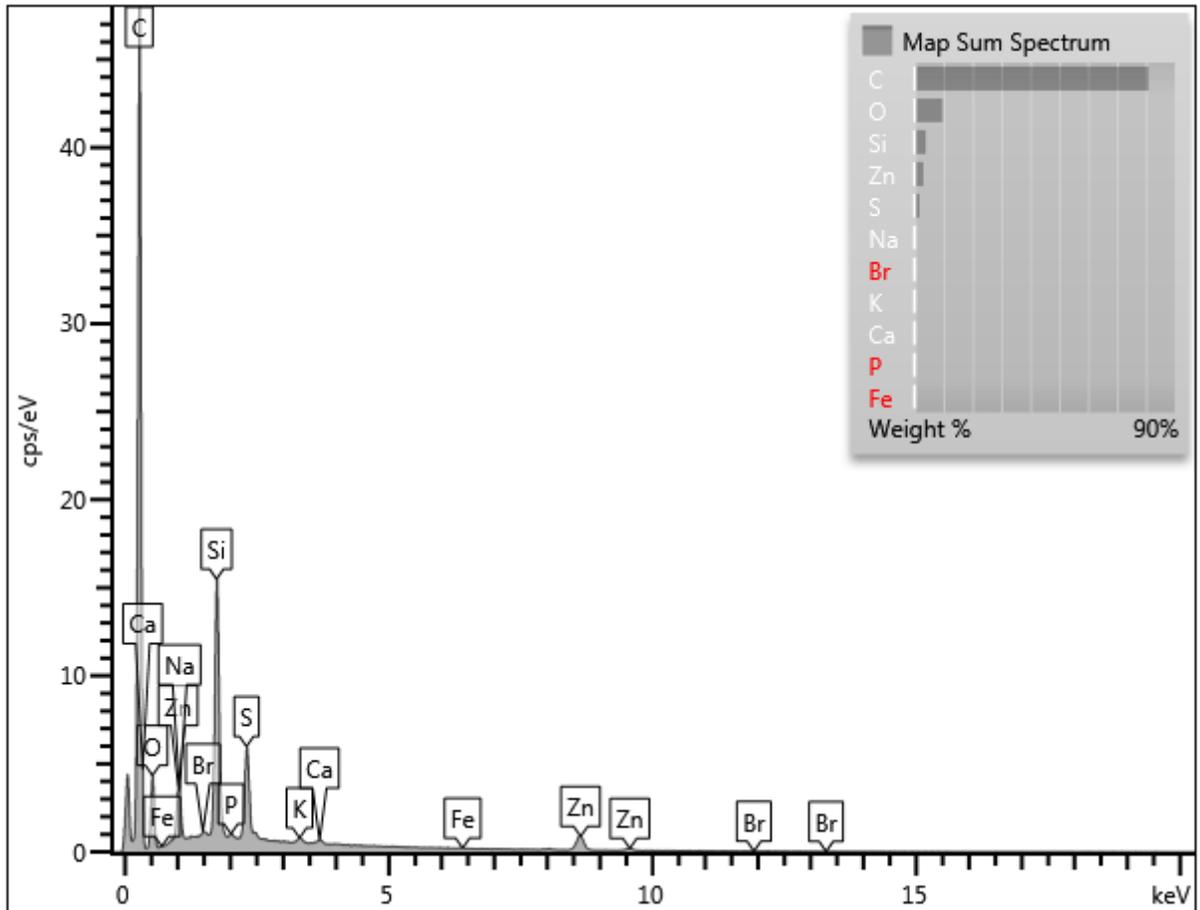
Replica 2				
Tiempo (min)	UPC	UPC corregidas	%	% remoción
0	33	330	100	0
10	44	88	26,67	73,33
20	42	84	25,45	74,55
30	41	82	24,85	75,15
40	40	80	24,24	75,76
50	39	78	23,64	76,36
60	31	62	18,79	81,21
70	31	62	18,79	81,21
80	28	56	16,97	83,03
90	22	44	13,33	86,67
100	19	38	11,52	88,48
110	16	32	9,70	90,30
120	13	26	7,88	92,12

**Anexo c
ensayo 3 columnas**

Replica 1				
Tiempo (min)	UPC	UPC corregidas	%	% remoción
0	33	330	100	0
10	125	250	75,75757576	24,2424242
20	72,5	145	43,94	56,06
30	50	100	30,30	69,70
40	47,5	95	28,79	71,21
50	42,5	85	25,76	74,24
60	40	80	24,24	75,76
70	39	78	23,64	76,36
80	38,5	77	23,33	76,67
90	35,5	71	21,52	78,48
100	35	70	21,21	78,79
110	34	68	20,61	79,39
120	34,5	69	20,91	79,09

Replica 2				
Tiempo (min)	UPC	UPC corregidas	%	% remoción
0	33	330	100	0
10	120	240	72,73	27,27
20	74	148	44,85	55,15
30	52,5	105	31,82	68,18
40	49,5	99	30,00	70,00
50	43,5	87	26,36	73,64
60	41	82	24,85	75,15
70	39,5	79	23,94	76,06
80	38,5	77	23,33	76,67
90	37,5	75	22,73	77,27
100	35,5	71	21,52	78,48
110	34,5	69	20,91	79,09
120	32,5	65	19,70	80,30

**ANEXO D
CARACTERIZACIÓN PROPIEADES SUPERFICIALES
SEM**



Label:	Map Sum Spectrum
Source:	Acquired
Created:	4/9/2019 2:53:08 PM
Livetime:	103.2s
Process Time:	3
Accelerating Voltage:	20.00kV
Magnification:	10058 x
Working Distance:	8.8mm
Specimen Tilt (degrees):	0.0
Elevation (degrees):	35.0
Azimuth (degrees):	0.0
Number Of Channels:	2048
Energy Range (keV):	20 keV
Energy per Channel (eV):	10.0eV
Detector Type Id:	27

Detector Type:	X-Max
Window Type:	SATW
Pulse Pile Up Correction:	Succeeded
Primary Detector:	EDS1
Primary Detector Serial Number:	69958-x020

**ANEXO E
PRUEBAS TEXTURALES**

CARBÓN ACTIVADO LOTE 1

11/22/2018

Quantachrome Instruments
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System
Report
Autosorb 1 for Windows 1.55

File name: C:\QCADATA\PHYSADATA\CA30.raw

Sample ID: CA30 Description: CA30

Comments:

Operator: LGONZALEX Sample weight: 0.0882 g

Analysis gas: Nitrogen X sect. area: 16.2 Å²/molec Non-ideality: 6.58e-05

Adsorbate (DRP): Nitrogen Bath Temp.: 77.30

Outgas Temp: 200.0 °C Outgas Time: 24.0 hrs Analysis Time: 760.0 min

P/Po tolerance: 1 Equil. time: 3 End of run: 11/17/2018 03:44

Station #: 1 PC sw. version: 1.55 TempComp: On

Isotherm

P/Po	Volume [cc/g] STP	P/Po	Volume [cc/g] STP	P/Po	Volume [cc/g] STP
5.4061e-02	12.4537	6.5128e-01	29.2961	7.6580e-01	36.8825
8.2454e-02	13.3085	6.8217e-01	30.9808	7.4044e-01	35.1048
1.0931e-01	14.0079	7.1043e-01	32.2528	7.0938e-01	33.0446
1.3971e-01	14.7435	7.4273e-01	34.3660	6.7857e-01	31.2919
1.6967e-01	15.4383	7.7113e-01	36.2652	6.5031e-01	29.8693
1.9971e-01	16.1166	8.0096e-01	38.4557	6.2012e-01	28.4243
2.2993e-01	16.7717	8.3360e-01	42.5501	5.8600e-01	27.2288

2.6287e-01	17.6762	8.6218e-01	46.4916	5.5934e-01	26.3485
2.9001e-01	18.3254	8.9197e-01	53.4009	5.2894e-01	25.2163
3.2300e-01	19.0766	9.1150e-01	61.4658	4.9913e-01	24.2059
3.5011e-01	19.7138	9.4133e-01	81.5867	4.6656e-01	23.2969
3.8128e-01	20.7156	9.7086e-01	155.1587	4.3844e-01	22.3587
4.1333e-01	21.5190	9.9925e-01	307.3265	4.0913e-01	21.4871
4.4291e-01	22.2944	9.6828e-01	256.5034	3.7576e-01	20.6384
4.6983e-01	23.2887	9.3775e-01	106.7207	3.4840e-01	19.7965
5.0290e-01	24.1880	9.0779e-01	69.7080	3.1800e-01	18.9913
5.3288e-01	25.0235	8.8651e-01	57.9278	2.8790e-01	18.2974
5.5992e-01	26.1457	8.6043e-01	50.0010	2.5720e-01	17.5689
5.9200e-01	27.2151	8.2806e-01	44.0351	2.3003e-01	16.8278
6.2209e-01	28.1930	7.9841e-01	40.1315	1.9768e-01	16.0783

Langmuir Data

P/Po	P/Po/W
5.4061e-02	3.473E+00
8.2454e-02	4.957E+00
1.0931e-01	6.244E+00
1.3971e-01	7.582E+00
1.6967e-01	8.793E+00
1.9971e-01	9.915E+00
2.2993e-01	1.097E+01
2.6287e-01	1.190E+01
2.9001e-01	1.266E+01
3.2300e-01	1.355E+01
3.5011e-01	1.421E+01
3.8128e-01	1.473E+01
4.1333e-01	1.537E+01
4.4291e-01	1.590E+01
4.6983e-01	1.614E+01
5.0290e-01	1.664E+01
5.3288e-01	1.704E+01
5.5992e-01	1.713E+01
5.9200e-01	1.740E+01
6.2209e-01	1.765E+01
6.5128e-01	1.779E+01
6.8217e-01	1.762E+01
7.1043e-01	1.762E+01
7.4273e-01	1.729E+01
7.7113e-01	1.701E+01
8.0096e-01	1.666E+01
8.3360e-01	1.568E+01

8.6218e-01	1.484E+01
8.9197e-01	1.336E+01
9.1150e-01	1.187E+01
9.4133e-01	9.231E+00
9.7086e-01	5.006E+00
9.9925e-01	2.601E+00
9.6828e-01	3.020E+00
9.3775e-01	7.031E+00
9.0779e-01	1.042E+01
8.8651e-01	1.224E+01
8.6043e-01	1.377E+01
8.2806e-01	1.505E+01
7.9841e-01	1.592E+01
7.6580e-01	1.661E+01
7.4044e-01	1.688E+01
7.0938e-01	1.718E+01
6.7857e-01	1.735E+01
6.5031e-01	1.742E+01
6.2012e-01	1.746E+01
5.8600e-01	1.722E+01
5.5934e-01	1.699E+01
5.2894e-01	1.678E+01
4.9913e-01	1.650E+01
4.6656e-01	1.602E+01
4.3844e-01	1.569E+01
4.0913e-01	1.523E+01
3.7576e-01	1.457E+01
3.4840e-01	1.408E+01
3.1800e-01	1.340E+01
2.8790e-01	1.259E+01
2.5720e-01	1.171E+01
2.3003e-01	1.094E+01
1.9768e-01	9.837E+00

Langmuir surface area = 1.431E+03 m²/g

Slope = 2.434E+00

Y - Intercept = 1.216E+01

Correlation Coefficient = 0.154236

Langmuir constant K = 2.0017E-01

TOTAL PORE VOLUME

Total pore volume = 1.931E-02 cc/g for

pores smaller than 13.1 Å (Diameter),

at P/Po = 0.05406

AVERAGE PORE SIZE

Average Pore Diameter = 7.291E+01 Å

BJH ADSORPTION PORE SIZE DISTRIBUTION

Diameter Å	Pore Vol [cc/g]	Pore Surf Area [m ² /g]	Dv(d) [cc/Å/g]	Ds(d) [m ² /Å/g]	Dv(log d) [cc/g]	Ds(log d) [m ² /g]
13.93	2.480E-04	7.121E-01	1.524E-04	4.378E-01	4.883E-03	1.402E+01
15.44	5.064E-04	1.381E+00	1.847E-04	4.784E-01	6.561E-03	1.700E+01
16.90	8.881E-04	2.285E+00	2.522E-04	5.969E-01	9.805E-03	2.321E+01
18.39	1.339E-03	3.267E+00	3.069E-04	6.675E-01	1.299E-02	2.825E+01
19.87	1.836E-03	4.267E+00	3.348E-04	6.740E-01	1.531E-02	3.082E+01
21.37	2.284E-03	5.105E+00	2.931E-04	5.485E-01	1.442E-02	2.698E+01
23.00	3.676E-03	7.527E+00	8.066E-04	1.403E+00	4.270E-02	7.426E+01
24.61	4.428E-03	8.748E+00	5.056E-04	8.219E-01	2.864E-02	4.655E+01
26.30	5.174E-03	9.882E+00	3.914E-04	5.953E-01	2.370E-02	3.604E+01
28.09	5.844E-03	1.084E+01	4.035E-04	5.746E-01	2.608E-02	3.715E+01
29.94	7.633E-03	1.323E+01	8.765E-04	1.171E+00	6.040E-02	8.070E+01
32.09	8.569E-03	1.439E+01	4.122E-04	5.138E-01	3.045E-02	3.795E+01

34.37	9.496E-03	1.547E+01	4.070E-04	4.737E-01	3.219E-02	3.747E+01
36.63	1.131E-02	1.745E+01	8.035E-04	8.774E-01	6.776E-02	7.398E+01
39.28	1.234E-02	1.850E+01	3.381E-04	3.443E-01	3.056E-02	3.112E+01
42.35	1.324E-02	1.935E+01	2.941E-04	2.778E-01	2.867E-02	2.708E+01
45.43	1.516E-02	2.105E+01	6.219E-04	5.475E-01	6.503E-02	5.725E+01
49.05	1.650E-02	2.214E+01	3.232E-04	2.636E-01	3.648E-02	2.975E+01
53.34	1.755E-02	2.292E+01	2.347E-04	1.760E-01	2.882E-02	2.161E+01
58.06	1.887E-02	2.384E+01	2.662E-04	1.834E-01	3.557E-02	2.451E+01
63.65	2.158E-02	2.554E+01	4.373E-04	2.748E-01	6.404E-02	4.025E+01
70.11	2.314E-02	2.642E+01	2.314E-04	1.320E-01	3.732E-02	2.129E+01
78.16	2.643E-02	2.811E+01	3.514E-04	1.798E-01	6.316E-02	3.233E+01
87.99	2.918E-02	2.936E+01	2.676E-04	1.216E-01	5.414E-02	2.461E+01
100.02	3.226E-02	3.059E+01	2.230E-04	8.917E-02	5.127E-02	2.050E+01
117.14	3.921E-02	3.296E+01	3.398E-04	1.160E-01	9.143E-02	3.122E+01
140.11	4.561E-02	3.479E+01	2.513E-04	7.175E-02	8.086E-02	2.308E+01
173.03	5.769E-02	3.758E+01	2.993E-04	6.918E-02	1.187E-01	2.744E+01
213.55	7.236E-02	4.033E+01	3.605E-04	6.753E-02	1.767E-01	3.311E+01
290.39	1.085E-01	4.532E+01	3.203E-04	4.412E-02	2.114E-01	2.912E+01
514.14	2.373E-01	5.533E+01	3.848E-04	2.994E-02	4.390E-01	3.416E+01
13075.79	4.745E-01	5.606E+01	9.569E-06	2.927E-05	1.508E-01	4.614E-01

BJH DESORPTION PORE SIZE DISTRIBUTION

Diameter Pore Vol Pore Surf Area $D_v(d)$ $D_s(d)$ $D_v(\log d)$ $D_s(\log d)$

Å	[cc/g]	[m ² /g]	[cc/Å/g]	[m ² /Å/g]	[cc/g]	[m ² /g]
21.33	1.570E-04	2.944E-01	9.606E-05	1.802E-01	4.715E-03	8.843E+00
22.85	8.207E-04	1.456E+00	4.680E-04	8.191E-01	2.462E-02	4.309E+01
24.40	1.101E-03	1.916E+00	1.677E-04	2.750E-01	9.420E-03	1.544E+01
26.10	1.266E-03	2.168E+00	9.540E-05	1.462E-01	5.730E-03	8.783E+00
27.88	1.809E-03	2.948E+00	2.935E-04	4.210E-01	1.884E-02	2.702E+01
29.70	2.709E-03	4.160E+00	5.069E-04	6.828E-01	3.465E-02	4.668E+01
31.75	3.049E-03	4.588E+00	1.454E-04	1.832E-01	1.063E-02	1.339E+01
34.03	3.719E-03	5.376E+00	3.008E-04	3.536E-01	2.357E-02	2.770E+01
36.31	4.635E-03	6.385E+00	3.939E-04	4.339E-01	3.292E-02	3.626E+01
38.96	4.954E-03	6.712E+00	1.074E-04	1.103E-01	9.628E-03	9.886E+00
41.95	5.703E-03	7.426E+00	2.478E-04	2.363E-01	2.393E-02	2.282E+01
45.18	6.642E-03	8.258E+00	2.726E-04	2.413E-01	2.835E-02	2.510E+01
48.60	6.967E-03	8.525E+00	9.564E-05	7.871E-02	1.070E-02	8.805E+00
52.78	7.366E-03	8.827E+00	8.054E-05	6.104E-02	9.781E-03	7.413E+00
57.82	8.620E-03	9.695E+00	2.449E-04	1.694E-01	3.258E-02	2.254E+01
63.17	9.757E-03	1.041E+01	2.035E-04	1.289E-01	2.958E-02	1.873E+01
69.58	1.125E-02	1.127E+01	2.067E-04	1.188E-01	3.309E-02	1.902E+01
77.65	1.317E-02	1.226E+01	2.154E-04	1.109E-01	3.847E-02	1.981E+01
86.56	1.466E-02	1.295E+01	1.671E-04	7.721E-02	3.327E-02	1.538E+01
98.30	1.845E-02	1.449E+01	2.602E-04	1.059E-01	5.878E-02	2.392E+01
114.48	2.353E-02	1.627E+01	2.860E-04	9.992E-02	7.522E-02	2.628E+01

137.19	3.208E-02	1.876E+01	3.091E-04	9.011E-02	9.730E-02
		2.837E+01			
167.64	4.484E-02	2.181E+01	3.837E-04	9.154E-02	1.476E-01
		3.522E+01			
204.58	6.541E-02	2.583E+01	5.064E-04	9.901E-02	2.378E-01
		4.649E+01			
276.30	1.322E-01	3.549E+01	6.495E-04	9.403E-02	4.084E-01
		5.912E+01			
477.70	3.966E-01	5.764E+01	8.815E-04	7.382E-02	9.369E-01
		7.845E+01			
13048.93	4.759E-01	5.788E+01	3.189E-06	9.776E-06	4.926E-02
		1.510E-01			

CARBÓN ACTIVADO LOTE 2

10:27 04/04/2019 11/22/2018

Quantachrome Instruments

Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System

Report

Autosorb 1 for Windows 1.55

File name: C:\QCADATA\PHYSDATA\CABO.raw

Sample ID: CABO Description: CABO

Comments:

Operator: LGONZALEX Sample weight: 0.0796 g

Analysis gas: Nitrogen X sect. area: 16.2 Å²/molec Non-ideality: 6.58e-05

Adsbate (DRP): Nitrogen Bath Temp.: 77.30

Outgas Temp: 200.0 °C Outgas Time: 24.0 hrs Analysis Time: 925.3 min

P/Po tolerance: 1 Equil. time: 3 End of run: 11/21/2018 01:23

Station #: 1 PC sw. version: 1.55 TempComp: On

Isotherm

P/Po	Volume [cc/g] STP	P/Po	Volume [cc/g] STP	P/Po	Volume [cc/g] STP
5.2681e-02	54.7764	6.5126e-01	88.8447	7.6811e-01	106.2578
8.1124e-02	57.2011	6.8063e-01	91.2879	7.3984e-01	101.4744
1.0991e-01	59.0003	7.1077e-01	94.4079	7.0929e-01	97.4717
1.4057e-01	60.6603	7.3952e-01	97.4729	6.7927e-01	94.7310
1.7019e-01	62.2499	7.7042e-01	101.3320	6.4938e-01	91.9351
2.0108e-01	63.7455	8.0054e-01	106.3549	6.1893e-01	89.4746
2.3130e-01	65.1835	8.2983e-01	112.2396	5.8881e-01	87.1260

2.6142e-01	66.6161	8.5934e-01	120.1997	5.5744e-01	84.9852
2.9130e-01	68.0337	8.8992e-01	133.4812	5.3028e-01	83.1557
3.2048e-01	69.5435	9.0988e-01	147.0967	5.0023e-01	81.2374
3.5116e-01	71.0450	9.3966e-01	185.1646	4.7013e-01	79.2916
3.8109e-01	72.5371	9.6916e-01	319.1482	4.3955e-01	76.9126
4.1116e-01	74.0393	9.9934e-01	599.5314	4.0987e-01	74.9995
4.4093e-01	75.5647	9.6985e-01	489.7538	3.7936e-01	73.2235
4.7010e-01	77.2054	9.4025e-01	300.4196	3.4915e-01	71.6102
5.0029e-01	78.8745	9.1045e-01	197.4485	3.1895e-01	70.0662
5.3012e-01	80.5825	8.9019e-01	165.1457	2.8873e-01	68.4892
5.5989e-01	82.3757	8.5927e-01	136.1533	2.5837e-01	66.9361
5.8946e-01	84.4320	8.3012e-01	122.4406	2.2841e-01	65.4623
6.2137e-01	86.6337	7.9792e-01	112.5448	1.9854e-01	63.9864

Langmuir Data

P/Po	P/Po/W
5.2681e-02	7.695E-01
8.1124e-02	1.135E+00
1.0991e-01	1.491E+00
1.4057e-01	1.854E+00
1.7019e-01	2.187E+00
2.0108e-01	2.524E+00
2.3130e-01	2.839E+00
2.6142e-01	3.140E+00
2.9130e-01	3.426E+00
3.2048e-01	3.687E+00
3.5116e-01	3.955E+00
3.8109e-01	4.204E+00
4.1116e-01	4.443E+00
4.4093e-01	4.669E+00
4.7010e-01	4.872E+00
5.0029e-01	5.075E+00
5.3012e-01	5.264E+00
5.5989e-01	5.438E+00
5.8946e-01	5.586E+00
6.2137e-01	5.739E+00
6.5126e-01	5.865E+00
6.8063e-01	5.966E+00
7.1077e-01	6.024E+00
7.3952e-01	6.070E+00
7.7042e-01	6.083E+00
8.0054e-01	6.022E+00
8.2983e-01	5.916E+00

8.5934e-01	5.720E+00
8.8992e-01	5.334E+00
9.0988e-01	4.949E+00
9.3966e-01	4.060E+00
9.6916e-01	2.430E+00
9.9934e-01	1.334E+00
9.6985e-01	1.584E+00
9.4025e-01	2.504E+00
9.1045e-01	3.689E+00
8.9019e-01	4.313E+00
8.5927e-01	5.050E+00
8.3012e-01	5.425E+00
7.9792e-01	5.673E+00
7.6811e-01	5.784E+00
7.3984e-01	5.834E+00
7.0929e-01	5.822E+00
6.7927e-01	5.737E+00
6.4938e-01	5.652E+00
6.1893e-01	5.535E+00
5.8881e-01	5.407E+00
5.5744e-01	5.248E+00
5.3028e-01	5.102E+00
5.0023e-01	4.927E+00
4.7013e-01	4.744E+00
4.3955e-01	4.573E+00
4.0987e-01	4.373E+00
3.7936e-01	4.145E+00
3.4915e-01	3.901E+00
3.1895e-01	3.642E+00
2.8873e-01	3.373E+00
2.5837e-01	3.088E+00
2.2841e-01	2.792E+00
1.9854e-01	2.483E+00

Langmuir surface area = 1.289E+03 m²/g

Slope = 2.701E+00

Y - Intercept = 2.807E+00

Correlation Coefficient = 0.481836

Langmuir constant K = 9.6239E-01

TOTAL PORE VOLUME

Total pore volume = 8.494E-02 cc/g for
pores smaller than 13.0 Å (Diameter),
at P/Po = 0.05268

AVERAGE PORE SIZE

Average Pore Diameter = 1.666E+02 Å

BJH ADSORPTION PORE SIZE DISTRIBUTION

Diameter Å	Pore Vol [cc/g]	Pore Surf Area [m ² /g]	Dv(d) [cc/Å/g]	Ds(d) [m ² /Å/g]	Dv(log d) [cc/g]	Ds(log d) [m ² /g]
13.85	4.166E-03	1.203E+01	2.539E-03	7.334E+00	8.089E-02	2.336E+02
15.42	6.318E-03	1.761E+01	1.434E-03	3.719E+00	5.087E-02	1.319E+02
16.93	8.121E-03	2.187E+01	1.182E-03	2.791E+00	4.604E-02	1.088E+02
18.42	1.028E-02	2.655E+01	1.482E-03	3.218E+00	6.285E-02	1.365E+02
19.91	1.203E-02	3.007E+01	1.148E-03	2.306E+00	5.262E-02	1.057E+02
21.44	1.379E-02	3.336E+01	1.153E-03	2.151E+00	5.692E-02	1.062E+02
23.00	1.563E-02	3.657E+01	1.166E-03	2.028E+00	6.172E-02	1.073E+02
24.60	1.748E-02	3.956E+01	1.126E-03	1.831E+00	6.377E-02	1.037E+02
26.26	1.980E-02	4.309E+01	1.378E-03	2.099E+00	8.333E-02	1.269E+02
28.04	2.185E-02	4.603E+01	1.095E-03	1.562E+00	7.068E-02	1.008E+02
29.96	2.391E-02	4.877E+01	1.046E-03	1.396E+00	7.215E-02	9.631E+01
32.01	2.589E-02	5.125E+01	9.361E-04	1.170E+00	6.897E-02	8.619E+01

34.21	2.789E-02	5.359E+01	8.780E-04	1.027E+00	6.913E-02	8.084E+01
36.56	3.025E-02	5.617E+01	9.695E-04	1.061E+00	8.159E-02	8.926E+01
39.17	3.245E-02	5.842E+01	7.934E-04	8.102E-01	7.152E-02	7.304E+01
42.07	3.465E-02	6.051E+01	7.257E-04	6.900E-01	7.027E-02	6.681E+01
45.28	3.695E-02	6.254E+01	6.784E-04	5.993E-01	7.070E-02	6.245E+01
48.87	3.989E-02	6.495E+01	7.757E-04	6.349E-01	8.725E-02	7.141E+01
53.11	4.275E-02	6.710E+01	6.094E-04	4.590E-01	7.448E-02	5.609E+01
58.00	4.559E-02	6.906E+01	5.564E-04	3.837E-01	7.427E-02	5.122E+01
63.48	4.884E-02	7.111E+01	5.558E-04	3.502E-01	8.118E-02	5.116E+01
69.98	5.352E-02	7.378E+01	6.539E-04	3.738E-01	1.053E-01	6.018E+01
77.69	5.782E-02	7.600E+01	5.214E-04	2.684E-01	9.317E-02	4.797E+01
87.33	6.340E-02	7.855E+01	5.060E-04	2.318E-01	1.016E-01	4.655E+01
99.77	7.137E-02	8.175E+01	5.753E-04	2.306E-01	1.319E-01	5.290E+01
115.66	8.080E-02	8.501E+01	5.259E-04	1.819E-01	1.398E-01	4.834E+01
137.25	9.404E-02	8.887E+01	5.242E-04	1.528E-01	1.652E-01	4.814E+01
169.81	1.174E-01	9.437E+01	5.859E-04	1.380E-01	2.280E-01	5.371E+01
209.82	1.419E-01	9.904E+01	6.102E-04	1.163E-01	2.939E-01	5.603E+01
283.79	2.107E-01	1.087E+02	6.380E-04	8.993E-02	4.119E-01	5.805E+01
491.31	4.463E-01	1.279E+02	7.671E-04	6.245E-02	8.387E-01	6.829E+01
14764.72	8.832E-01	1.291E+02	1.547E-05	4.190E-05	2.645E-01	7.167E-01

BJH DESORPTION PORE SIZE DISTRIBUTION

Diameter Pore Vol Pore Surf Area $D_v(d)$ $D_s(d)$ $D_v(\log d)$ $D_s(\log d)$

Å	[cc/g]	[m ² /g]	[cc/Å/g]	[m ² /Å/g]	[cc/g]	[m ² /g]
21.31	6.027E-04	1.131E+00	3.997E-04	7.505E-01	1.960E-02	3.680E+01
22.84	1.243E-03	2.252E+00	4.094E-04	7.169E-01	2.152E-02	3.769E+01
24.45	2.153E-03	3.742E+00	5.500E-04	8.999E-01	3.096E-02	5.064E+01
26.15	3.144E-03	5.258E+00	5.707E-04	8.730E-01	3.434E-02	5.254E+01
27.94	3.920E-03	6.369E+00	4.211E-04	6.030E-01	2.708E-02	3.877E+01
29.84	4.844E-03	7.608E+00	4.690E-04	6.286E-01	3.221E-02	4.318E+01
31.90	6.179E-03	9.281E+00	6.219E-04	7.798E-01	4.567E-02	5.726E+01
34.11	7.982E-03	1.140E+01	7.967E-04	9.344E-01	6.254E-02	7.335E+01
36.51	1.109E-02	1.480E+01	1.218E-03	1.335E+00	1.024E-01	1.122E+02
39.17	1.255E-02	1.629E+01	5.289E-04	5.402E-01	4.768E-02	4.869E+01
42.08	1.365E-02	1.734E+01	3.613E-04	3.435E-01	3.499E-02	3.326E+01
45.14	1.470E-02	1.827E+01	3.403E-04	3.015E-01	3.536E-02	3.133E+01
48.68	1.564E-02	1.904E+01	2.355E-04	1.935E-01	2.639E-02	2.168E+01
52.88	1.703E-02	2.009E+01	3.171E-04	2.399E-01	3.859E-02	2.919E+01
57.64	1.824E-02	2.093E+01	2.343E-04	1.626E-01	3.108E-02	2.157E+01
63.16	1.999E-02	2.204E+01	2.966E-04	1.878E-01	4.310E-02	2.730E+01
69.65	2.096E-02	2.260E+01	1.383E-04	7.943E-02	2.216E-02	1.273E+01
77.55	2.448E-02	2.441E+01	4.022E-04	2.075E-01	7.175E-02	3.701E+01
86.92	2.974E-02	2.683E+01	5.256E-04	2.419E-01	1.051E-01	4.835E+01
98.63	3.740E-02	2.994E+01	5.710E-04	2.316E-01	1.295E-01	5.251E+01
115.08	5.167E-02	3.490E+01	7.322E-04	2.545E-01	1.936E-01	6.727E+01

137.32 7.379E-02 4.134E+01 8.857E-04 2.580E-01 2.793E-01
 8.135E+01
 170.00 1.261E-01 5.365E+01 1.295E-03 3.048E-01 5.047E-01
 1.187E+02
 210.74 1.858E-01 6.499E+01 1.454E-03 2.760E-01 7.032E-01
 1.335E+02
 286.08 3.764E-01 9.164E+01 1.739E-03 2.431E-01 1.131E+00
 1.582E+02
 500.10 7.091E-01 1.182E+02 1.045E-03 8.355E-02 1.161E+00
 9.287E+01
 14771.91 8.801E-01 1.187E+02 6.059E-06 1.641E-05 1.042E-01
 2.821E-01

ANEXO F
PRUEBAS TEXTURALES ESFERAS DE ALGINATO DE CALCIO

ASAP 2020 V4.03 (V4.03 H)	Unit 1	Serial #: 1276	Page 1
Sample:	Nivel Bajo 0,1g CARBON-A		
Operator:	JUAN TORRES		
Submitter:	ESCA		
File:	C:\...\ESCA\ESCA- 981.SMP		
Started:	11/03/2019 10:11:38	Analysis Adsorptive:	N2
Completed:	11/03/2019 14:17:31	Analysis Bath Temp.:	-195.587 °C
Report Time:	13/03/2019 11:20:56	Thermal Correction:	No
Sample Mass:	0.0348 g	Warm Free Space:	13.5933 cm ³ Measured
Cold Free Space:	38.9911 cm ³	Equilibration Interval:	10 s
Ambient Temperature:	22.00 °C	Low Pressure Dose:	None

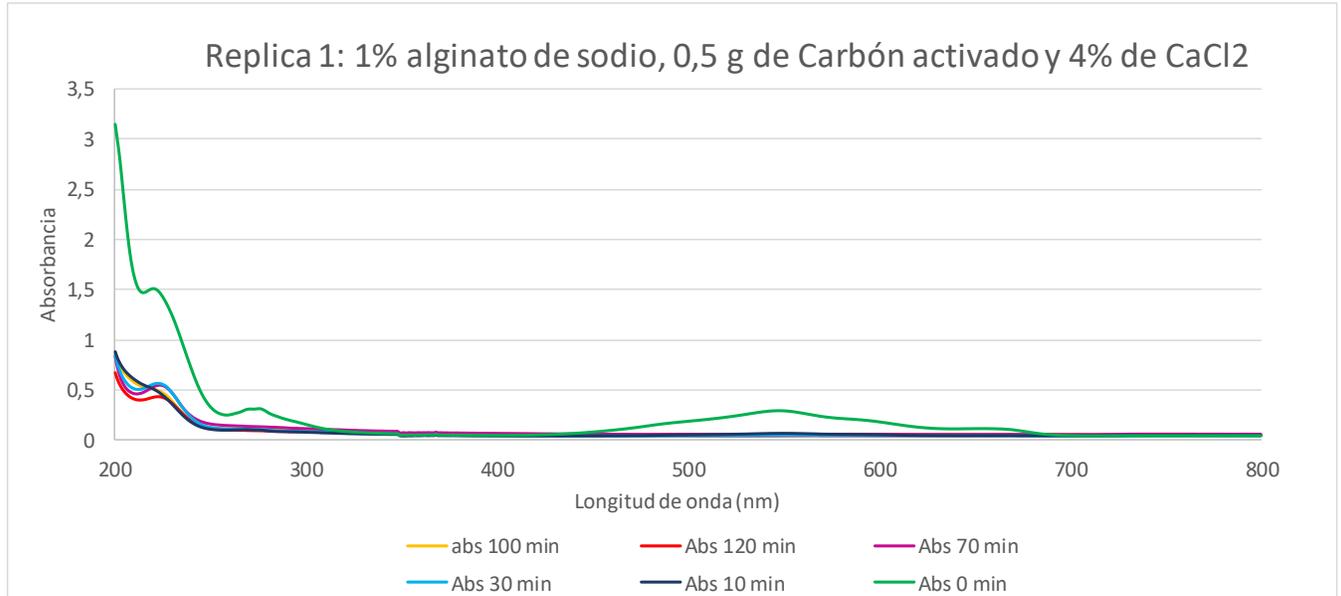
Summary Report	
Single point surface area at p/p° = 0.318003441:	0.7818 m ² /g

BET Surface Area:	0.7927 m ² /g
Langmuir Surface Area:	2.4142 m ² /g
t-Plot Micropore Area:	2.7176 m ² /g
t-Plot External Surface Area:	-1.9249 m ² /g
less than 0.0000 nm diameter at p/p° = 1.001475486:	0.010191 cm ³ /g
t-Plot micropore volume:	0.001656 cm ³ /g
Adsorption average pore width (4V/A by BET):	51.42308 nm

Isotherm Linear Plot			
Nivel Bajo 0,1g CARBON-A - Adsorption		Nivel Bajo 0,1g CARBON-A - Desorption	
Relative Pressure (p/p°)	Quantity Adsorbed (cm³/g STP)	Relative Pressure (p/p°)	Quantity Adsorbed (cm³/g STP)
8,6355E-05	0,06673	1,00147549	6,58822675
0,00023308	0,0977289	0,95878717	-2,65653795
0,00038926	0,11700307	0,93493978	-2,733462
0,00055656	0,13112837	0,90672884	-2,73135531
0,00103001	0,15989858	0,88690393	-2,71177572
0,00157559	0,18289796	0,85678395	-2,63382267
0,00213681	0,20007256	0,82180538	-2,49752656
0,00320543	0,22774749	0,78190742	-2,32102416
0,00550856	0,27873709	0,72164728	-2,0423098
0,00785751	0,32817179	0,63148128	-1,51711422
0,0089727	0,3604049	0,53144503	-0,96796913
0,01010616	0,38732121	0,43049592	-0,45886767
0,0190568	0,46219249	0,38061917	-0,25585866
0,02706536	0,47377209	0,33048552	-0,06377185
0,03221194	0,49242772	0,27550464	0,13099568
0,03309226	0,48061116	0,2481335	0,22919242

0,04249815	0,54537795	0,22070436	0,28114848
0,046024	0,54190313		
0,06313713	0,57762882		
0,07985756	0,59263588		
0,10028468	0,5967847		
0,11969511	0,6194417		
0,1396032	0,6159151		
0,15953651	0,57846442		
0,21915501	0,5128732		
0,2581891	0,45136923		
0,31800344	0,26331613		
0,36874864	0,05622276		
0,46859725	-0,44989347		
0,56823344	-1,042495		
0,66715775	-1,60328084		
0,75750711	-2,12949755		
0,81711317	-2,38646952		
0,85701983	-2,53692253		
0,89188514	-2,66087355		
0,92160242	-2,74738725		
0,94162566	-2,65889393		
0,95080602	-2,6722722		
0,98028251	-2,47923779		
0,9818074	-2,44502789		
0,98376746	-2,41401141		
0,98547144	-2,34146309		
0,98599049	-2,33685569		
1,00147549	6,58822675		

ANEXO G RESULTADOS UV VIS (Replica 1)



Long. Onda (nm)	Abs 120 min	Abs 100 min	Abs 70 min	Abs 30 min	Abs 10 min	Abs 0 min
800	0,065252 624	0,048509 02	0,051568 78	0,048581 127	0,046563 849	0,044409 413
799	0,066080 295	0,049341 347	0,052142 94	0,049347 121	0,047144 584	0,045040 563
798	0,065774 031	0,049141 753	0,052127 529	0,049510 453	0,047134 399	0,044941 653
797	0,065896 481	0,049198 4	0,052448 969	0,049192 891	0,047223 106	0,044921 614
796	0,065948 062	0,049259 808	0,052134 242	0,049467 374	0,047173 064	0,044915 758
795	0,065938 063	0,049210 634	0,052064 024	0,049374 789	0,047081 687	0,044869 285
794	0,065964 006	0,049248 468	0,052213 203	0,049144 857	0,047132 988	0,044869 918
793	0,066070 139	0,049260 851	0,052285 958	0,049579 799	0,047109 876	0,045032 293
792	0,066021 919	0,049310 464	0,052245 9	0,049294 136	0,047212 31	0,044898 45
791	0,066132 084	0,049238 671	0,052832 887	0,049512 167	0,047050 215	0,044859 927

790	0,065950 327	0,049250 066	0,052556 034	0,049457 308	0,046944 182	0,044882 376
789	0,065945 022	0,049215 738	0,052345 175	0,049277 291	0,047192 082	0,045016 989
788	0,066016 92	0,049393 438	0,052393 857	0,049406 923	0,047063 831	0,044922 017
787	0,065876 722	0,049208 749	0,052195 106	0,049297 735	0,047088 005	0,044979 203
786	0,066007 726	0,049132 217	0,052167 49	0,049374 729	0,047056 53	0,044781 521
785	0,066160 209	0,049356 602	0,052229 144	0,049387 693	0,047246 885	0,045106 612
784	0,066029 608	0,049160 741	0,052474 443	0,049345 497	0,047068 994	0,044865 869
783	0,066105 522	0,049201 995	0,052144 751	0,049409 535	0,047156 818	0,044776 298
782	0,066128 582	0,049213 648	0,052281 432	0,049511 209	0,046919 897	0,044872 671
781	0,066204 615	0,049278 654	0,052462 291	0,049500 357	0,047051 799	0,044959 739
780	0,066309 184	0,049347 643	0,052550 744	0,049407 534	0,047012 135	0,044756 066
779	0,066346 727	0,049395 323	0,052502 833	0,049425 717	0,046927 135	0,044939 183
778	0,066217 244	0,049380 705	0,052673 82	0,049528 908	0,047333 911	0,044826 549
777	0,066222 37	0,049136 363	0,052424 639	0,049433 175	0,046946 026	0,044926 409
776	0,066434 95	0,049264 099	0,052377 939	0,049285 788	0,047000 859	0,044888 917
775	0,066414 043	0,049310 52	0,052548 584	0,049563 956	0,047264 922	0,044794 146
774	0,066377 461	0,049261 142	0,052535 702	0,049312 029	0,047158 148	0,044908 151
773	0,066465 84	0,049260 154	0,052600 913	0,049326 763	0,047089 476	0,044723 727
772	0,066357 769	0,049244 873	0,052626 83	0,049459 368	0,047176 268	0,044848 591
771	0,066532 336	0,049194 716	0,052709 33	0,049437 787	0,046903 029	0,044828 758
770	0,066438 235	0,049331 751	0,052540 433	0,049465 954	0,046956 468	0,044790 789
769	0,066458 389	0,049325 775	0,052516 304	0,049338 505	0,046997 856	0,044907 004

768	0,066421 561	0,049197 849	0,052060 697	0,049555 223	0,047111 232	0,044892 881
767	0,066318 259	0,049350 455	0,052330 632	0,049400 195	0,046996 59	0,044760 771
766	0,066396 073	0,049306 84	0,052867 208	0,049685 925	0,047296 327	0,044897 702
765	0,066479 988	0,049347 758	0,052646 175	0,049399 499	0,047011 849	0,044917 021
764	0,066426 381	0,049214 691	0,052730 985	0,049184 106	0,046996 675	0,044713 97
763	0,066446 714	0,049379 833	0,052728 56	0,049595 553	0,047476 91	0,044909 5
762	0,066645 131	0,049233 131	0,052590 627	0,049328 879	0,046876 352	0,044710 327
761	0,066452 086	0,049294 427	0,052618 414	0,049434 77	0,046884 399	0,044617 772
760	0,066370 852	0,049361 505	0,052807 45	0,049522 873	0,047127 88	0,044864 923
759	0,066594 705	0,049497 459	0,052852 444	0,049565 349	0,047031 175	0,044870 548
758	0,066670 15	0,049307 913	0,052787 397	0,049636 006	0,046958 055	0,044755 232
757	0,066630 647	0,049294 136	0,052502 632	0,049579 855	0,046915 803	0,044683 471
756	0,066569 567	0,049171 582	0,052770 618	0,049323 514	0,046988 137	0,044796 329
755	0,066657 715	0,049366 057	0,052602 813	0,049412 087	0,046755 806	0,044611 145
754	0,066603 422	0,049202 953	0,052719 09	0,049492 352	0,047042 02	0,044743 985
753	0,066611 961	0,049293 384	0,052847 531	0,049360 693	0,046837 397	0,044925 921
752	0,066550 62	0,049242 817	0,052659 705	0,049306 083	0,047107 942	0,044740 397
751	0,066734 441	0,049224 637	0,052731 13	0,049468 968	0,046952 892	0,044641 439
750	0,066743 098	0,049288 772	0,052765 738	0,049317 423	0,047058 579	0,044813 92
749	0,066665 955	0,049367 1	0,053049 158	0,049447 183	0,046849 217	0,044747 312
748	0,066802 271	0,049254 153	0,052790 467	0,049516 547	0,046983 667	0,044884 067
747	0,066630 52	0,049255 922	0,052825 987	0,049618 073	0,046897 665	0,044643 134

746	0,066763 721	0,049383 983	0,052778 482	0,049348 801	0,046879 988	0,044512 13
745	0,066791 676	0,049377 456	0,052744 139	0,049342 159	0,046761 915	0,044769 812
744	0,066645 518	0,049377 486	0,052700 97	0,049646 627	0,046788 555	0,044745 676
743	0,066674 255	0,049220 692	0,052813 679	0,049455 278	0,046663 363	0,044782 035
742	0,066856 161	0,049227 48	0,052714 501	0,049407 59	0,046690 051	0,044626 523
741	0,066511 698	0,049062 338	0,052670 43	0,049184 863	0,046706 799	0,044590 637
740	0,066818 118	0,049285 788	0,052833 147	0,049376 845	0,046699 535	0,044754 144
739	0,066765 137	0,049180 772	0,052659 411	0,049315 713	0,046774 112	0,044530 429
738	0,066615 552	0,049027 562	0,052778 922	0,049082 074	0,046809 517	0,044615 306
737	0,066617 578	0,049063 582	0,052833 851	0,049336 072	0,046568 315	0,044440 236
736	0,066640 69	0,049082 421	0,052717 686	0,049041 443	0,046666 361	0,044615 448
735	0,066599 831	0,049027 272	0,052684 955	0,049127 001	0,046669 532	0,044431 634
734	0,066566 154	0,048817 076	0,052484 46	0,048932 951	0,046470 959	0,044253 2
733	0,066569 507	0,048809 689	0,052505 583	0,048921 857	0,046446 729	0,044327 475
732	0,066428 825	0,048663 527	0,052486 155	0,048819 68	0,046204 727	0,044351 984
731	0,066249 505	0,048581 939	0,052319 363	0,048907 775	0,046352 942	0,044156 332
730	0,066062 577	0,048603 389	0,052277 956	0,048645 344	0,046144 15	0,044025 593
729	0,065915 495	0,048382 577	0,051866 237	0,048421 383	0,045935 087	0,043931 752
728	0,065887 563	0,048120 666	0,051854 92	0,048190 251	0,045614 433	0,043786 824
727	0,065732 196	0,047877 148	0,051699 828	0,048199 274	0,045643 59	0,043654 792
726	0,065462 261	0,047838 39	0,051502 79	0,048155 397	0,045585 655	0,043549 899
725	0,065348 297	0,047805 559	0,051201 243	0,047904 491	0,045154 721	0,043320 403

724	0,065091 804	0,047429 007	0,051195 536	0,047729 477	0,044994 392	0,043147 054
723	0,064993 933	0,047155 809	0,050960 999	0,047628 451	0,044872 444	0,043006 416
722	0,064804 532	0,046960 16	0,050737 239	0,047324 065	0,044467 997	0,042659 756
721	0,064450 279	0,046757 218	0,050471 138	0,047074 966	0,044417 214	0,042533 778
720	0,064401 068	0,046555 351	0,050273 556	0,046846 334	0,044120 885	0,042581 115
719	0,064065 352	0,046448 864	0,050229 903	0,046433 363	0,044066 675	0,042231 917
718	0,064849 675	0,047002 904	0,050787 02	0,047313 269	0,044776 697	0,043196 604
717	0,064024 195	0,046248 693	0,049979 307	0,046438 981	0,043766 551	0,042287 324
716	0,063834 675	0,046106 383	0,050042 45	0,046279 244	0,043774 97	0,042184 532
715	0,063778 46	0,046188 399	0,049669 12	0,046115 767	0,043478 165	0,042403 042
714	0,063702 524	0,046017 706	0,049652 927	0,045953 505	0,043377 437	0,042221 93
713	0,063425 429	0,045699 522	0,049567 755	0,046112 459	0,043353 464	0,042345 166
712	0,063340 783	0,045444 768	0,049354 546	0,045963 056	0,043391 079	0,042318 314
711	0,063410 245	0,045710 623	0,049195 908	0,045867 76	0,043474 447	0,042411 603
710	0,063371 994	0,045558 11	0,049361 911	0,045794 781	0,043055 207	0,042396 65
709	0,063151 024	0,045393 065	0,049343 262	0,045709 588	0,043083 735	0,042420 052
708	0,063275 315	0,045538 388	0,049358 401	0,045821 503	0,042983 409	0,042613 212
707	0,063247 912	0,045532 696	0,049282 394	0,045689 11	0,043465 089	0,042768 348
706	0,063341 707	0,045569 006	0,049779 363	0,046233 948	0,043512 531	0,043564 782
705	0,063198 902	0,045656 819	0,049765 803	0,046030 57	0,043573 566	0,043860 7
704	0,063441 88	0,045895 237	0,049808 797	0,046092 998	0,043374 173	0,044107 649
703	0,063392 393	0,045866 121	0,049724 236	0,046184 573	0,043570 906	0,044224 281

702	0,063284 777	0,045814 916	0,049669 728	0,046086 609	0,043578 405	0,044622 362
701	0,063269 593	0,045888 275	0,049569 614	0,046109 088	0,043695 781	0,045379 158
700	0,063503 176	0,045962 166	0,049488 463	0,046187 65	0,043789 085	0,045651 354
699	0,063595 854	0,045790 926	0,049343 757	0,046235 446	0,043744 881	0,046338 946
698	0,063494 548	0,045803 957	0,049462 27	0,046259 403	0,043624 911	0,047005 732
697	0,063498 02	0,045804 56	0,049806 736	0,046265 509	0,043648 295	0,047714 107
696	0,063440 651	0,045663 603	0,049963 217	0,046391 625	0,043777 488	0,048260 57
695	0,063444 123	0,046071 269	0,049940 389	0,046477 903	0,043813 851	0,049065 989
694	0,063662 179	0,045979 72	0,050007 597	0,046425 615	0,043816 917	0,050096 367
693	0,063670 032	0,045868 106	0,050059 3	0,046274 234	0,043802 027	0,050911 43
692	0,063567 445	0,046034 828	0,050132 506	0,046411 47	0,043975 979	0,052156 456
691	0,063695 244	0,045772 977	0,049943 089	0,046373 047	0,043997 206	0,053644 054
690	0,063693 263	0,045499 552	0,049874 328	0,046201 501	0,043584 958	0,054512 616
689	0,063664 608	0,045344 587	0,049809 087	0,046344 82	0,043767 18	0,055918 012
688	0,063586 622	0,045611 963	0,049949 944	0,046185 263	0,043724 123	0,057841 007
687	0,063625 917	0,045525 655	0,049808 044	0,046361 178	0,043934 532	0,059497 271
686	0,063550 726	0,045484 547	0,049855 772	0,046316 136	0,044068 109	0,061333 317
685	0,063657 053	0,045631 599	0,049874 675	0,046351 559	0,044133 522	0,063605 055
684	0,063668 177	0,045691 241	0,049811 587	0,046368 379	0,044232 134	0,065753 698
683	0,063670 844	0,045415 308	0,049847 614	0,046648 577	0,044449 385	0,068144 88
682	0,063818 038	0,045432 296	0,049872 614	0,046413 057	0,044530 142	0,070903 51
681	0,063659 452	0,045497 425	0,049872 179	0,046528 235	0,044364 054	0,073630 512

680	0,063786 827	0,045383 208	0,049907 807	0,046696 51	0,044725 705	0,076241 344
679	0,063590 281	0,045630 191	0,050068 073	0,046604 309	0,044773 31	0,079043 448
678	0,063447 267	0,045357 749	0,049918 465	0,046908 766	0,044871 408	0,082133 07
677	0,063716 255	0,045397 174	0,050057 817	0,046883 65	0,045088 895	0,085201 174
676	0,063880 049	0,045343 008	0,050258 182	0,046849 333	0,045271 605	0,087992 989
675	0,063693 471	0,045272 555	0,050107 956	0,046689 592	0,045203 235	0,090902 649
674	0,063772 731	0,045421 947	0,050097 644	0,047033 627	0,045496 278	0,093975 06
673	0,063721 62	0,045504 123	0,050007 597	0,047106 557	0,045534 018	0,096474 662
672	0,063869 819	0,045550 32	0,050066 706	0,047184 408	0,045711 86	0,098912 694
671	0,063805 446	0,045499 697	0,050188 817	0,047273 293	0,045863 189	0,101443 932
670	0,064118 512	0,045846 358	0,050506 614	0,047568 344	0,046305 913	0,103819 974
669	0,064615 071	0,046011 459	0,050621 286	0,048086 222	0,046589 121	0,106015 213
668	0,064168 029	0,045838 159	0,050785 914	0,048108 865	0,046739 72	0,107763 365
667	0,063992 515	0,045675 997	0,050273 612	0,047807 816	0,046499 655	0,108724 81
666	0,063815 311	0,045530 166	0,050092 909	0,047796 514	0,046281 435	0,110062 346
665	0,063980 095	0,045496 132	0,050263 152	0,047692 325	0,046337 273	0,111316 375
664	0,063868 172	0,045475 323	0,050232 492	0,047712 404	0,046302 713	0,112200 722
663	0,063857 049	0,045410 048	0,050105 225	0,047762 044	0,046334 252	0,113012 053
662	0,063814 975	0,045299 966	0,050309 77	0,048031 025	0,046406 66	0,113598 891
661	0,063696 623	0,045396 745	0,050437 354	0,047874 488	0,046399 113	0,114243 858
660	0,063716 315	0,045415 886	0,050007 857	0,047974 069	0,046228 997	0,114685 357
659	0,063878 186	0,045207 284	0,050312 18	0,047921 456	0,046246 793	0,115074 404

658	0,063666 254	0,045263 965	0,050176 498	0,048191 696	0,046353 75	0,115340 084
657	0,063611 768	0,045009 267	0,050064 527	0,048030 823	0,046070 002	0,115594
656	0,063737 117	0,045253 739	0,050078 731	0,048054 446	0,046227 787	0,115837 216
655	0,063740 239	0,045239 173	0,050185 125	0,048287 734	0,046269 223	0,115917 258
654	0,063617 49	0,045268 532	0,050191 578	0,048162 628	0,046152 674	0,115900 934
653	0,063494 667	0,045048 174	0,050028 335	0,048116 732	0,046330 534	0,115849 048
652	0,063592 143	0,045094 494	0,050066 415	0,048528 355	0,046184 573	0,115716 502
651	0,063557 588	0,045074 649	0,050189 774	0,048356 246	0,046315 473	0,115671 396
650	0,063513 748	0,045078 356	0,050192 971	0,048079 312	0,046085 514	0,115478 553
649	0,063554 086	0,045099 575	0,050078 996	0,048325 546	0,046166 461	0,115229 532
648	0,063744 165	0,044960 342	0,049880 978	0,048369 527	0,046053 51	0,114972 897
647	0,063664 697	0,044789 441	0,050105 661	0,048377 454	0,045880 307	0,114694 834
646	0,063558 489	0,045121 174	0,050042 48	0,048192 073	0,045857 951	0,114433 959
645	0,063561 216	0,045123 529	0,050114 464	0,048335 094	0,046010 509	0,114087 701
644	0,063536 376	0,044820 666	0,050146 163	0,048279 17	0,045915 35	0,113993 757
643	0,063440 8	0,045001 943	0,050103 046	0,048318 893	0,045895 986	0,113860 197
642	0,063521 75	0,045047 771	0,049935 222	0,048585 266	0,045894 202	0,113542 803
641	0,063510 604	0,044845 779	0,050106 708	0,048192 736	0,045866 955	0,113388 985
640	0,063618 064	0,044791 907	0,050102 264	0,048505 459	0,045930 196	0,113336 526
639	0,063594 416	0,044924 084	0,050048 288	0,048414 495	0,046141 274	0,113230 78
638	0,063523 218	0,044771 936	0,049988 892	0,048468 471	0,046102 326	0,113373 019
637	0,063343 026	0,044977 427	0,050065 659	0,048523 609	0,046118 386	0,113491 066

636	0,063450 053	0,044876 836	0,050144 419	0,048555 046	0,046077 687	0,113568 79
635	0,063619 144	0,044851 575	0,050188 728	0,048448 499	0,046094 697	0,114049 159
634	0,063508 689	0,044873 275	0,050276 928	0,048293 982	0,046161 253	0,114402 898
633	0,063635 565	0,044884 469	0,050123 237	0,048686 866	0,046262 976	0,114845 105
632	0,063629 605	0,044684 675	0,050214 823	0,048731 521	0,046326 358	0,115437 865
631	0,063514 382	0,044868 078	0,050333 37	0,048519 123	0,046337 217	0,116180 204
630	0,063495 621	0,044782 668	0,050102 465	0,048551 165	0,046352 77	0,116858 631
629	0,063520 67	0,044854 876	0,050174 695	0,048330 117	0,046508 674	0,117728 449
628	0,063474 052	0,044871 293	0,050196 197	0,048522 972	0,046816 636	0,118622 668
627	0,063738 465	0,044706 11	0,050085 88	0,048397 481	0,046725 076	0,119776 741
626	0,063444 875	0,044655 498	0,050120 275	0,048534 289	0,046923 071	0,121210 948
625	0,063698 24	0,044797 648	0,050161 388	0,048605 33	0,047120 81	0,122603 901
624	0,063547 939	0,044821 497	0,050116 383	0,048724 685	0,047403 283	0,123923 883
623	0,063600 622	0,044912 86	0,050095 059	0,048623 946	0,047456 555	0,125501 797
622	0,063539 281	0,044699 252	0,050440 729	0,048535 157	0,047604 419	0,127204 418
621	0,063506 231	0,044681 348	0,050137 766	0,048706 383	0,047909 26	0,128982 633
620	0,063681 096	0,044779 569	0,050193 872	0,048737 921	0,048039 034	0,131070 718
619	0,063598 134	0,044814 464	0,050170 947	0,048825 156	0,048203 006	0,133224 86
618	0,063550 666	0,044896 238	0,050083 73	0,048741 017	0,048643 112	0,135324 374
617	0,063578 866	0,044701 632	0,050136 808	0,048634 138	0,048681 334	0,137616 53
616	0,063616 984	0,044743 955	0,050285 47	0,048752 978	0,049113 523	0,139990 166
615	0,063489 243	0,044733 655	0,050417 267	0,048791 267	0,049387 202	0,142375 32

614	0,063613 117	0,044661 235	0,050076 436	0,049000 409	0,049572 717	0,145017 088
613	0,063553 512	0,044655 181	0,050372 09	0,049193 211	0,049996 383	0,147714 481
612	0,063675 88	0,044769 064	0,050370 898	0,049166 016	0,050297 447	0,150212 646
611	0,063805 237	0,044826 891	0,050214 503	0,048958 216	0,050378 252	0,153147 742
610	0,063443 013	0,044760 112	0,050407 495	0,049036 458	0,051061 146	0,155731 335
609	0,063800 044	0,044782 81	0,050201 688	0,048840 828	0,051136 646	0,158286 02
608	0,063634 91	0,044810 075	0,050440 174	0,049220 897	0,051461 522	0,161214 173
607	0,063732 594	0,044880 509	0,050417 412	0,049278 654	0,051784 251	0,164172 128
606	0,063623 607	0,044741 716	0,050362 468	0,049455 829	0,052238 312	0,166905 165
605	0,063782 118	0,044833 265	0,050387 178	0,049398 541	0,052616 809	0,169794 217
604	0,063893 959	0,044743 467	0,050542 004	0,049410 522	0,052864 868	0,172522 664
603	0,063668 951	0,045042 574	0,050398 689	0,049506 623	0,053180 303	0,175332 964
602	0,063721 441	0,044769 526	0,050459 161	0,049704 935	0,053365 368	0,177922 159
601	0,063862 622	0,044804 078	0,050426 684	0,049526 352	0,053793 486	0,180569 291
600	0,063900 888	0,044931 747	0,050685 689	0,049538 508	0,054295 704	0,183180 675
599	0,063869 491	0,045011 36	0,050542 004	0,049564 566	0,054214 72	0,185618 386
598	0,063846 402	0,044804 42	0,050497 048	0,049726 907	0,054682 165	0,187907 785
597	0,063849 702	0,044990 86	0,050690 662	0,049850 55	0,054761 998	0,190548 39
596	0,063866 556	0,045149 58	0,050586 589	0,049903 918	0,055093 803	0,192635 432
595	0,063932 411	0,044874 769	0,050494 779	0,050047 737	0,055341 46	0,194973 692
594	0,064001 188	0,045058 426	0,050659 217	0,050089 829	0,055536 274	0,196749 717
593	0,064021 52	0,045160 465	0,050634 112	0,049837 6	0,055923 902	0,198663 637

592	0,064165 927	0,045280 054	0,050870 307	0,050046 835	0,055928 171	0,200436 845
591	0,064160 854	0,044899 739	0,050979 599	0,050160 691	0,056096 561	0,202322 662
590	0,064046 778	0,045147 397	0,050812 278	0,050342 526	0,056254 737	0,203911 081
589	0,064303 592	0,045168 046	0,050772 734	0,050017 558	0,056302 324	0,205445 588
588	0,064140 536	0,045158 051	0,051033 08	0,050153 572	0,056450 404	0,206867 009
587	0,064363 36	0,045102 708	0,051015 466	0,050294 947	0,056734 852	0,208172 023
586	0,064389 117	0,045242 991	0,050972 644	0,050446 689	0,056917 131	0,209508 851
585	0,064228 557	0,045181 546	0,050939 925	0,050340 667	0,057121 69	0,210763 38
584	0,064439 923	0,045107 447	0,051095 21	0,050226 446	0,057192 054	0,211901 009
583	0,064561 635	0,045139 384	0,050914 049	0,050311 077	0,057217 509	0,213073 641
582	0,064281 501	0,045344 643	0,051059 574	0,050525 546	0,057532 515	0,214329 481
581	0,064298 22	0,045131 713	0,051019 542	0,050431 859	0,057673 652	0,215737 879
580	0,064459 078	0,045319 617	0,051258 303	0,050590 891	0,057701 472	0,217236 191
579	0,064539 291	0,045268 245	0,051196 788	0,050726 503	0,057827 432	0,218489 334
578	0,064563 617	0,045335 706	0,051150 393	0,050682 023	0,058354 918	0,219936 997
577	0,064595 424	0,045260 947	0,051187 292	0,050767 411	0,058486 369	0,221546 277
576	0,064721 629	0,045227 997	0,051118 273	0,050535 489	0,058971 304	0,223385 93
575	0,064478 144	0,045191 746	0,051164 344	0,050741 807	0,059006 68	0,225430 161
574	0,064635 195	0,045118 932	0,051041 957	0,050801 918	0,059200 741	0,227204 338
573	0,064697 891	0,045136 31	0,051091 135	0,050811 637	0,059416 175	0,229365 9
572	0,064525 478	0,045121 804	0,051043 209	0,050990 835	0,059856 836	0,231691 569
571	0,064650 878	0,044975 445	0,051077 247	0,050704 8	0,060134 28	0,234331 444

570	0,064548 962	0,045052 137	0,051027 432	0,050975 408	0,060504 965	0,236984 611
569	0,064674 37	0,045346 629	0,051048 45	0,050960 593	0,060967 643	0,239431 366
568	0,065004 066	0,045644 768	0,051354 147	0,051608 63	0,061735 049	0,243323 192
567	0,065386 906	0,045863 792	0,051421 192	0,052287 478	0,062469 527	0,246251 091
566	0,065486 55	0,045822 367	0,051699 478	0,052086 554	0,062664 486	0,249530 122
565	0,065409 869	0,045909 449	0,051421 046	0,051712 569	0,063261 747	0,252742 261
564	0,065395 273	0,045780 629	0,051605 422	0,052180 361	0,063674 167	0,255983 174
563	0,065418 653	0,045865 372	0,051453 829	0,052222 427	0,064069 189	0,259583 503
562	0,065384 5	0,045620 531	0,051315 952	0,051932 167	0,064693 145	0,262911 201
561	0,065257 378	0,045652 36	0,051525 757	0,052254 427	0,064990 923	0,266272 754
560	0,065347 217	0,045415 193	0,051441 561	0,052508 708	0,065304 585	0,269653 916
559	0,065305 755	0,045405 049	0,051213 387	0,052360 129	0,065920 316	0,272789 925
558	0,065201 215	0,045382 377	0,051456 831	0,052263 621	0,066235 729	0,275873 184
557	0,065199 651	0,045388 121	0,051135 89	0,052269 343	0,066451 997	0,279062 569
556	0,065069 884	0,045257 501	0,051033 136	0,052543 908	0,066745 155	0,282033 771
555	0,065078 184	0,045182 638	0,050933 607	0,052392 632	0,067268 625	0,284433 574
554	0,064959 027	0,045112 014	0,051122 643	0,052325 815	0,067404 471	0,287066 937
553	0,064968 318	0,045235 321	0,051038 116	0,052345 496	0,067672 715	0,289080 65
552	0,064839 937	0,044947 08	0,050711 751	0,052192 39	0,067549 847	0,290650 338
551	0,064674 37	0,044954 199	0,050700 378	0,052119 035	0,067774 46	0,292133 57
550	0,064859 711	0,044676 814	0,050514 989	0,052038 286	0,067983 381	0,293173 403
549	0,064590 678	0,044788 148	0,050752 919	0,051854 163	0,067869 417	0,293832 69

548	0,064505 89	0,044755 865	0,050761 182	0,052152 254	0,067714 855	0,294185 46
547	0,064354 025	0,044333 667	0,050399 095	0,051792 942	0,067665 569	0,294225 872
546	0,064313 047	0,044339 541	0,050291 05	0,051689 826	0,067628 279	0,293660 7
545	0,064165 145	0,044364 4	0,050268 613	0,051537 503	0,067331 649	0,292909 741
544	0,064217 724	0,044331 975	0,050015 759	0,051466 886	0,066972 032	0,291925 341
543	0,063976 139	0,044058 625	0,050064 266	0,051598 836	0,066891 164	0,290593 118
542	0,064157 911	0,044468 455	0,050166 238	0,051530 655	0,066537 313	0,288965 881
541	0,063797 466	0,044296 913	0,050526 854	0,051283 672	0,065879 159	0,287025 452
540	0,063868 321	0,044115 156	0,050029 177	0,050837 36	0,065601 759	0,284753 442
539	0,063742 757	0,044303 965	0,050071 936	0,050890 036	0,065468 617	0,282830 924
538	0,063570 775	0,044013 247	0,049840 298	0,050530 866	0,064716 22	0,280282 438
537	0,063628 852	0,043704 629	0,049748 562	0,050247 166	0,064451 3	0,277631 015
536	0,063634 634	0,043715 734	0,049930 431	0,050354 85	0,063972 719	0,274846 226
535	0,063540 451	0,043583 985	0,049710 102	0,050042 536	0,063490 175	0,271848 738
534	0,063469 201	0,043777 09	0,049736 049	0,049936 529	0,063164 651	0,268989 056
533	0,063517 019	0,043760 713	0,050018 75	0,049879 931	0,062627 226	0,266099 602
532	0,063407 25	0,043554 135	0,049860 768	0,049877 375	0,062055 86	0,263143 152
531	0,063469 41	0,043712 158	0,049722 206	0,049433 116	0,061521 027	0,260004 193
530	0,063427 798	0,043638 762	0,049959 354	0,049689 088	0,061160 591	0,256976 217
529	0,063540 928	0,043541 659	0,049585 864	0,049584 471	0,060749 833	0,254078 418
528	0,063404 314	0,043490 525	0,049723 133	0,049246 963	0,060409 311	0,251282 93
527	0,063584 618	0,043365 795	0,049624 659	0,049349 643	0,060019 18	0,248244 971

526	0,063432 023	0,043810 789	0,049936 645	0,049048 949	0,059817 679	0,245475 814
525	0,063519 955	0,043606 222	0,049824 737	0,049052 455	0,059094 787	0,242522 91
524	0,063417 822	0,043719 571	0,050054 796	0,049043 704	0,058787 506	0,239891 917
523	0,063637 607	0,043369 342	0,049991 068	0,049049 381	0,058575 44	0,237065 643
522	0,063483 7	0,043490 183	0,050042 536	0,048969 198	0,058101 036	0,234646 633
521	0,063432 738	0,043460 112	0,050000 131	0,048597 455	0,057793 04	0,232015 923
520	0,063595 645	0,043624 997	0,050101 768	0,049018 577	0,057418 309	0,229592 294
519	0,063571 341	0,043681 841	0,050003 789	0,048474 897	0,057004 523	0,227086 067
518	0,063711 755	0,043626 744	0,050153 628	0,048291 869	0,057041 507	0,224618 331
517	0,063801 758	0,043620 132	0,050146 975	0,048553 512	0,056540 117	0,222374 961
516	0,063826 039	0,043730 337	0,050424 736	0,048463 609	0,056189 295	0,220070 779
515	0,063684 389	0,043847 9	0,050453 492	0,048430 789	0,055863 783	0,217937 425
514	0,063718 17	0,044049 688	0,050212 324	0,048429 661	0,055786 923	0,215964 69
513	0,063767 94	0,043945 473	0,050509 319	0,048511 945	0,055759 285	0,213608 98
512	0,064001 963	0,043826 051	0,050455 205	0,048250 56	0,055329 345	0,211496 07
511	0,063959 703	0,043700 676	0,050332 613	0,048342 299	0,055064 268	0,209517 032
510	0,063973 859	0,043868 832	0,050370 373	0,048106 525	0,054499 559	0,207445 458
509	0,063687 898	0,043891 028	0,050515 831	0,048229 877	0,054540 265	0,205384 851
508	0,063937 15	0,043873 072	0,050651 304	0,048457 328	0,054304 503	0,203651 756
507	0,063992 605	0,043875 106	0,050668 787	0,048029 318	0,054150 146	0,201542 363
506	0,064204 969	0,043973 371	0,050562 799	0,048005 465	0,053670 503	0,199780 39
505	0,064033 344	0,043823 79	0,050535 288	0,047892 783	0,053563 956	0,197720 185

504	0,064204 603	0,043904 744	0,050853 454	0,048114 736	0,053481 765	0,196173 281
503	0,064090 222	0,043851 163	0,050786 614	0,048017 811	0,053287 398	0,194210 321
502	0,064132 318	0,043969 017	0,050770 26	0,047942 847	0,053117 666	0,192419 32
501	0,064275 317	0,044205 423	0,051074 568	0,047959 674	0,053081 334	0,190456 152
500	0,064218 499	0,044046 737	0,050965 86	0,048005 003	0,052603 718	0,188850 239
499	0,064218 923	0,044123 352	0,050926 391	0,048210 032	0,052428 115	0,186919 868
498	0,064218 983	0,043979 846	0,050809 368	0,048066 646	0,052341 525	0,185120 001
497	0,064290 144	0,044025 738	0,050944 202	0,047922 701	0,052298 542	0,183370 486
496	0,064147 651	0,044165 071	0,050939 169	0,047577 642	0,052130 625	0,181498 587
495	0,064276 636	0,043944 787	0,051210 765	0,047601 875	0,052121 315	0,179839 656
494	0,064276 844	0,043930 866	0,051121 186	0,047636 021	0,051673 703	0,177835 643
493	0,064205 177	0,043955 754	0,050905 257	0,047936 663	0,051436 346	0,175861 09
492	0,064190 321	0,044034 272	0,050854 91	0,047509 369	0,051315 136	0,174058 929
491	0,064332 619	0,043948 624	0,051255 245	0,047591 884	0,051104 676	0,172005 102
490	0,064061 269	0,044017 456	0,051352 631	0,047441 684	0,050940 476	0,170062 617
489	0,063973 352	0,043897 614	0,051061 086	0,047239 181	0,050910 73	0,167641 357
488	0,063852 191	0,043628 115	0,051125 001	0,047335 9	0,050468 318	0,165658 414
487	0,064034 991	0,043475 047	0,050933 462	0,047251 59	0,050061 71	0,163354 62
486	0,063929 051	0,043744 076	0,050623 845	0,046881 977	0,049936 585	0,161111 563
485	0,063641 891	0,043590 08	0,050997 619	0,046863 176	0,049626 809	0,158492 699
484	0,063584 261	0,043368 798	0,050917 57	0,046653 129	0,049246 702	0,156140 074
483	0,063798 971	0,043269 381	0,050833 113	0,046647 567	0,048772 413	0,153699 264

482	0,063515 402	0,043461 628	0,050709 456	0,046626 616	0,048707 02	0,151088 819
481	0,063358 933	0,043229 658	0,050510 861	0,046263 263	0,048452 206	0,148688 436
480	0,063385 203	0,043019 79	0,050311 018	0,046026 282	0,048181 109	0,145469 204
479	0,062966 593	0,043074 813	0,050674 312	0,046213 765	0,047894 72	0,142760 5
478	0,062885 053	0,042465 75	0,050374 851	0,045674 991	0,047569 67	0,140259 773
477	0,063081 339	0,042823 624	0,050297 301	0,045844 603	0,047134 139	0,137517 75
476	0,062895 887	0,042911 652	0,050708 26	0,045953 3	0,046818 107	0,134959 862
475	0,062927 693	0,042830 594	0,050519 932	0,045629 27	0,046651 863	0,132469 758
474	0,063121 356	0,042922 97	0,050724 145	0,045905 337	0,046441 171	0,129656 464
473	0,063113 071	0,043134 19	0,050859 071	0,045832 377	0,046196 923	0,127182 826
472	0,063158 81	0,043323 062	0,050801 046	0,045773 178	0,045925 967	0,124884 412
471	0,063203 447	0,042645 052	0,050939 284	0,045884 419	0,046349 227	0,122213 028
470	0,063422 166	0,042834 394	0,050891 578	0,045836 173	0,046159 927	0,120167 747
469	0,063412 398	0,043048 374	0,051014 416	0,045698 833	0,045856 569	0,117676 891
468	0,063393 526	0,043006 301	0,050978 553	0,045728 628	0,045436 148	0,115279 354
467	0,063531 637	0,043027 822	0,051398 899	0,045695 264	0,045066 092	0,113192 99
466	0,063425 943	0,043189 943	0,051063 184	0,045694 72	0,045089 297	0,110946 924
465	0,063624 837	0,043285 709	0,051374 745	0,045845 754	0,045088 06	0,108961 85
464	0,063634 187	0,043345 056	0,051198 62	0,045757 759	0,044780 944	0,106793 374
463	0,063692 182	0,043157 775	0,051568 605	0,045626 54	0,044757 642	0,104751 766
462	0,063811 623	0,043409 817	0,051516 898	0,045500 789	0,044724 416	0,102672 294
461	0,063743 591	0,043537 71	0,051683 646	0,045639 623	0,044512 391	0,100694 865

460	0,064071 804	0,043663 636	0,051733 945	0,045586 057	0,044282 839	0,098905 928
459	0,063895 464	0,043474 16	0,051789 615	0,045598 19	0,044103 839	0,096992 977
458	0,064133 458	0,043419 916	0,052018 762	0,046010 509	0,044094 384	0,095041 052
457	0,064003 587	0,043713 16	0,052161 533	0,046007 287	0,043849 129	0,093003 958
456	0,064311 244	0,043769 013	0,052286 103	0,045643 531	0,043800 138	0,091297 813
455	0,064383 715	0,043575 257	0,052425 519	0,045752 7	0,043508 466	0,089575 76
454	0,064419 679	0,044146 162	0,052344 825	0,046031 892	0,043360 073	0,087768 324
453	0,064482 138	0,043662 95	0,052688 111	0,045940 958	0,043444 175	0,086370 55
452	0,064390 652	0,044018 231	0,052727 77	0,045988 839	0,043279 19	0,084426 694
451	0,064570 226	0,043947 365	0,052866 098	0,046169 139	0,042985 123	0,082894 69
450	0,064753 056	0,044080 6	0,052687 82	0,046023 317	0,042962 518	0,081544 124
449	0,064727 247	0,043970 391	0,052725 49	0,045853 522	0,042960 662	0,079866 149
448	0,064940 572	0,044288 743	0,052890 159	0,045997 761	0,042983 636	0,078507 52
447	0,064674 37	0,044224 281	0,053136 27	0,046124 116	0,042746 183	0,076972 544
446	0,064823 195	0,044334 613	0,053471 047	0,045930 196	0,042630 315	0,075452 894
445	0,064988 129	0,044315 375	0,053561 322	0,046410 721	0,042450 51	0,073938 996
444	0,065209 039	0,044574 171	0,053627 096	0,046199 37	0,042381 153	0,072676 718
443	0,065459 073	0,044610 888	0,053816 281	0,046373 103	0,042621 434	0,071401 261
442	0,065310 963	0,044758 391	0,053855 341	0,046526 451	0,042235 453	0,070214 398
441	0,065453 231	0,044758 819	0,054160 938	0,046534 546	0,042507 03	0,068888 649
440	0,065498 985	0,044813 29	0,054073 531	0,046748 366	0,042058 49	0,067759 119
439	0,065713 108	0,045149 922	0,054532 368	0,046683 826	0,042417 254	0,066651 016

438	0,065885 246	0,045491 733	0,054772 425	0,046827 998	0,042188 097	0,065615 542
437	0,066029 005	0,045215 301	0,054812 919	0,046914 708	0,042416 114	0,064605 124
436	0,065993 413	0,045235 697	0,054715 868	0,046924 222	0,042220 503	0,063325 331
435	0,066016 406	0,045005 765	0,054906 264	0,046756 122	0,042000 744	0,062228 076
434	0,066040 97	0,045346 454	0,054929 938	0,046997 137	0,041974 768	0,061555 777
433	0,066284 85	0,045330 48	0,055051 543	0,046982 802	0,041684 721	0,060503 181
432	0,066194 661	0,045523 785	0,055030 037	0,046951 19	0,041833 967	0,059518 587
431	0,066352 397	0,045644 164	0,055379 51	0,047080 878	0,041655 999	0,058574 017
430	0,066205 367	0,045710 538	0,055682 708	0,046994 541	0,041718 885	0,057775 27
429	0,066370 852	0,045757 703	0,055642 661	0,047269 255	0,041858 908	0,057240 691
428	0,066848 435	0,045709 327	0,055944 748	0,047228 53	0,041765 139	0,056432 452
427	0,066430 695	0,046058 171	0,055875 998	0,047812 641	0,041874 245	0,055793 282
426	0,066869 482	0,045880 508	0,055836 7	0,047094 122	0,041795 548	0,055144 526
425	0,066888 534	0,045858 987	0,055949 517	0,047450 893	0,041626 368	0,054470 886
424	0,066822 223	0,046078 03	0,055947 308	0,047164 235	0,041825 701	0,053950 53
423	0,067017 645	0,046075 843	0,056354 225	0,047520 66	0,041889 466	0,053250 175
422	0,066899 553	0,046063 352	0,056502 35	0,047773 313	0,041884 363	0,052682 471
421	0,067266 576	0,046318 87	0,056389 034	0,047537 237	0,041916 437	0,052609 999
420	0,067122 042	0,046319 101	0,056903 142	0,048044 123	0,041883 707	0,051493 552
419	0,067238 465	0,046654 571	0,057020 493	0,047997 285	0,042092 2	0,051022 191
418	0,067719 273	0,046574 485	0,057231 534	0,047618 4	0,041799 538	0,050564 136
417	0,067654 289	0,046566 24	0,057416 89	0,048184 898	0,041792 125	0,050241 15

416	0,067664 482	0,047027 655	0,057524 979	0,048405 062	0,041713 644	0,050015 815
415	0,067796 186	0,046788 294	0,057867 505	0,048287 388	0,041690 759	0,049713 526
414	0,067993 186	0,046976 198	0,058008 455	0,048465 867	0,041745 503	0,049159 031
413	0,067875 318	0,046831 63	0,057915 006	0,048533 857	0,041618 876	0,048839 349
412	0,068117 812	0,047023 125	0,058093 756	0,048664 6	0,041605 115	0,048522 219
411	0,068402 462	0,047173 064	0,058444 876	0,048706 789	0,041949 563	0,048535 999
410	0,068316 534	0,047351 837	0,058633 89	0,048660 371	0,042029 116	0,048228 256
409	0,068200 484	0,047627 121	0,058451 068	0,048677 627	0,041773 83	0,047881 164
408	0,068313 293	0,047932 211	0,059121 717	0,049349 062	0,041945 286	0,047902 584
407	0,068470 702	0,048033 021	0,058889 624	0,049690 682	0,042057 008	0,047649 018
406	0,068663 858	0,047735 401	0,059214 715	0,049469 404	0,042079 881	0,047476 131
405	0,068546 116	0,047629 204	0,059077 349	0,049021 591	0,041945 431	0,047877 032
404	0,068826 072	0,047613 777	0,059463 043	0,049312 811	0,042782 944	0,047847 003
403	0,068869 993	0,047902 7	0,059482 221	0,049315 568	0,042362 06	0,047271 937
402	0,069095 105	0,048400 633	0,059808 884	0,049773 064	0,042364 884	0,047382 783
401	0,069020 264	0,048279 606	0,059803 952	0,049568 802	0,042264 812	0,047066 081
400	0,069313 437	0,048308 883	0,060300 265	0,050060 343	0,042419 825	0,047463 916
399	0,069413 498	0,048286 896	0,060521 241	0,049879 119	0,042748 98	0,047507 811
398	0,069597 811	0,048585 24	0,060427 044	0,050195 791	0,042598 106	0,047307 67
397	0,069573 775	0,048763 32	0,060684 845	0,050431 047	0,042851 422	0,047526 725
396	0,069880 269	0,048879 53	0,060828 082	0,050508 562	0,042803 571	0,047378 253
395	0,069984 63	0,049077 958	0,061263 982	0,050661 426	0,042958 491	0,047569 99

394	0,070104 107	0,049518 753	0,061641 779	0,050895 479	0,043224 856	0,048037 387
393	0,070603 266	0,049073 465	0,061119 348	0,050467 186	0,043167 982	0,047890 328
392	0,070078 708	0,049127 899	0,061221 953	0,050956 372	0,043359 444	0,048064 191
391	0,070240 296	0,049366 087	0,061496 872	0,050829 388	0,043721 262	0,048667 695
390	0,070470 646	0,049518 753	0,062028 117	0,051085 167	0,043308 53	0,048201 155
389	0,070643 708	0,049628 403	0,061860 543	0,051433 228	0,043258 883	0,048331 853
388	0,070526 123	0,049833 592	0,062577 985	0,051453 277	0,043226 026	0,048549 514
387	0,070338 868	0,050036 117	0,062529 698	0,051290 054	0,043613 721	0,048571 661
386	0,070945 233	0,049947 388	0,062634 55	0,052104 793	0,043659 773	0,048598 439
385	0,070782 714	0,050008 554	0,062876 56	0,051819 976	0,044112 578	0,049075 931
384	0,071058 877	0,050159 439	0,063131 265	0,051834 561	0,044160 746	0,049343 351
383	0,071090 46	0,050540 697	0,063606 642	0,052330 691	0,043975 148	0,049256 82
382	0,071318 246	0,050778 698	0,063659 601	0,052301 668	0,044102 661	0,049860 362
381	0,071220 092	0,051012 669	0,063762 389	0,052482 445	0,044251 081	0,049285 583
380	0,071742 795	0,050920 654	0,064098 142	0,053078 059	0,044758 305	0,050273 146
379	0,072101 615	0,051949 438	0,065109 394	0,053411 122	0,044739 049	0,050342 787
378	0,071559 34	0,051300 541	0,064354 233	0,052911 125	0,044655 297	0,051127 27
377	0,071620 084	0,051196 668	0,064613 655	0,053004 671	0,045613 598	0,050508 302
376	0,072193 675	0,051461 551	0,064937 204	0,053199 291	0,044608 679	0,050989 352
375	0,072058 678	0,051775 645	0,064551 845	0,053376 667	0,044884 413	0,051232 61
374	0,072302 781	0,051872 51	0,065564 156	0,053593 975	0,044966 344	0,051387 392
373	0,072521 232	0,051713 124	0,065490 074	0,053717 96	0,045067 813	0,051151 499

372	0,072581 254	0,051884 383	0,065637 432	0,053749 859	0,045227 278	0,051671 021
371	0,072318 159	0,052166 469	0,066329 36	0,053834 889	0,045554 489	0,051948 532
370	0,072532 766	0,051954 515	0,066885 933	0,054040 343	0,045357 373	0,051803 73
369	0,073336 527	0,053526 416	0,065981 09	0,055540 834	0,045388 065	0,052006 654
368	0,078391 172	0,057852 451	0,071852 095	0,059776 623	0,051201 154	0,057211 395
367	0,072689 913	0,052413 017	0,066782 072	0,054403 838	0,045538 448	0,052376 803
366	0,073212 057	0,052439 652	0,066970 043	0,054762 676	0,046165 716	0,052559 1
365	0,072481 073	0,052412 782	0,066688 016	0,054545 019	0,045628 466	0,051993 728
364	0,072917 931	0,053975 619	0,068324 104	0,056340 311	0,045255 546	0,053861 64
363	0,072106 168	0,052345 846	0,066669 665	0,054407 712	0,045220 759	0,051655 013
362	0,073821 038	0,052225 698	0,067170 389	0,054504 812	0,046934 117	0,052281 577
361	0,071833 007	0,052099 276	0,067002 542	0,053608 969	0,045029 651	0,052130 915
360	0,071561 664	0,051342 055	0,066592 559	0,053608	0,044826 146	0,051355 865
359	0,071104 944	0,051385 235	0,067404 196	0,053226 385	0,044247 955	0,051214 758
358	0,071775 317	0,053443 354	0,066425 234	0,055187 088	0,044037 942	0,053059 045
357	0,071990 661	0,051041 26	0,065750 688	0,052945 688	0,045372 318	0,050727 345
356	0,070705 362	0,051265 236	0,066451 967	0,053360 626	0,043480 914	0,050956 197
355	0,070392 802	0,050166 909	0,066288 434	0,052766 643	0,043386 59	0,050840 911
354	0,070371 769	0,052887 354	0,068051 8	0,054233 167	0,043289 542	0,053021 636
353	0,071776 815	0,050444 741	0,065291 286	0,052015 379	0,043437 909	0,049726 442
352	0,069401 957	0,049381 692	0,065121 934	0,051837 157	0,042231 66	0,049943 991
351	0,069051 951	0,049205 359	0,067371 607	0,052192 245	0,042089 008	0,049855 571

350	0,068719 439	0,051981 006	0,064654 961	0,054048 024	0,042912 252	0,052495 532
349	0,070978 396	0,049317 569	0,064882 018	0,051367 052	0,045089 439	0,048644 938
348	0,075739 585	0,063584 201	0,079848 573	0,065725 781	0,056167 819	0,063851 2
347	0,076897 576	0,064355 791	0,080750 011	0,066472 836	0,057070 054	0,064446 919
346	0,077384 278	0,064419 381	0,080612 89	0,066087 894	0,057383 12	0,065132 342
345	0,077289 134	0,065421 633	0,081251 696	0,066495 255	0,057679 888	0,065450 557
344	0,077720 575	0,065170 512	0,081596 442	0,067340 173	0,057017 658	0,065942 459
343	0,077334 851	0,065310 24	0,082246 579	0,068081 774	0,058078 546	0,065966 651
342	0,078696 258	0,065903 835	0,082133 256	0,068303 265	0,057816 64	0,066202 41
341	0,078376 316	0,066388 018	0,082711 354	0,068041 66	0,058842 666	0,067026 734
340	0,078883 335	0,066482 432	0,083247 013	0,068554 267	0,058719 225	0,067220 397
339	0,078654 587	0,066799 343	0,083811 931	0,069068 156	0,058976 788	0,068024 248
338	0,079702 593	0,067072 496	0,083793 536	0,069070 734	0,059599 94	0,068770 416
337	0,078689 992	0,066749 081	0,084173 389	0,069111 161	0,059142 273	0,069848 53
336	0,079422 712	0,067180 842	0,084783 345	0,069759 093	0,060182 087	0,069865 1
335	0,079549 327	0,067390 442	0,085249 014	0,069841 69	0,059775 762	0,071181 238
334	0,080479 056	0,067850 411	0,085751 042	0,070526 123	0,060820 758	0,072127 804
333	0,080668 151	0,068298 779	0,086136 118	0,070678 651	0,060849 555	0,072831 593
332	0,081322 551	0,068820 216	0,086771 347	0,070928 164	0,061109 602	0,074035 279
331	0,081290 774	0,069043 42	0,087389 715	0,071863 241	0,061640 348	0,075095 445
330	0,082261 696	0,069219 492	0,087740 354	0,071704 537	0,061737 169	0,075715 892
329	0,082638 584	0,069487 557	0,087884 493	0,072248 787	0,062043 138	0,076688 305

328	0,082589 552	0,069456 659	0,088637 769	0,073310 48	0,062289 92	0,077907 83
327	0,083600 283	0,070748 53	0,089009 65	0,073430 873	0,062875 062	0,078831 159
326	0,083691 731	0,070955 746	0,090208 553	0,074230 686	0,063593 432	0,080122 493
325	0,084271 781	0,071109 489	0,090512 112	0,074568 361	0,063765 869	0,080795 124
324	0,084397 838	0,072047 435	0,090980 552	0,074767 232	0,064210 847	0,081569 083
323	0,085407 302	0,072586 276	0,091315 828	0,075803 265	0,064605 43	0,083305 62
322	0,086010 762	0,073294 669	0,092505 015	0,076410 487	0,064976 282	0,084916 405
321	0,086833 216	0,073393 568	0,093288 556	0,077381 529	0,066019 297	0,086685 121
320	0,087459 52	0,073878 415	0,094212 957	0,077365 004	0,066582 784	0,087348 536
319	0,087620 296	0,074582 808	0,094505 75	0,078730 762	0,066946 879	0,089431 375
318	0,088732 257	0,075077 288	0,096012 399	0,078451 172	0,067884 825	0,091065 466
317	0,088822 193	0,076187 082	0,096602 947	0,080175 884	0,068156 511	0,093662 232
316	0,089744 829	0,076179 087	0,096905 217	0,080770 306	0,068881 489	0,095853 366
315	0,090527 035	0,076811 06	0,097166 583	0,080747 053	0,069663 51	0,097750 85
314	0,090780 571	0,077924 214	0,097842 738	0,081282 69	0,070427 082	0,100593 105
313	0,091248 05	0,078530 163	0,098462 537	0,081855 595	0,070890 248	0,102915 429
312	0,091685 571	0,078680 404	0,099334 024	0,082359 061	0,071457 013	0,105728 328
311	0,092337 526	0,079138 301	0,099729 449	0,083073 37	0,071938 537	0,109311 737
310	0,092510 171	0,079047 672	0,100985 728	0,083760 068	0,072364 33	0,112107 15
309	0,093727 179	0,079755 589	0,101416 305	0,084276 497	0,073042 929	0,116053 715
308	0,093159 385	0,079319 447	0,101259 686	0,084291 302	0,073084 466	0,119789 839
307	0,095102 824	0,080902 547	0,102779 694	0,085332 125	0,074497 893	0,124091 089

306	0,094847 336	0,081393 518	0,103719 153	0,086486 407	0,075476 207	0,127962 783
305	0,095627 084	0,081758 305	0,104093 06	0,086830 653	0,075999 796	0,132132 933
304	0,095846 295	0,082281 247	0,104915 053	0,087364 867	0,076627 433	0,136916 652
303	0,096522 309	0,082211 45	0,105461 337	0,087839 618	0,077003 017	0,142086 014
302	0,096817 665	0,082552 418	0,106125 951	0,088365 301	0,077697 605	0,146749 079
301	0,097389 258	0,083260 499	0,107078 284	0,089140 296	0,078388 102	0,151765 332
300	0,098206 855	0,083176 315	0,107229 583	0,089208 193	0,078602 56	0,156789 228
299	0,098168 075	0,083527 483	0,107876 375	0,089896 739	0,079897 448	0,162421 599
298	0,098824 248	0,084336 065	0,108754 605	0,090549 581	0,080391 578	0,166870 907
297	0,098903 261	0,084558 703	0,108865 947	0,091306 411	0,080662 943	0,172150 612
296	0,099338 055	0,084702 015	0,109848 917	0,091178 909	0,081377 283	0,176875 8
295	0,099398 613	0,085187 189	0,110862 076	0,092205 375	0,081986 479	0,181769 237
294	0,100256 302	0,085726 067	0,110655 122	0,092660 04	0,082427 219	0,186874 002
293	0,100455 314	0,085817 337	0,111892 41	0,093381 658	0,082765 758	0,190680 325
292	0,100938 76	0,085771 255	0,112304 807	0,093363 3	0,082471 944	0,195484 415
291	0,101827 435	0,086167 783	0,113267 064	0,093993 157	0,082917 184	0,200739 577
290	0,102351 859	0,087603 509	0,114715 867	0,094874 74	0,084130 22	0,205632 702
289	0,102701 217	0,087699 577	0,116033 666	0,095871 411	0,084449 932	0,210880 026
288	0,103458 285	0,087884 776	0,116951 235	0,096212 909	0,084809 087	0,216417 193
287	0,104182 981	0,088967 867	0,117796 384	0,096907 482	0,084970 616	0,222689 629
286	0,104778 424	0,088778 019	0,118668 966	0,097069 658	0,085472 979	0,229304 06
285	0,105441 041	0,089580 916	0,119780 667	0,098092 66	0,085850 962	0,236108 333

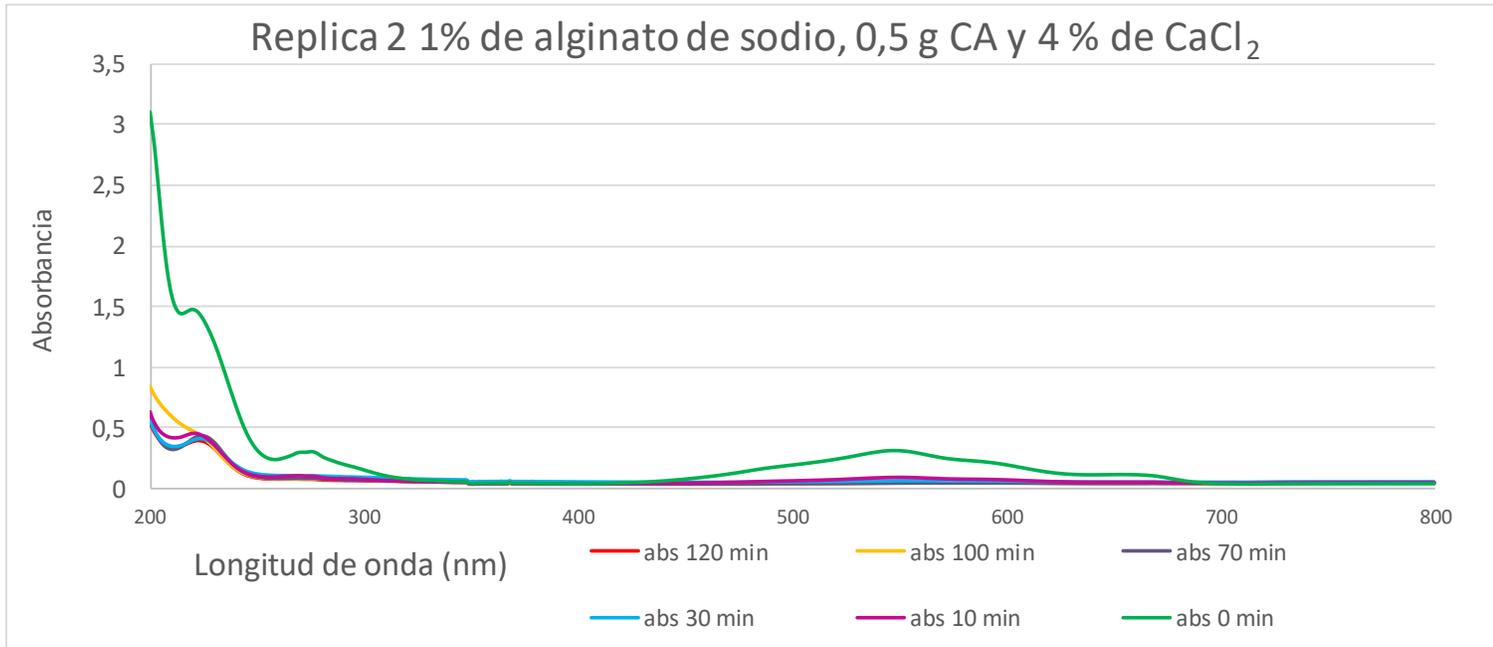
284	0,106096 402	0,089693 941	0,120311 663	0,098464 75	0,086721 942	0,242213 443
283	0,106686 734	0,090214 007	0,121173 65	0,099039 942	0,087552 868	0,249154 553
282	0,107808 419	0,091075 107	0,121783 614	0,100483 343	0,088689 454	0,256510 556
281	0,108163 551	0,091742 516	0,122374 363	0,101780 221	0,090006 121	0,265348 464
280	0,109562 151	0,092144 176	0,123769 023	0,103548 959	0,092599 869	0,275803 864
279	0,110257 939	0,092752 717	0,123949 878	0,105287 09	0,095117 807	0,287569 97
278	0,111265 399	0,093744 069	0,124990 337	0,107077 755	0,097113 162	0,299175 054
277	0,112132 959	0,094954 267	0,125709 057	0,108485 512	0,099089 563	0,308047 801
276	0,112571 649	0,095156 029	0,125898 093	0,109480 076	0,100265 302	0,313891 023
275	0,113227 055	0,095425 755	0,126673 177	0,110826 053	0,100928 016	0,314120 501
274	0,113771 282	0,096034 877	0,127390 876	0,111132 607	0,101306 163	0,312460 125
273	0,114240 289	0,096006 878	0,127952 948	0,111078 151	0,101607 837	0,310390 383
272	0,114272 215	0,096455 589	0,128535 032	0,112001 211	0,102310 777	0,310183 108
271	0,114839 71	0,096523 799	0,128553 51	0,112942 115	0,103457 63	0,311105 371
270	0,115290 694	0,097205 691	0,129569 382	0,113470 361	0,103478 387	0,310450 286
269	0,116169 244	0,097459 555	0,130012 602	0,114346 914	0,104451 001	0,307681 263
268	0,116786 957	0,098873 615	0,131506 369	0,114876 531	0,104542 337	0,301614 523
267	0,117008 947	0,098811 768	0,132551 596	0,115328 468	0,103969 388	0,293233 126
266	0,117571 309	0,099074 803	0,133239 642	0,115195 781	0,103587 501	0,284822 613
265	0,117808 916	0,099410 266	0,133903 906	0,115677 208	0,103118 859	0,278199 434
264	0,118353 918	0,099307 276	0,134356 588	0,115292 281	0,102242 731	0,272487 64
263	0,118508 287	0,100174 494	0,135310 695	0,115309 499	0,102272 116	0,267792 106

262	0,119458 78	0,100176 446	0,135909 781	0,115322 97	0,101415 187	0,262624 83
261	0,119300 425	0,101236 127	0,137011 29	0,114748 538	0,100905 351	0,257661 104
260	0,119207 569	0,100944 571	0,137311 369	0,115142 025	0,099868 864	0,253986 09
259	0,119788 237	0,101576 179	0,138439 879	0,115639 642	0,099870 913	0,251008 034
258	0,119990 543	0,102106 646	0,139334 336	0,115714 677	0,099716 03	0,250830 025
257	0,121011 183	0,102661 341	0,140000 701	0,116857 924	0,099647 224	0,252959 907
256	0,121761 613	0,103547 446	0,141396 627	0,117332 175	0,099962 503	0,257098 913
255	0,122671 254	0,105217 427	0,143123 463	0,119085 468	0,100566 67	0,263099 641
254	0,123903 327	0,106530 13	0,144687 37	0,120153 032	0,101484 969	0,270699 501
253	0,124974 184	0,108123 876	0,145995 87	0,122032 717	0,102518 305	0,281342 387
252	0,126724 988	0,109980 844	0,148189 515	0,124490 932	0,103862 71	0,293750 137
251	0,128948 152	0,111868 598	0,150628 284	0,126771 778	0,105930 828	0,310640 603
250	0,131122 425	0,115588 427	0,154009 596	0,130578 294	0,108243 823	0,329355 389
249	0,134155 616	0,118299 261	0,157177 895	0,134439 901	0,111049 466	0,351570 696
248	0,138100 49	0,122292 779	0,161149 561	0,139519 751	0,114387 84	0,376944 78
247	0,141732 32	0,127010 539	0,165901 139	0,145672 217	0,118730 076	0,405782 61
246	0,146888 36	0,132715 449	0,171871 916	0,152540 132	0,123374 596	0,437739 968
245	0,152317 122	0,138922 229	0,178226 367	0,161173 91	0,129473 88	0,474267 542
244	0,159861 907	0,146408 975	0,185972 437	0,170253 232	0,136063 606	0,514250 219
243	0,167827 8	0,155126 527	0,194935 739	0,181487 054	0,144509 509	0,557396 948
242	0,176993 206	0,164684 162	0,205593 005	0,194837 406	0,153140 634	0,603856 623
241	0,187809 08	0,176387 221	0,216479 778	0,209991 157	0,164242 551	0,652980 804

240	0,199283 317	0,188726 5	0,230569 944	0,226129 86	0,175443 202	0,704548 538
239	0,212438 539	0,202564 567	0,245185 316	0,244469 881	0,188761 205	0,757146 955
238	0,226949 289	0,217094 615	0,262331 754	0,264701 337	0,202901 661	0,810864 985
237	0,242540 106	0,233868 808	0,281567 127	0,286624 372	0,218942 165	0,865584 791
236	0,259871 125	0,251023 531	0,302777 827	0,309842 318	0,235857 844	0,920889 676
235	0,278370 172	0,270316 333	0,327186 614	0,335361 302	0,253630 996	0,976223 052
234	0,298734 665	0,289598 733	0,353668 869	0,361240 476	0,272889 584	1,030834 675
233	0,320648 73	0,308724 195	0,381249 726	0,387663 275	0,292310 178	1,084285 378
232	0,342590 034	0,328360 885	0,408704 281	0,415250 659	0,312742 651	1,136526 823
231	0,364874 691	0,347221 196	0,434767 574	0,442138 612	0,332765 43	1,186792 493
230	0,386329 532	0,364909 202	0,458038 926	0,468515 515	0,352827 102	1,234315 395
229	0,408262 461	0,381544 113	0,480348 676	0,492668 688	0,372754 842	1,277812 243
228	0,428752 72	0,395811 975	0,499522 567	0,514394 522	0,391769 409	1,318860 292
227	0,446021 557	0,408410 847	0,515650 69	0,533210 456	0,409846 455	1,357540 011
226	0,461270 183	0,418269 694	0,528315 783	0,547265 053	0,427478 284	1,392608 404
225	0,473413 527	0,425595 611	0,536820 054	0,557039 499	0,443089 515	1,425168 753
224	0,484493 643	0,431171 238	0,541119 456	0,564696 908	0,458230 883	1,453785 181
223	0,493259 311	0,433968 842	0,541785 419	0,567612 171	0,472785 711	1,478470 087
222	0,501230 24	0,434112 579	0,538918 912	0,568219 9	0,485481 948	1,496027 946
221	0,506655 932	0,431928 903	0,533509 612	0,566150 248	0,496351 421	1,508204 341
220	0,511522 174	0,428674 221	0,525598 109	0,560751 736	0,507253 349	1,511846 423
219	0,515285 254	0,424065 501	0,515547 097	0,553874 552	0,516041 577	1,508751 869

218	0,518523 395	0,418353 885	0,504319 787	0,544654 31	0,523572 624	1,500281 096
217	0,521888 733	0,413205 117	0,492842 019	0,535096 228	0,531027 079	1,489678 741
216	0,526133 776	0,407806 069	0,482403 696	0,525824 785	0,537983 894	1,478100 061
215	0,531012 535	0,404014 438	0,472214 133	0,518544 614	0,546403 468	1,472037 315
214	0,537865 281	0,401702 017	0,464029 64	0,512832 284	0,555624 664	1,473936 081
213	0,546061 754	0,400878 489	0,458505 809	0,509079 814	0,565306 723	1,487204 432
212	0,555866 003	0,401501 238	0,454859 734	0,508800 089	0,577306 211	1,516274 214
211	0,566754 639	0,404717 028	0,454003 871	0,509953 857	0,589531 839	1,562067 151
210	0,579141 796	0,410085 41	0,456361 264	0,514516 89	0,602438 569	1,627831 936
209	0,593369 365	0,417960 435	0,462492 138	0,522957 921	0,617131 949	1,713483 572
208	0,609260 142	0,428191 304	0,471728 772	0,533915 46	0,632772 327	1,826021 552
207	0,626845 658	0,441964 239	0,484667 122	0,549710 87	0,649977 446	1,965862 751
206	0,647549 152	0,458433 479	0,502975 881	0,569832 504	0,668980 897	2,129937 172
205	0,669996 023	0,478670 478	0,526927 412	0,594691 396	0,689975 858	2,312833 786
204	0,696372 211	0,503258 646	0,559182 882	0,625801 861	0,715247 273	2,503176 928
203	0,727278 233	0,532967 746	0,601133 406	0,664812 148	0,744365 215	2,693979 502
202	0,765494 943	0,570098 996	0,658212 304	0,713660 598	0,779178 381	2,866697 55
201	0,810657 919	0,614976 406	0,732448 28	0,774003 923	0,821544 468	3,009249 21
200	0,868476 391	0,672981 679	0,830915 332	0,853795 052	0,877370 536	3,150573 492

REPLICA 2



Long. Onda (nm)	abs 120 min	abs 100 min	abs 70 min	abs 30 min	abs 10 min	abs 0 min
800	0,05019 3612	0,04667 0914	0,04604 0326	0,04565 4662	0,04550 9182	0,04321 9592
799	0,05106 0855	0,04745 7419	0,04666 8578	0,04653 3968	0,04612 7081	0,04416 5589
798	0,05101 9423	0,04746 0251	0,04661 5548	0,04637 0886	0,04614 2109	0,04406 5673
797	0,05097 1709	0,04729 015	0,04672 0058	0,04639 148	0,04607 5381	0,04399 6774
796	0,05085 4445	0,04723 3406	0,04652 008	0,04633 6468	0,04609 3632	0,04399 8607
795	0,05091 2041	0,04734 6987	0,04666 6387	0,04643 5699	0,04601 0192	0,04404 8283
794	0,05086 0003	0,04752 9295	0,04664 9154	0,04651 1177	0,04608 2925	0,04392 0871
793	0,05094 042	0,04755 9503	0,04661 0679	0,04622 8308	0,04627 5817	0,04398 3683
792	0,05104 7899	0,04743 9892	0,04653 4084	0,04645 2522	0,04611 9336	0,04398 5259
791	0,05099 1885	0,04724 9973	0,04665 4861	0,04642 9243	0,04610 768	0,04387 9975
790	0,05107 2296	0,04745 0952	0,04651 8728	0,04656 9873	0,04594 2973	0,04391 4456

789	0,05109 4398	0,04738 1196	0,04668 5267	0,04643 1288	0,04623 7491	0,04382 2013
788	0,05094 5133	0,04745 9498	0,04652 3511	0,04640 6459	0,04624 9326	0,04389 3605
787	0,05102 4433	0,04738 2265	0,04667 7314	0,04635 7293	0,04596 6424	0,04368 2043
786	0,05100 8973	0,04731 6562	0,04628 754	0,04637 466	0,04601 4942	0,04382 2501
785	0,05105 5525	0,04732 7388	0,04651 8728	0,04641 5504	0,04609 3691	0,04387 559
784	0,05115 0683	0,04750 5904	0,04657 0797	0,04630 9367	0,04601 6093	0,04383 5759
783	0,05105 9835	0,04754 0791	0,04638 4681	0,04633 6152	0,04599 8856	0,04388 2292
782	0,05101 5902	0,04753 9491	0,04646 4391	0,04628 1174	0,04595 4224	0,04378 0383
781	0,05099 2932	0,04749 6807	0,04660 9383	0,04639 4274	0,04604 7293	0,04384 6782
780	0,05122 795	0,04733 723	0,04638 9204	0,04627 1469	0,04590 8358	0,04377 3167
779	0,05097 3922	0,04755 5316	0,04649 9886	0,04629 4622	0,04588 9597	0,04375 0148
778	0,05098 9818	0,04762 0103	0,04647 5165	0,04639 5715	0,04598 8638	0,04399 0757
777	0,05102 7838	0,04758 7954	0,04662 7942	0,04627 5329	0,04598 9733	0,04398 907
776	0,05113 8047	0,04750 8359	0,04649 7982	0,04616 3179	0,04595 7934	0,04382 8111
775	0,05099 142	0,04754 2147	0,04642 3972	0,04640 067	0,04605 6416	0,04388 4069
774	0,05100 2104	0,04745 6611	0,04663 0621	0,04628 5838	0,04599 7012	0,04390 0851
773	0,05123 4592	0,04739 9759	0,04651 0197	0,04634 2861	0,04592 2112	0,04374 2791
772	0,05129 1306	0,04747 6102	0,04644 4569	0,04627 1212	0,04595 7789	0,04383 1378
771	0,05104 2743	0,04764 3702	0,04662 0507	0,04618 7624	0,04587 3143	0,04365 9087
770	0,05097 4797	0,04757 1752	0,04652 2558	0,04627 2796	0,04608 9977	0,04391 5544
769	0,05117 0953	0,04752 8747	0,04633 2348	0,04624 0255	0,04588 744	0,04373 3656
768	0,05094 4407	0,04759 9364	0,04658 604	0,04635 7494	0,04600 8609	0,04381 1589

767	0,05083 6839	0,04736 8262	0,04650 1555	0,04615 3564	0,04591 3279	0,04363 4042
766	0,05096 6006	0,04737 7471	0,04652 112	0,04612 3743	0,04600 1475	0,04373 274
765	0,05119 1632	0,04733 2209	0,04646 7472	0,04623 3315	0,04600 3748	0,04371 5622
764	0,05101 2494	0,04734 9729	0,04627 4636	0,04606 7525	0,04577 9161	0,04372 438
763	0,05096 1901	0,04765 7281	0,04681 9404	0,04634 4675	0,04595 5919	0,04386 9749
762	0,05106 2368	0,04754 6856	0,04640 0122	0,04618 679	0,04595 9633	0,04363 2723
761	0,05119 6408	0,04741 2552	0,04639 779	0,04620 8698	0,04592 9793	0,04355 9201
760	0,05109 1805	0,04743 1346	0,04647 0899	0,04603 529	0,04576 0695	0,04370 2997
759	0,05080 9719	0,04745 6063	0,04650 0865	0,04627 772	0,04600 7518	0,04367 2167
758	0,05102 2336	0,04748 1388	0,04658 6242	0,04617 6422	0,04580 8502	0,04366 2634
757	0,05086 9521	0,04740 946	0,04648 637	0,04611 7004	0,04584 9435	0,04372 8273
756	0,05105 9455	0,04746 715	0,04642 6911	0,04599 759	0,04582 9616	0,04357 0675
755	0,05094 694	0,04737 2997	0,04647 0787	0,04601 7446	0,04576 8663	0,04371 1469
754	0,05086 1925	0,04737 3056	0,04633 5403	0,04603 2958	0,04569 1125	0,04358 4641
753	0,05111 1054	0,04744 2086	0,04639 2489	0,04600 5271	0,04584 3825	0,04364 7867
752	0,05103 3951	0,04738 1196	0,04638 3098	0,04598 4726	0,04579 7512	0,04357 0105
751	0,05098 2453	0,04723 6439	0,04636 2706	0,04596 5675	0,04572 1926	0,04361 1258
750	0,05105 0778	0,04736 0614	0,04655 2785	0,04606 3006	0,04568 7012	0,04358 9965
749	0,05089 647	0,04745 2047	0,04640 4328	0,04621 1492	0,04565 1298	0,04360 0269
748	0,05101 8171	0,04724 4318	0,04651 6739	0,04600 5789	0,04565 8629	0,04345 1499
747	0,05076 8863	0,04737 141	0,04642 7719	0,04603 2842	0,04573 1932	0,04354 9702
746	0,05088 6285	0,04736 2894	0,04642 1062	0,04593 9606	0,04571 3756	0,04328 9512

745	0,05093 4568	0,04726 2643	0,04625 3759	0,04596 4841	0,04575 1464	0,04357 4426
744	0,05086 1865	0,04729 9445	0,04634 4735	0,04586 8136	0,04557 9646	0,04355 6396
743	0,05084 5832	0,04728 1634	0,04627 648	0,04589 1009	0,04561 3084	0,04347 0956
742	0,05073 8953	0,04720 6223	0,04623 064	0,04583 7354	0,04561 6504	0,04345 4103
741	0,05081 4431	0,04709 8853	0,04616 8536	0,04582 5586	0,04552 1427	0,04346 8095
740	0,05078 4051	0,04714 5132	0,04620 5245	0,04583 7585	0,04551 2401	0,04334 0508
739	0,05068 4959	0,04705 6299	0,04618 9323	0,04569 285	0,04551 3436	0,04338 0238
738	0,05075 8827	0,04705 9678	0,04616 3872	0,04581 0226	0,04550 6109	0,04329 5089
737	0,05041 0405	0,04692 0534	0,04625 091	0,04567 6861	0,04529 2523	0,04320 0891
736	0,05041 2264	0,04701 6289	0,04608 2981	0,04570 4093	0,04527 583	0,04335 0663
735	0,05065 0373	0,04696 4053	0,04602 5705	0,04561 4231	0,04522 5613	0,04318 8769
734	0,05054 2966	0,04675 6469	0,04583 5454	0,04557 9299	0,04522 521	0,04315 7347
733	0,05030 7907	0,04674 5081	0,04597 2466	0,04547 9316	0,04511 4484	0,04313 9622
732	0,05024 3448	0,04660 1254	0,04569 9291	0,04530 1773	0,04498 7127	0,04306 0321
731	0,05016 496	0,04655 2382	0,04564 5602	0,04535 9213	0,04507 6516	0,04297 0691
730	0,04996 2927	0,04634 1997	0,04544 1031	0,04510 9972	0,04489 6871	0,04273 5241
729	0,04990 1534	0,04626 1825	0,04536 4499	0,04488 6824	0,04473 7499	0,04255 8476
728	0,04976 3802	0,04616 2978	0,04525 4111	0,04467 3141	0,04447 918	0,04250 3089
727	0,04964 0998	0,04588 7958	0,04497 5098	0,04454 5259	0,04435 1067	0,04234 6679
726	0,04950 8918	0,04578 4108	0,04488 4901	0,04430 0929	0,04423 3568	0,04224 3529
725	0,04909 0393	0,04550 6366	0,04461 1175	0,04431 317	0,04392 3248	0,04213 139
724	0,04913 2336	0,04521 7454	0,04455 6905	0,04407 8995	0,04384 5553	0,04188 2455

723	0,04882 3882	0,04503 5653	0,04419 1353	0,04388 6848	0,04354 1804	0,04167 6
722	0,04859 3085	0,04483 4413	0,04398 3456	0,04363 2325	0,04327 2898	0,04164 822
721	0,04832 2886	0,04464 5429	0,04392 3933	0,04322 9543	0,04318 9656	0,04137 8152
720	0,04821 5531	0,04431 3628	0,04359 8294	0,04309 0507	0,04303 0966	0,04119 1831
719	0,04800 4858	0,04423 308	0,04334 5943	0,04307 0212	0,04275 7124	0,04114 0605
718	0,04878 9993	0,04491 837	0,04428 8173	0,04385 6546	0,04352 7208	0,04185 2411
717	0,04772 6821	0,04401 4879	0,04339 6	0,04295 0917	0,04274 8325	0,04118 7905
716	0,04776 0021	0,04382 2158	0,04314 1939	0,04270 6795	0,04257 8574	0,04113 8582
715	0,04753 1549	0,04369 8359	0,04305 8351	0,04264 2139	0,04238 629	0,04097 3444
714	0,04736 8929	0,04349 3044	0,04294 0144	0,04245 4734	0,04231 8739	0,04082 5859
713	0,04727 2284	0,04353 3418	0,04289 0165	0,04241 2691	0,04213 7466	0,04103 481
712	0,04714 2249	0,04347 3329	0,04269 7083	0,04232 008	0,04212 5087	0,04098 653
711	0,04701 6434	0,04345 7221	0,04265 7729	0,04228 2216	0,04202 9489	0,04103 6032
710	0,04716 3311	0,04343 1588	0,04266 9095	0,04210 5775	0,04191 8233	0,04129 3252
709	0,04696 6158	0,04322 7687	0,04241 246	0,04205 9261	0,04196 9467	0,04125 7836
708	0,04738 5644	0,04333 15	0,04254 4685	0,04210 7515	0,04193 9445	0,04140 5115
707	0,04741 1337	0,04331 7113	0,04241 0176	0,04230 2363	0,04229 2889	0,04206 7159
706	0,04759 0006	0,04353 356	0,04255 1339	0,04243 3839	0,04234 8646	0,04221 3656
705	0,04752 6553	0,04363 7935	0,04280 3399	0,04245 8043	0,04230 0507	0,04259 3282
704	0,04708 6161	0,04386 133	0,04291 5653	0,04241 7914	0,04246 3411	0,04295 9973
703	0,04703 657	0,04365 648	0,04299 9301	0,04224 9233	0,04239 4936	0,04328 7795
702	0,04707 9958	0,04369 8702	0,04286 8853	0,04238 1808	0,04261 5723	0,04362 8231

701	0,04707 9869	0,04374 047	0,04294 157	0,04225 7994	0,04262 3006	0,04414 6046
700	0,04697 0341	0,04372 2522	0,04283 8395	0,04227 6569	0,04245 7644	0,04435 7173
699	0,04725 1012	0,04393 4848	0,04271 9476	0,04216 3763	0,04265 1534	0,04490 1233
698	0,04702 6098	0,04393 3988	0,04288 0021	0,04237 6898	0,04264 3767	0,04561 3542
697	0,04716 311	0,04390 6406	0,04295 1889	0,04240 9122	0,04292 7969	0,04634 076
696	0,04728 5415	0,04425 3431	0,04296 4663	0,04246 0155	0,04291 0453	0,04708 359
695	0,04724 019	0,04417 0115	0,04296 0718	0,04237 6701	0,04292 9657	0,04811 2366
694	0,04731 5553	0,04432 0479	0,04305 5836	0,04242 8788	0,04313 942	0,04922 5971
693	0,04712 0608	0,04442 9112	0,04315 1915	0,04238 5403	0,04329 8922	0,05033 0929
692	0,04781 5818	0,04437 3773	0,04299 7584	0,04235 1585	0,04332 06	0,05144 4329
691	0,04756 3579	0,04446 0569	0,04250 2634	0,04246 0442	0,04333 9193	0,05290 3052
690	0,04782 5098	0,04425 9451	0,04257 6406	0,04239 0026	0,04367 5661	0,05426 6721
689	0,04772 0145	0,04452 7676	0,04258 3458	0,04208 7667	0,04335 8441	0,05560 4674
688	0,04777 5362	0,04455 8797	0,04259 1825	0,04197 5882	0,04369 5297	0,05723 8918
687	0,04739 771	0,04472 6338	0,04264 4307	0,04201 6115	0,04386 8519	0,05927 3344
686	0,04751 1738	0,04474 3925	0,04261 5782	0,04213 4129	0,04417 9	0,06134 2619
685	0,04735 0768	0,04518 9876	0,04278 5171	0,04215 1242	0,04425 0909	0,06359 4088
684	0,04774 4878	0,04536 5192	0,04276 8005	0,04209 2085	0,04456 7402	0,06594 5655
683	0,04728 5128	0,04545 0948	0,04265 8873	0,04199 9318	0,04491 3922	0,06851 6225
682	0,04752 2277	0,04579 898	0,04268 7658	0,04210 2098	0,04518 7004	0,07138 3692
681	0,04760 8376	0,04602 5503	0,04275 1525	0,04215 3209	0,04558 393	0,07424 0357
680	0,04763 5529	0,04611 9221	0,04273 764	0,04208 0138	0,04578 7647	0,07706 9633

679	0,04776 7475	0,04639 0243	0,04272 69	0,04214 2969	0,04613 4796	0,08040 5287
678	0,04757 6573	0,04677 5494	0,04267 4553	0,04206 5848	0,04649 1876	0,08335 0405
677	0,04795 979	0,04711 0021	0,04286 7336	0,04212 9163	0,04682 7104	0,08659 7808
676	0,04781 1542	0,04719 514	0,04278 8431	0,04211 2965	0,04728 08	0,08964 6108
675	0,04794 2154	0,04761 8601	0,04288 185	0,04212 6313	0,04767 34	0,09267 167
674	0,04800 8531	0,04789 5156	0,04278 7943	0,04210 0616	0,04789 0965	0,09574 5243
673	0,04796 5858	0,04804 6205	0,04281 3882	0,04214 5338	0,04829 9365	0,09861 6362
672	0,04835 882	0,04843 8109	0,04292 294	0,04217 5174	0,04868 3073	0,10127 613
671	0,04819 8897	0,04879 3498	0,04286 8651	0,04222 4128	0,04895 3641	0,10379 193
670	0,04860 3158	0,04930 1244	0,04339 6488	0,04255 4591	0,04955 8006	0,10657 0885
669	0,04862 69	0,04976 4294	0,04355 5997	0,04278 1401	0,04999 99	0,10868 9703
668	0,04887 6226	0,04996 4841	0,04330 9703	0,04272 2046	0,05003 4899	0,11052 7128
667	0,04845 8889	0,04974 5951	0,04331 3224	0,04258 1543	0,04990 7111	0,11169 5752
666	0,04849 5993	0,04988 4431	0,04299 4671	0,04229 9878	0,04995 0179	0,11311 5192
665	0,04832 7688	0,05014 7004	0,04293 1113	0,04240 9349	0,05012 2716	0,11426 0934
664	0,04826 653	0,05010 511	0,04310 726	0,04243 7322	0,05007 362	0,11521 9168
663	0,04837 4534	0,05026 0391	0,04281 7026	0,04208 0395	0,05027 1202	0,11613 4413
662	0,04825 3424	0,05049 6522	0,04301 5074	0,04228 7439	0,05024 4812	0,11689 99
661	0,04833 984	0,05057 7834	0,04292 8256	0,04223 6023	0,05024 2458	0,11755 2206
660	0,04834 1636	0,05067 0736	0,04284 488	0,04210 7686	0,05036 2989	0,11799 1716
659	0,04853 4028	0,05085 8546	0,04279 0744	0,04198 5918	0,05026 7886	0,11847 8194
658	0,04843 7703	0,05099 8349	0,04298 5268	0,04212 5829	0,05040 5607	0,11870 0638

657	0,04838 955	0,05091 5852	0,04292 4169	0,04218 0881	0,05044 4886	0,11890 6319
656	0,04816 3321	0,05091 5271	0,04283 2483	0,04205 6296	0,05039 398	0,11908 6728
655	0,04824 5903	0,05118 9039	0,04274 9297	0,04207 6997	0,05023 7753	0,11928 3363
654	0,04829 7167	0,05107 4889	0,04292 0139	0,04210 7146	0,05031 2415	0,11942 7495
653	0,04833 2404	0,05105 3837	0,04275 0496	0,04206 5449	0,05039 2088	0,11938 0735
652	0,04838 2316	0,05133 1799	0,04280 2397	0,04198 8853	0,05026 225	0,11914 4894
651	0,04845 3651	0,05120 1329	0,04274 5326	0,04203 4991	0,05023 6501	0,11898 3634
650	0,04823 0283	0,05125 3613	0,04272 8528	0,04191 6691	0,05032 9067	0,11894 1248
649	0,04843 2872	0,05115 9915	0,04274 6641	0,04198 2412	0,05018 5591	0,11859 3007
648	0,04837 3029	0,05120 4737	0,04264 2679	0,04191 9999	0,05013 3668	0,11843 7521
647	0,04852 7401	0,05126 1738	0,04278 1487	0,04202 9347	0,05008 9944	0,11798 1151
646	0,04839 5887	0,05106 1347	0,04296 7804	0,04180 8914	0,05018 989	0,11791 7299
645	0,04858 7959	0,05125 6321	0,04272 4017	0,04190 6029	0,05028 2564	0,11762 2145
644	0,04846 6619	0,05112 2408	0,04280 6257	0,04188 4594	0,05005 6394	0,11733 4008
643	0,04836 1976	0,05101 8376	0,04282 2767	0,04198 1839	0,05019 3205	0,11722 7182
642	0,04868 507	0,05114 9577	0,04279 9741	0,04195 8004	0,05011 0716	0,11713 741
641	0,04862 1457	0,05103 34	0,04276 5949	0,04192 8239	0,05015 8802	0,11696 5227
640	0,04878 7095	0,05105 7477	0,04277 5691	0,04192 7498	0,05033 0434	0,11718 6837
639	0,04888 7465	0,05106 9763	0,04280 0542	0,04198 6119	0,05034 8923	0,11696 6955
638	0,04891 0759	0,05107 189	0,04304 6344	0,04191 9459	0,05037 6449	0,11699 4306
637	0,04913 5115	0,05096 484	0,04301 8505	0,04205 9146	0,05048 655	0,11740 2792
636	0,04898 3254	0,05098 7374	0,04299 7669	0,04206 0487	0,05063 5364	0,11765 2014

635	0,04903 7702	0,05103 2349	0,04294 3142	0,04212 4175	0,05066 8176	0,11788 6804
634	0,04930 6404	0,05109 2386	0,04303 9598	0,04214 6508	0,05080 4652	0,11862 4777
633	0,04937 6585	0,05108 3885	0,04318 3394	0,04211 7242	0,05118 7582	0,11905 4586
632	0,04957 7042	0,05112 4651	0,04320 1521	0,04225 7395	0,05139 3479	0,12000 3097
631	0,04947 3725	0,05120 4067	0,04334 5742	0,04231 3233	0,05168 4171	0,12056 2896
630	0,04988 5884	0,05118 3507	0,04339 1854	0,04236 2403	0,05176 3196	0,12159 1054
629	0,05008 8145	0,05107 4188	0,04336 5937	0,04258 3857	0,05216 9736	0,12266 3356
628	0,05004 1433	0,05117 4216	0,04350 7494	0,04260 85	0,05257 8766	0,12383 7598
627	0,05033 1976	0,05127 5577	0,04345 5534	0,04251 7107	0,05282 6893	0,12515 1023
626	0,05055 6079	0,05130 0775	0,04357 0191	0,04263 0829	0,05315 3269	0,12674 1618
625	0,05069 0021	0,05124 7437	0,04379 0203	0,04280 6599	0,05352 5567	0,12823 4342
624	0,05090 322	0,05129 9114	0,04395 6358	0,04287 4623	0,05389 6043	0,12991 2183
623	0,05098 9993	0,05144 7447	0,04395 232	0,04291 5452	0,05445 3544	0,13188 5812
622	0,05138 4039	0,05144 8554	0,04407 7076	0,04302 0591	0,05477 263	0,13378 6589
621	0,05168 0323	0,05155 0794	0,04412 5386	0,04318 4195	0,05534 343	0,13615 1463
620	0,05148 7226	0,05172 2806	0,04423 847	0,04323 1033	0,05606 7254	0,13846 1039
619	0,05196 1254	0,05178 5301	0,04435 299	0,04342 0143	0,05656 698	0,14082 4765
618	0,05225 2062	0,05200 5719	0,04442 4668	0,04365 1644	0,05709 3997	0,14335 2717
617	0,05248 0284	0,05203 6565	0,04456 0116	0,04357 5715	0,05769 1686	0,14612 6285
616	0,05266 4906	0,05213 5441	0,04466 9498	0,04381 9979	0,05838 9887	0,14899 2688
615	0,05290 2061	0,05226 0879	0,04490 9876	0,04386 3334	0,05905 0862	0,15171 6471
614	0,05311 003	0,05217 794	0,04499 9905	0,04402 5537	0,05970 4117	0,15473 0111

613	0,05336 941	0,05240 7205	0,04517 385	0,04406 6705	0,06038 8725	0,15775 9771
612	0,05374 5497	0,05249 6992	0,04523 69	0,04429 958	0,06110 9602	0,16088 7361
611	0,05381 0481	0,05265 5205	0,04529 2523	0,04437 7472	0,06170 36	0,16400 744
610	0,05410 3024	0,05267 5195	0,04533 9014	0,04456 1606	0,06248 0733	0,16723 3065
609	0,05433 8794	0,05277 7432	0,04564 3102	0,04465 1911	0,06326 5733	0,17039 8533
608	0,05449 5655	0,05270 7866	0,04562 1421	0,04483 1112	0,06389 378	0,17389 8533
607	0,05498 0557	0,05290 2002	0,04570 8809	0,04498 4259	0,06474 714	0,17720 0496
606	0,05519 6229	0,05295 5747	0,04584 0602	0,04503 4964	0,06533 3799	0,18037 945
605	0,05523 7468	0,05289 7822	0,04605 1495	0,04506 4885	0,06601 9662	0,18379 9148
604	0,05548 4828	0,05306 5743	0,04609 9503	0,04521 2541	0,06675 1465	0,18725 3714
603	0,05542 8945	0,05302 7399	0,04622 1714	0,04539 9848	0,06737 5265	0,19016 0662
602	0,05569 5187	0,05306 2614	0,04626 0845	0,04539 5855	0,06803 1482	0,19341 208
601	0,05592 6166	0,05298 2155	0,04620 5793	0,04557 4758	0,06869 4517	0,19660 0735
600	0,05645 7624	0,05303 0323	0,04636 0776	0,04551 7605	0,06931 3101	0,19958 1519
599	0,05601 9042	0,05315 5053	0,04637 5841	0,04564 4857	0,06988 8026	0,20274 7583
598	0,05646 8505	0,05306 7703	0,04644 5463	0,04581 9461	0,07035 4424	0,20543 5038
597	0,05663 4039	0,05308 5282	0,04658 9237	0,04575 8855	0,07093 4989	0,20820 497
596	0,05667 5859	0,05305 3107	0,04654 2414	0,04591 6501	0,07129 9486	0,21069 5252
595	0,05685 5783	0,05288 5834	0,04661 5951	0,04591 5261	0,07179 3213	0,21321 9568
594	0,05695 5025	0,05293 1622	0,04652 9707	0,04592 0357	0,07216 0445	0,21553 8964
593	0,05695 5233	0,05290 3522	0,04663 3761	0,04606 0473	0,07257 162	0,21771 4593
592	0,05716 471	0,05288 0101	0,04670 7839	0,04611 7436	0,07281 7147	0,21981 734

591	0,05702 0757	0,05281 1544	0,04674 4388	0,04619 6461	0,07304 5351	0,22170 0996
590	0,05721 4051	0,05260 5648	0,04657 9931	0,04620 9302	0,07343 9032	0,22362 1264
589	0,05698 9174	0,05270 699	0,04658 5403	0,04622 1107	0,07371 5225	0,22528 5545
588	0,05728 4817	0,05260 6609	0,04671 1929	0,04625 2321	0,07395 0507	0,22685 042
587	0,05730 0352	0,05236 7076	0,04666 1921	0,04623 4265	0,07411 1417	0,22839 2318
586	0,05725 6933	0,05247 926	0,04668 4664	0,04623 634	0,07430 1876	0,22971 5899
585	0,05734 9917	0,05238 8892	0,04663 7595	0,04624 7743	0,07443 8773	0,23122 0394
584	0,05740 0435	0,05236 0769	0,04652 3195	0,04628 4601	0,07471 4065	0,23247 8008
583	0,05748 4347	0,05204 5494	0,04662 2984	0,04624 512	0,07472 9502	0,23363 5694
582	0,05759 7477	0,05197 975	0,04659 0764	0,04630 1477	0,07502 9321	0,23495 4923
581	0,05757 3888	0,05196 8139	0,04659 6039	0,04620 9794	0,07513 9269	0,23653 2256
580	0,05751 3867	0,05175 2899	0,04647 7154	0,04626 0901	0,07529 2647	0,23760 1221
579	0,05755 0512	0,05161 2653	0,04654 0365	0,04629 0103	0,07557 2588	0,23891 5294
578	0,05771 7908	0,05171 2774	0,04653 4229	0,04623 729	0,07587 7644	0,24040 3205
577	0,05771 3769	0,05163 6353	0,04646 1713	0,04632 7136	0,07612 2791	0,24218 6993
576	0,05788 0934	0,05147 1811	0,04636 0806	0,04637 1032	0,07642 74	0,24385 4612
575	0,05771 7614	0,05130 9776	0,04642 7719	0,04638 5374	0,07673 3559	0,24598 3735
574	0,05791 4767	0,05117 739	0,04625 8569	0,04649 2334	0,07709 0524	0,24778 5181
573	0,05774 6116	0,05116 8364	0,04633 6208	0,04637 4947	0,07757 1414	0,24977 6617
572	0,05801 5585	0,05103 0602	0,04628 6877	0,04648 9052	0,07805 2215	0,25187 3493
571	0,05794 5888	0,05098 6122	0,04617 5186	0,04654 6042	0,07839 6998	0,25465 0086
570	0,05808 8016	0,05085 7443	0,04613 2579	0,04637 7741	0,07899 5071	0,25734 4276

569	0,05801 8219	0,05077 7245	0,04619 2747	0,04638 86	0,07948 3889	0,26018 6464
568	0,05841 8728	0,05137 3318	0,04644 1603	0,04700 0282	0,08040 8745	0,26407 2061
567	0,05893 8183	0,05145 1121	0,04683 2524	0,04739 1996	0,08131 016	0,26717 5287
566	0,05901 2964	0,05125 3818	0,04682 6411	0,04757 4092	0,08202 8717	0,27047 3629
565	0,05893 359	0,05125 9119	0,04679 8386	0,04726 8964	0,08269 8613	0,27377 516
564	0,05894 3551	0,05117 745	0,04664 3503	0,04743 0392	0,08338 2271	0,27718 6692
563	0,05898 6157	0,05107 2586	0,04667 7023	0,04744 2723	0,08403 3109	0,28075 9573
562	0,05920 4124	0,05095 122	0,04654 6444	0,04742 1701	0,08468 8358	0,28429 0522
561	0,05925 272	0,05082 0746	0,04646 5889	0,04740 4699	0,08536 5586	0,28820 4342
560	0,05913 6517	0,05073 9247	0,04664 7165	0,04748 9993	0,08608 3248	0,29148 5101
559	0,05916 2918	0,05066 736	0,04649 7751	0,04740 8018	0,08680 8905	0,29488 4771
558	0,05925 8804	0,05048 5387	0,04630 5537	0,04739 5371	0,08739 9527	0,29824 8053
557	0,05918 0096	0,05045 8085	0,04631 8036	0,04740 23	0,08791 8282	0,30125 1799
556	0,05915 3367	0,05033 7031	0,04606 1452	0,04743 721	0,08851 6228	0,30423 8558
555	0,05904 8727	0,05006 5979	0,04611 9768	0,04732 4326	0,08896 4917	0,30685 4844
554	0,05918 419	0,05012 7134	0,04589 6735	0,04736 2864	0,08937 2344	0,30939 4956
553	0,05907 2841	0,04986 579	0,04590 7982	0,04725 7766	0,08960 5413	0,31155 6727
552	0,05905 7627	0,04978 6415	0,04570 7662	0,04720 3768	0,08994 5108	0,31324 8575
551	0,05886 3863	0,04955 3219	0,04555 3599	0,04701 9031	0,09001 2804	0,31470 6475
550	0,05895 0488	0,04941 0027	0,04552 9477	0,04693 8326	0,09012 6328	0,31572 8784
549	0,05879 9155	0,04921 823	0,04543 9593	0,04678 2441	0,09005 0869	0,31625 6106
548	0,05851 2047	0,04899 4061	0,04516 6381	0,04661 48	0,08996 6469	0,31651 327

547	0,05836 7915	0,04893 9154	0,04500 4297	0,04666 2267	0,08985 6401	0,31663 6622
546	0,05844 2242	0,04871 814	0,04501 9288	0,04646 9692	0,08956 4525	0,31593 5701
545	0,05802 0912	0,04853 1339	0,04473 6035	0,04622 8711	0,08927 606	0,31492 0068
544	0,05775 1879	0,04831 4583	0,04459 2559	0,04604 188	0,08892 7902	0,31416 0049
543	0,05788 2972	0,04808 5906	0,04440 8552	0,04620 9015	0,08819 0302	0,31246 7217
542	0,05725 5458	0,04810 9848	0,04431 3312	0,04585 6025	0,08735 1352	0,31053 9186
541	0,05729 5803	0,04793 7907	0,04446 9114	0,04580 4791	0,08697 1618	0,30820 3518
540	0,05722 6367	0,04784 5356	0,04411 0399	0,04546 3018	0,08618 8897	0,30589 3421
539	0,05684 7285	0,04730 7439	0,04418 0978	0,04524 1211	0,08580 6549	0,30331 5818
538	0,05670 8451	0,04712 0955	0,04383 1863	0,04498 3223	0,08509 3401	0,30044 9818
537	0,05644 4477	0,04692 2639	0,04369 8847	0,04477 1936	0,08439 5543	0,29786 5599
536	0,05614 6227	0,04677 59	0,04347 4846	0,04467 0273	0,08365 7652	0,29470 557
535	0,05604 2809	0,04652 717	0,04329 8434	0,04439 2411	0,08276 8261	0,29139 6678
534	0,05580 1757	0,04637 7253	0,04326 0742	0,04422 6862	0,08197 9506	0,28824 1148
533	0,05554 001	0,04617 0119	0,04319 0829	0,04408 4668	0,08115 1865	0,28501 8683
532	0,05533 4549	0,04601 926	0,04301 1274	0,04377 4512	0,08028 7017	0,28154 4328
531	0,05493 5787	0,04585 7117	0,04300 2758	0,04382 9001	0,07961 9966	0,27812 6895
530	0,05492 4857	0,04574 4963	0,04275 8264	0,04361 0629	0,07864 6615	0,27483 6302
529	0,05493 2494	0,04562 4498	0,04278 6371	0,04338 2928	0,07795 2303	0,27154 3205
528	0,05470 1425	0,04547 124	0,04260 9584	0,04329 9608	0,07716 3555	0,26821 056
527	0,05438 6001	0,04527 8877	0,04248 2138	0,04318 3308	0,07640 8945	0,26490 9208
526	0,05433 7475	0,04508 7542	0,04237 4529	0,04297 838	0,07558 2661	0,26165 9086

525	0,05396 3192	0,04493 2812	0,04227 8081	0,04281 7909	0,07483 159	0,25856 2565
524	0,05404 5502	0,04483 7568	0,04226 6097	0,04262 0149	0,07393 8631	0,25552 4725
523	0,05363 2721	0,04477 3657	0,04198 7572	0,04261 6952	0,07343 3176	0,25250 8819
522	0,05342 8363	0,04461 0143	0,04207 1979	0,04250 9768	0,07264 4651	0,24957 04
521	0,05356 3137	0,04454 6749	0,04199 2646	0,04235 3354	0,07195 2164	0,24664 177
520	0,05336 8501	0,04436 5432	0,04196 9407	0,04237 7558	0,07134 9002	0,24395 0427
519	0,05300 6399	0,04426 9569	0,04185 1297	0,04213 3585	0,07066 8139	0,24099 0028
518	0,05294 9548	0,04419 3529	0,04170 4807	0,04204 4118	0,07007 9714	0,23834 6815
517	0,05274 9459	0,04404 4901	0,04180 1162	0,04183 1601	0,06934 6808	0,23569 6301
516	0,05257 8416	0,04398 0476	0,04160 9786	0,04183 9555	0,06894 6809	0,23311 1009
515	0,05249 4977	0,04379 1804	0,04149 0894	0,04190 7571	0,06842 722	0,23052 6716
514	0,05239 3947	0,04370 3426	0,04147 5967	0,04155 0167	0,06770 7412	0,22813 3634
513	0,05220 8561	0,04361 9014	0,04142 0836	0,04149 2943	0,06716 0323	0,22568 4673
512	0,05219 5482	0,04350 4003	0,04129 0291	0,04154 5894	0,06662 1169	0,22321 5804
511	0,05184 1095	0,04348 0512	0,04132 5819	0,04131 4375	0,06607 9184	0,22084 789
510	0,05173 5576	0,04336 7624	0,04130 7457	0,04124 2097	0,06563 1144	0,21860 3358
509	0,05182 2953	0,04337 8294	0,04114 4758	0,04112 0682	0,06512 434	0,21654 9635
508	0,05137 2066	0,04319 2916	0,04118 13	0,04106 7243	0,06471 4298	0,21446 8584
507	0,05140 9099	0,04311 1634	0,04105 1511	0,04091 8261	0,06430 275	0,21208 9241
506	0,05140 7643	0,04295 4117	0,04110 6172	0,04086 0068	0,06379 0277	0,20977 6819
505	0,05120 3571	0,04292 8997	0,04095 9392	0,04086 8372	0,06333 4316	0,20765 4566
504	0,05096 8423	0,04295 6859	0,04090 5975	0,04076 3441	0,06293 5084	0,20553 1091

503	0,05103 8291	0,04274 3638	0,04075 1103	0,04076 0059	0,06257 9386	0,20347 3195
502	0,05080 4567	0,04277 7203	0,04084 4228	0,04058 3268	0,06206 7267	0,20147 6991
501	0,05078 2599	0,04269 5913	0,04057 7102	0,04067 3032	0,06168 4053	0,19927 3646
500	0,05065 9914	0,04251 4738	0,04071 8578	0,04038 1011	0,06127 1761	0,19739 157
499	0,05078 6469	0,04240 9748	0,04075 0958	0,04032 414	0,06099 2576	0,19531 7775
498	0,05054 1509	0,04230 4132	0,04051 2733	0,04033 6471	0,06055 7548	0,19332 4924
497	0,05041 4328	0,04231 3889	0,04048 8236	0,04033 1129	0,06012 2151	0,19134 6005
496	0,05025 3123	0,04217 3207	0,04043 7177	0,04010 9653	0,05998 3633	0,18926 014
495	0,05012 8032	0,04229 9822	0,04027 0999	0,04016 0563	0,05951 5171	0,18726 933
494	0,05010 0695	0,04200 8985	0,04028 4064	0,03991 8005	0,05910 9438	0,18508 0007
493	0,04983 5917	0,04201 5485	0,04005 2053	0,03978 5102	0,05868 3995	0,18289 7672
492	0,04989 8401	0,04177 7477	0,04017 5837	0,03965 2467	0,05832 9158	0,18069 6741
491	0,04969 8927	0,04169 4179	0,04006 4517	0,03951 7745	0,05799 6504	0,17857 7155
490	0,04953 6768	0,04162 9076	0,03983 0465	0,03958 1258	0,05751 295	0,17627 5492
489	0,04937 873	0,04158 7368	0,03986 8288	0,03940 8632	0,05705 8513	0,17395 5634
488	0,04929 956	0,04131 7478	0,03967 9438	0,03916 3038	0,05661 5546	0,17163 1962
487	0,04920 3444	0,04117 6546	0,03957 5644	0,03902 4759	0,05628 8857	0,16915 4197
486	0,04893 2489	0,04081 0216	0,03949 9912	0,03889 0064	0,05581 3678	0,16659 6308
485	0,04868 5823	0,04081 3744	0,03921 1795	0,03877 3466	0,05527 7128	0,16409 3405
484	0,04857 2239	0,04077 271	0,03917 8986	0,03855 8979	0,05476 8607	0,16177 9612
483	0,04843 238	0,04055 8457	0,03890 9625	0,03849 3127	0,05435 4403	0,15876 0309
482	0,04817 5585	0,04035 0642	0,03896 416	0,03821 0198	0,05376 2108	0,15592 5557

481	0,04799 5985	0,04022 9168	0,03859 669	0,03795 4375	0,05318 9576	0,15328 9273
480	0,04786 969	0,04013 0977	0,03869 5555	0,03793 9545	0,05292 1094	0,15020 5001
479	0,04758 3535	0,03975 7442	0,03851 9435	0,03750 5772	0,05232 6106	0,14718 2226
478	0,04736 7685	0,03967 3395	0,03819 5755	0,03730 562	0,05166 7493	0,14440 5246
477	0,04736 4511	0,03955 7751	0,03810 8394	0,03722 2978	0,05101 3455	0,14154 5922
476	0,04742 875	0,03944 293	0,03811 755	0,03722 6558	0,05075 1437	0,13879 5361
475	0,04738 2351	0,03933 2703	0,03790 2061	0,03717 0891	0,05023 7197	0,13587 2468
474	0,04725 2715	0,03976 0675	0,03798 3868	0,03730 6435	0,04986 0276	0,13323 6855
473	0,04688 9331	0,03961 0751	0,03829 5008	0,03736 2911	0,04931 9629	0,13056 6835
472	0,04728 9863	0,03959 9322	0,03819 7789	0,03720 2135	0,04905 1587	0,12795 7955
471	0,04747 5122	0,03934 7697	0,03813 9593	0,03694 6341	0,04891 4846	0,12557 1296
470	0,04715 3819	0,03930 0144	0,03818 3514	0,03685 1626	0,04867 6584	0,12265 4535
469	0,04671 1065	0,03909 1118	0,03790 7992	0,03659 277	0,04797 9709	0,12034 899
468	0,04712 3607	0,03921 0662	0,03785 1557	0,03683 5365	0,04751 6849	0,11793 5233
467	0,04691 3151	0,03924 5624	0,03788 1725	0,03672 0447	0,04721 9988	0,11553 7554
466	0,04663 6358	0,03909 1006	0,03795 9009	0,03662 8198	0,04694 8507	0,11312 0399
465	0,04686 9807	0,03909 9984	0,03794 3218	0,03675 8251	0,04656 1025	0,11084 6005
464	0,04677 1605	0,03919 287	0,03796 6695	0,03675 8929	0,04627 3686	0,10869 4091
463	0,04681 0899	0,03919 2218	0,03796 0112	0,03665 1436	0,04591 601	0,10633 2079
462	0,04685 7756	0,03923 7607	0,03787 161	0,03659 2517	0,04572 6784	0,10426 4692
461	0,04690 4039	0,03916 3291	0,03788 2485	0,03652 4259	0,04533 5852	0,10222 8284
460	0,04667 4863	0,03916 2699	0,03802 1363	0,03660 6938	0,04496 2753	0,10004 7886

459	0,04684 6624	0,03902 1954	0,03793 3584	0,03650 3226	0,04468 6195	0,09809 237
458	0,04691 6466	0,03920 8621	0,03798 0452	0,03648 1883	0,04439 6684	0,09599 7095
457	0,04674 1851	0,03918 7741	0,03800 3478	0,03649 4244	0,04416 3067	0,09417 5339
456	0,04680 6373	0,03912 0719	0,03792 5761	0,03637 1842	0,04387 0635	0,09225 5056
455	0,04682 8229	0,03919 5191	0,03797 093	0,03655 5205	0,04367 9353	0,09037 5349
454	0,04706 9918	0,03911 3693	0,03791 0394	0,03634 3332	0,04334 2482	0,08859 4876
453	0,04697 6686	0,03902 2747	0,03795 1212	0,03651 4431	0,04301 2846	0,08664 8747
452	0,04692 7858	0,03904 1325	0,03787 1443	0,03635 4028	0,04282 5196	0,08503 2605
451	0,04676 8922	0,03931 4937	0,03806 5441	0,03650 7871	0,04242 0965	0,08319 1551
450	0,04700 2241	0,03915 5133	0,03804 1309	0,03638 2455	0,04228 7182	0,08151 9298
449	0,04682 2317	0,03923 7238	0,03810 7999	0,03634 226	0,04185 4661	0,07977 5214
448	0,04677 6332	0,03921 8765	0,03807 1062	0,03649 5738	0,04184 7363	0,07830 6682
447	0,04722 172	0,03933 9449	0,03811 6477	0,03646 8256	0,04154 0168	0,07664 834
446	0,04711 6395	0,03911 0973	0,03814 666	0,03636 1512	0,04116 9032	0,07506 381
445	0,04707 4936	0,03927 682	0,03819 1061	0,03630 4098	0,04109 2996	0,07355 0537
444	0,04727 2891	0,03946 8162	0,03827 4623	0,03647 9153	0,04090 4496	0,07217 4661
443	0,04710 8982	0,03943 7659	0,03844 8695	0,03638 9858	0,04055 8998	0,07073 6587
442	0,04726 2296	0,03933 5396	0,03840 8507	0,03648 1969	0,04041 0131	0,06935 3037
441	0,04723 5891	0,03954 8762	0,03840 9043	0,03653 6593	0,04024 541	0,06802 322
440	0,04725 5803	0,03946 1926	0,03857 3831	0,03671 2334	0,04019 3442	0,06686 9542
439	0,04752 5425	0,03974 2891	0,03867 6452	0,03670 6362	0,03996 0146	0,06555 8918
438	0,04762 562	0,03995 1008	0,03872 1673	0,03676 5859	0,04001 873	0,06447 3853

437	0,04773 9968	0,03967 1697	0,03871 2956	0,03679 096	0,03970 0795	0,06329 3196
436	0,04773 153	0,03971 8781	0,03870 2033	0,03668 8052	0,03930 5527	0,06208 8739
435	0,04744 1944	0,03951 6613	0,03861 443	0,03648 3716	0,03912 7514	0,06090 8698
434	0,04798 6675	0,03963 8456	0,03864 4109	0,03649 8748	0,03904 7584	0,05971 0711
433	0,04737 6838	0,03968 2727	0,03875 2947	0,03652 136	0,03884 5789	0,05875 8374
432	0,04755 4161	0,03969 7334	0,03882 7587	0,03675 887	0,03861 1319	0,05782 0454
431	0,04759 0408	0,03974 8903	0,03890 5863	0,03666 0366	0,03869 5779	0,05686 7823
430	0,04776 6551	0,03975 9655	0,03879 223	0,03669 4895	0,03860 7076	0,05599 5513
429	0,04786 5152	0,03985 8755	0,03899 5873	0,03683 0183	0,03844 5044	0,05517 6534
428	0,04807 2111	0,03991 2157	0,03904 2063	0,03675 6534	0,03835 0537	0,05456 0427
427	0,04802 5388	0,03995 8842	0,03914 4002	0,03674 0221	0,03833 3178	0,05372 3406
426	0,04802 5068	0,03998 5579	0,03915 1337	0,03699 7668	0,03812 8655	0,05298 0985
425	0,04832 0398	0,04002 5882	0,03917 8222	0,03697 126	0,03810 2206	0,05232 4209
424	0,04838 6801	0,04005 1743	0,03930 8898	0,03701 0156	0,03797 2342	0,05152 4416
423	0,04817 4977	0,03996 1368	0,03927 5263	0,03675 8393	0,03790 528	0,05100 1403
422	0,04838 7989	0,03993 5995	0,03950 4308	0,03680 9586	0,03797 3981	0,05039 8894
421	0,04832 5922	0,04000 2607	0,03919 7061	0,03669 5067	0,03787 5593	0,04990 6094
420	0,04845 8282	0,04001 1294	0,03917 148	0,03692 7037	0,03772 5441	0,04942 2208
419	0,04841 6723	0,04014 3099	0,03933 6134	0,03694 1014	0,03769 0289	0,04885 757
418	0,04871 336	0,04013 2396	0,03933 667	0,03710 6857	0,03732 0822	0,04822 1834
417	0,04871 0871	0,04027 6423	0,03944 0237	0,03698 2533	0,03746 2819	0,04764 3211
416	0,04864 9397	0,04029 1876	0,03945 9769	0,03702 2252	0,03738 6384	0,04717 0382

415	0,04869 5147	0,04039 0186	0,03946 6802	0,03713 3925	0,03735 7807	0,04673 9027
414	0,04911 2942	0,04047 9828	0,03972 7628	0,03728 3365	0,03737 6735	0,04637 5349
413	0,04909 6365	0,04025 197	0,03971 3275	0,03718 2789	0,03717 1707	0,04587 625
412	0,04897 5691	0,04049 1335	0,03976 9158	0,03741 7591	0,03734 4407	0,04566 418
411	0,04898 0702	0,04062 1411	0,03974 0451	0,03727 0501	0,03718 1128	0,04558 6344
410	0,04919 9153	0,04073 6202	0,03987 1097	0,03735 4082	0,03724 1817	0,04520 5131
409	0,04933 6765	0,04056 5249	0,03980 7826	0,03740 6895	0,03716 0061	0,04503 9069
408	0,04967 4779	0,04118 2723	0,03994 3915	0,03793 9236	0,03715 5859	0,04479 1792
407	0,04937 7892	0,04112 703	0,04036 0842	0,03785 6329	0,03712 6422	0,04454 5662
406	0,04978 0697	0,04100 4624	0,04047 6788	0,03776 0567	0,03717 3934	0,04432 2457
405	0,04947 2045	0,04085 6685	0,04016 8144	0,03750 5433	0,03745 3763	0,04404 7222
404	0,04960 5392	0,04076 7763	0,04011 9536	0,03757 6046	0,03754 5905	0,04451 6433
403	0,04987 7495	0,04107 1512	0,04013 8133	0,03768 1002	0,03730 6238	0,04424 0389
402	0,04987 0525	0,04098 9801	0,04026 1257	0,03779 3662	0,03732 3784	0,04390 6178
401	0,04996 8328	0,04112 868	0,04014 9461	0,03779 1405	0,03732 6127	0,04392 1471
400	0,04985 493	0,04125 3313	0,04041 5358	0,03776 1386	0,03745 0604	0,04402 1238
399	0,05051 4437	0,04130 1593	0,04035 7403	0,03795 559	0,03742 5037	0,04374 4706
398	0,05050 7139	0,04138 7178	0,04055 0329	0,03800 5088	0,03747 7184	0,04400 5167
397	0,05060 3222	0,04143 0146	0,04051 6596	0,03791 6325	0,03744 036	0,04389 8474
396	0,05085 2291	0,04158 9078	0,04075 4087	0,03828 9692	0,03744 9673	0,04412 2376
395	0,05084 3559	0,04145 572	0,04065 1288	0,03818 0154	0,03773 0213	0,04408 5328
394	0,05082 6624	0,04183 2685	0,04088 7285	0,03811 3058	0,03784 0262	0,04421 1842

393	0,05089 7196	0,04220 2502	0,04088 1712	0,03882 0848	0,03767 544	0,04409 1716
392	0,05170 7495	0,04168 5719	0,04156 3269	0,03821 8934	0,03789 6268	0,04442 2373
391	0,05093 9284	0,04184 8674	0,04081 0332	0,03816 9693	0,03815 446	0,04486 917
390	0,05112 8376	0,04186 0618	0,04097 2419	0,03850 574	0,03762 982	0,04433 5585
389	0,05106 0446	0,04207 734	0,04082 5859	0,03837 6778	0,03762 5641	0,04445 7987
388	0,05145 1381	0,04197 5681	0,04119 9543	0,03841 1476	0,03784 1816	0,04467 2769
387	0,05135 3827	0,04210 5235	0,04119 3653	0,03864 1337	0,03779 8803	0,04464 1614
386	0,05168 3325	0,04267 2608	0,04151 1741	0,03908 6897	0,03820 7881	0,04491 125
385	0,05184 7104	0,04221 3202	0,04134 8509	0,03854 7609	0,03841 3372	0,04492 1931
384	0,05218 7834	0,04235 9948	0,04129 0149	0,03891 4073	0,03839 8862	0,04522 2882
383	0,05186 8774	0,04235 8208	0,04130 6034	0,03884 672	0,03813 5413	0,04511 7442
382	0,05214 1685	0,04257 4093	0,04174 1483	0,03887 9134	0,03831 3102	0,04545 2386
381	0,05262 835	0,04282 248	0,04159 8849	0,03886 3055	0,03846 6029	0,04563 3409
380	0,05243 2235	0,04281 171	0,04174 7868	0,03918 9924	0,03849 9124	0,04595 9171
379	0,05273 9315	0,04325 9598	0,04176 1376	0,03976 9329	0,03848 7583	0,04617 219
378	0,05386 8763	0,04275 6379	0,04277 6033	0,03906 0473	0,03858 2999	0,04663 1776
377	0,05248 4404	0,04297 9036	0,04158 3039	0,03901 8415	0,03961 4607	0,04732 167
376	0,05277 0387	0,04296 346	0,04199 0709	0,03928 0873	0,03860 965	0,04640 767
375	0,05305 1438	0,04296 5434	0,04205 7578	0,03934 3644	0,03862 3992	0,04680 568
374	0,05309 201	0,04354 4177	0,04233 5264	0,03954 9701	0,03884 4373	0,04699 0704
373	0,05321 6029	0,04318 0879	0,04208 4213	0,03940 0525	0,03875 6259	0,04703 9654
372	0,05342 9827	0,04320 3007	0,04210 7146	0,03942 6036	0,03886 031	0,04703 8157

371	0,05313 595	0,04328 3593	0,04190 1954	0,03902 895	0,03875 2832	0,04728 7811
370	0,05349 125	0,04337 8551	0,04215 9341	0,03913 9811	0,03873 0219	0,04756 1497
369	0,05402 8735	0,04405 7537	0,04291 2252	0,04045 7066	0,03861 4202	0,04761 2391
368	0,05931 4884	0,04892 0579	0,04758 0156	0,04499 0547	0,04422 3335	0,05295 5687
367	0,05373 738	0,04369 2891	0,04225 4057	0,03942 0992	0,03874 8983	0,04769 8505
366	0,05420 2463	0,04397 3774	0,04272 0903	0,03938 8139	0,03883 0698	0,04780 1889
365	0,05379 416	0,04337 9437	0,04211 3647	0,03914 1566	0,03850 7693	0,04734 1559
364	0,05549 315	0,04328 2479	0,04194 8907	0,03895 4362	0,03848 2323	0,04765 9419
363	0,05325 9451	0,04305 4804	0,04182 0057	0,03891 9877	0,03816 6612	0,04718 6974
362	0,05364 2355	0,04486 2885	0,04281 3424	0,04051 6086	0,03979 4292	0,04903 5009
361	0,05362 1765	0,04297 2121	0,04123 316	0,03844 8948	0,03757 8531	0,04694 4529
360	0,05300 675	0,04218 6957	0,04091 0665	0,03787 0537	0,03734 2064	0,04695 2691
359	0,05354 2405	0,04192 0684	0,04030 7354	0,03734 5141	0,03693 9129	0,04666 4745
358	0,05289 4983	0,04230 8953	0,04073 4157	0,03785 7912	0,03709 3125	0,04625 7619
357	0,05255 6735	0,04258 4773	0,04174 0801	0,03915 3378	0,03767 4282	0,04786 2031
356	0,05265 5235	0,04164 3463	0,04027 0459	0,03696 1056	0,03683 1956	0,04636 2504
355	0,05204 2138	0,04089 0869	0,03941 3139	0,03622 6965	0,03624 0499	0,04534 9445
354	0,05405 3593	0,04108 588	0,03936 49	0,03609 769	0,03635 4672	0,04633 9519
353	0,05134 3542	0,04179 1614	0,04044 1439	0,03720 5804	0,03667 3855	0,04683 1802
352	0,05133 8531	0,04066 5586	0,03920 4288	0,03588 7923	0,03507 8488	0,04539 6283
351	0,05309 511	0,04022 6385	0,03850 526	0,03535 7166	0,03468 3451	0,04460 0591
350	0,05099 6687	0,04032 525	0,03829 3198	0,03554 5636	0,03498 1091	0,04444 4654

349	0,04996 255	0,04203 7331	0,04075 1643	0,03698 0107	0,03671 8249	0,04694 0405
348	0,06534 9624	0,05422 7155	0,05247 7449	0,04911 761	0,04853 9065	0,05895 387
347	0,06664 1025	0,05449 545	0,05336 2414	0,04899 7656	0,04890 9776	0,05964 0415
346	0,06696 6385	0,05503 8262	0,05329 9721	0,05007 6816	0,04915 851	0,06024 8427
345	0,06709 7932	0,05477 7652	0,05365 2197	0,04989 4884	0,04952 4814	0,06034 7974
344	0,06787 3746	0,05543 4972	0,05364 8975	0,04981 9861	0,04996 885	0,06064 7428
343	0,06767 9308	0,05493 6491	0,05391 8347	0,05022 1391	0,05034 1945	0,06138 0841
342	0,06804 7769	0,05579 2484	0,05373 8933	0,05004 5501	0,04981 5621	0,06176 6412
341	0,06760 0086	0,05598 1908	0,05399 1713	0,05046 5763	0,05037 8803	0,06160 7115
340	0,06861 5712	0,05608 3836	0,05434 5805	0,05116 9556	0,05080 7156	0,06237 7922
339	0,06875 6104	0,05693 2863	0,05466 5342	0,05042 9389	0,05088 5875	0,06276 9309
338	0,06914 2327	0,05695 1158	0,05503 4265	0,05110 6103	0,05082 8371	0,06372 162
337	0,06978 5416	0,05711 0325	0,05486 9693	0,05104 6968	0,05130 7503	0,06421 6338
336	0,07000 6892	0,05758 6778	0,05565 5491	0,05117 7274	0,05130 494	0,06527 7115
335	0,07027 2796	0,05761 8286	0,05598 5883	0,05166 7899	0,05163 7053	0,06624 1458
334	0,07030 8372	0,05770 5846	0,05567 288	0,05175 0392	0,05250 1578	0,06734 0985
333	0,07036 4371	0,05854 1786	0,05624 672	0,05244 0677	0,05235 2067	0,06857 197
332	0,07081 7053	0,05890 1213	0,05704 7118	0,05279 1696	0,05280 7655	0,06985 7799
331	0,07114 7025	0,05905 7713	0,05686 3807	0,05296 3205	0,05295 9871	0,07023 3569
330	0,07166 9787	0,05909 114	0,05729 4711	0,05279 2951	0,05309 1895	0,07080 5289
329	0,07212 2611	0,05989 2282	0,05754 3598	0,05264 15	0,05404 9961	0,07205 1071
328	0,07270 5947	0,06035 4933	0,05708 4285	0,05318 8201	0,05409 4993	0,07338 2415

327	0,07312 879	0,06029 4434	0,05795 3045	0,05365 9521	0,05459 0337	0,07425 6018
326	0,07330 2202	0,06072 2116	0,05819 8195	0,05392 4765	0,05457 4721	0,07525 1579
325	0,07362 5118	0,06081 9626	0,05884 91	0,05445 1961	0,05555 9486	0,07590 1225
324	0,07399 673	0,06195 9505	0,05877 2214	0,05431 6558	0,05562 7801	0,07701 0281
323	0,07495 9025	0,06249 9538	0,05963 0167	0,05476 7285	0,05606 9493	0,07830 7457
322	0,07599 2033	0,06257 1228	0,06040 5832	0,05533 202	0,05656 0639	0,07938 312
321	0,07586 7407	0,06324 1087	0,06036 0435	0,05567 1908	0,05698 3124	0,08109 6761
320	0,07616 9156	0,06349 4124	0,06015 4762	0,05604 1013	0,05779 3811	0,08291 8473
319	0,07737 7133	0,06452 9315	0,06126 7737	0,05666 5301	0,05845 8261	0,08475 2135
318	0,07749 594	0,06487 6571	0,06150 4595	0,05663 9936	0,05854 1372	0,08675 3801
317	0,07822 2774	0,06496 916	0,06209 0829	0,05707 4629	0,05936 667	0,08902 7606
316	0,07882 9296	0,06607 388	0,06226 9095	0,05784 5533	0,05995 7214	0,09114 6275
315	0,07948 6899	0,06586 5964	0,06268 1831	0,05852 4191	0,06042 1776	0,09387 891
314	0,07989 2471	0,06693 1628	0,06368 1185	0,05832 8182	0,06112 5427	0,09644 2625
313	0,08038 1393	0,06745 5687	0,06421 4356	0,05916 9535	0,06238 303	0,09941 3686
312	0,08107 049	0,06802 8398	0,06377 1836	0,05922 3231	0,06311 2706	0,10224 6992
311	0,08172 0032	0,06837 4373	0,06451 1299	0,05918 926	0,06374 5126	0,10544 6748
310	0,08246 6997	0,06896 8713	0,06520 4136	0,05958 6577	0,06465 3404	0,10952 4444
309	0,08321 9267	0,06970 5322	0,06487 8829	0,06020 7542	0,06513 4056	0,11333 108
308	0,08317 136	0,06939 628	0,06524 5107	0,06037 8522	0,06549 2332	0,11733 9328
307	0,08472 4985	0,07117 4681	0,06640 9223	0,06110 2573	0,06704 1263	0,12182 7886
306	0,08522 0918	0,07138 1159	0,06706 5552	0,06143 2667	0,06787 3657	0,12652 9381

305	0,08574 0477	0,07155 4676	0,06743 5093	0,06199 5361	0,06844 1555	0,13096 2744
304	0,08612 9524	0,07285 504	0,06781 5974	0,06198 9956	0,06976 4622	0,13546 0064
303	0,08716 0587	0,07293 8167	0,06771 7396	0,06244 1099	0,07058 0639	0,14142 938
302	0,08699 9699	0,07386 9519	0,06796 2609	0,06269 6092	0,07193 8388	0,14562 6605
301	0,08775 9107	0,07399 2647	0,06856 8967	0,06260 7072	0,07271 9872	0,15113 7576
300	0,08811 9365	0,07437 4311	0,06872 99	0,06370 0698	0,07303 2424	0,15631 178
299	0,08860 2684	0,07485 4687	0,06908 3296	0,06358 2674	0,07398 9362	0,16196 5236
298	0,08887 8378	0,07505 0272	0,06945 5385	0,06349 2388	0,07502 237	0,16715 4387
297	0,08965 8201	0,07570 5908	0,06997 1249	0,06406 8653	0,07560 0713	0,17281 343
296	0,08988 7731	0,07648 9389	0,07063 2227	0,06421 8201	0,07651 0906	0,17759 6107
295	0,09066 1004	0,07717 289	0,07026 6098	0,06427 7716	0,07762 8516	0,18241 2207
294	0,09123 7001	0,07737 1843	0,07072 8943	0,06423 6358	0,07800 6424	0,18690 5339
293	0,09103 2647	0,07770 8006	0,07045 7555	0,06459 7405	0,07852 6221	0,19112 1057
292	0,09124 7506	0,07750 6304	0,07097 4983	0,06428 7953	0,07855 6776	0,19567 4032
291	0,09173 5132	0,07850 5322	0,07189 2597	0,06436 117	0,07915 1034	0,20032 6234
290	0,09273 6274	0,07891 4411	0,07253 6439	0,06552 6314	0,07960 5475	0,20582 5418
289	0,09402 5396	0,07935 4435	0,07328 4924	0,06569 3468	0,08055 8389	0,21084 3295
288	0,09445 0668	0,07924 0374	0,07449 2849	0,06588 8502	0,08029 7671	0,21566 9692
287	0,09470 3339	0,07963 9152	0,07511 948	0,06600 3866	0,08024 6478	0,22156 5455
286	0,09537 0449	0,07943 4119	0,07574 9263	0,06626 0904	0,08061 0521	0,22785 607
285	0,09606 3167	0,07949 8343	0,07704 255	0,06645 3896	0,08080 6509	0,23435 7104
284	0,09653 0907	0,07941 8115	0,07767 3927	0,06678 8323	0,08182 1963	0,24050 723

283	0,09659 674	0,07997 0106	0,07827 0912	0,06769 909	0,08289 2969	0,24679 0946
282	0,09763 7296	0,07987 5641	0,07866 4333	0,06817 9347	0,08375 1842	0,25378 2749
281	0,09766 1093	0,07983 8552	0,07953 3592	0,06881 3816	0,08596 9299	0,26178 2885
280	0,09821 289	0,08013 5599	0,08002 5256	0,07000 7533	0,08899 758	0,27192 691
279	0,09918 8276	0,08084 6258	0,08149 7811	0,07127 7373	0,09193 3802	0,28258 9376
278	0,09963 2859	0,08080 1956	0,08257 9501	0,07283 8113	0,09592 7514	0,29424 0385
277	0,10023 6081	0,08115 2834	0,08350 9065	0,07407 0558	0,09799 7382	0,30215 6866
276	0,10036 6361	0,08140 4224	0,08409 638	0,07454 6725	0,09958 8744	0,30722 4453
275	0,10044 3862	0,08142 5428	0,08428 6273	0,07489 489	0,10076 4103	0,30745 405
274	0,10074 2161	0,08149 0502	0,08407 0057	0,07505 5748	0,10020 5466	0,30501 8634
273	0,10054 8007	0,08070 1813	0,08403 3333	0,07492 9245	0,10037 0243	0,30298 1824
272	0,10077 4907	0,08146 2458	0,08382 4933	0,07528 8311	0,10126 3151	0,30253 5743
271	0,10083 691	0,08088 8048	0,08411 9476	0,07580 8719	0,10276 1395	0,30291 4023
270	0,10087 1556	0,08105 3957	0,08492 1286	0,07570 1773	0,10345 5856	0,30234 6438
269	0,10139 2858	0,08170 0593	0,08455 1752	0,07653 7706	0,10381 5168	0,29887 116
268	0,10208 5464	0,08227 5771	0,08515 6322	0,07738 5858	0,10333 0948	0,29285 2491
267	0,10235 0682	0,08229 6416	0,08503 934	0,07695 6414	0,10214 5195	0,28389 9903
266	0,10226 1111	0,08274 5709	0,08483 6029	0,07644 7807	0,10081 6466	0,27663 8806
265	0,10251 0475	0,08300 0533	0,08486 8789	0,07666 678	0,10017 1723	0,26940 6974
264	0,10262 0818	0,08306 7946	0,08535 4805	0,07628 3649	0,09911 7629	0,26369 825
263	0,10286 9406	0,08288 5139	0,08492 925	0,07649 6214	0,09832 8479	0,25825 6853
262	0,10289 2891	0,08335 5732	0,08469 7455	0,07643 2496	0,09719 041	0,25332 1856

261	0,10320 2827	0,08338 8262	0,08493 904	0,07612 9638	0,09585 0557	0,24840 5054
260	0,10316 6811	0,08369 8891	0,08450 6378	0,07582 2279	0,09512 5377	0,24477 6011
259	0,10380 2055	0,08412 1674	0,08487 118	0,07628 0907	0,09390 0181	0,24290 7137
258	0,10428 1902	0,08433 2854	0,08517 4151	0,07632 5737	0,09351 9658	0,24263 1555
257	0,10534 9012	0,08532 2328	0,08593 2955	0,07725 6568	0,09336 4485	0,24466 2181
256	0,10582 8427	0,08582 1278	0,08656 7126	0,07680 9302	0,09366 9809	0,24854 9268
255	0,10711 088	0,08691 2699	0,08762 3745	0,07796 2622	0,09364 6042	0,25459 7157
254	0,10825 9864	0,08836 8639	0,08867 9358	0,07903 9231	0,09469 8191	0,26299 718
253	0,10995 1466	0,09003 9723	0,09076 2928	0,07995 265	0,09543 8004	0,27299 4548
252	0,11147 8329	0,09174 1718	0,09216 4472	0,08158 6041	0,09701 8123	0,28606 8052
251	0,11429 2085	0,09388 3827	0,09496 2806	0,08366 964	0,09885 3014	0,30206 9336
250	0,11657 7126	0,09635 5595	0,09800 192	0,08651 3989	0,10192 2058	0,32123 5031
249	0,12006 5652	0,09987 8147	0,10115 0475	0,08925 6667	0,10527 6071	0,34302 4015
248	0,12350 7671	0,10306 979	0,10525 3808	0,09262 6721	0,10905 1183	0,36817 6758
247	0,12840 9803	0,10705 056	0,11032 0076	0,09717 7617	0,11360 1275	0,39646 4169
246	0,13313 7837	0,11290 4243	0,11671 9924	0,10251 4081	0,11939 8013	0,42821 3924
245	0,13970 8534	0,11835 8344	0,12399 6235	0,10880 1164	0,12593 7596	0,46406 582
244	0,14699 3369	0,12511 9314	0,13294 8965	0,11621 5587	0,13365 525	0,50268 6739
243	0,15578 9211	0,13312 605	0,14233 2107	0,12468 5817	0,14274 4258	0,54530 8292
242	0,16520 0323	0,14206 0742	0,15413 1323	0,13471 3501	0,15291 9784	0,59145 9811
241	0,17645 2935	0,15277 9445	0,16653 7479	0,14618 7216	0,16497 6284	0,63876 8137
240	0,18848 2523	0,16410 4804	0,18097 423	0,15811 4627	0,17790 0285	0,68912 7028

239	0,20230 0221	0,17696 0796	0,19677 9639	0,17207 627	0,19241 4165	0,74051 2371
238	0,21685 5153	0,19117 0812	0,21430 0349	0,18683 0267	0,20825 0791	0,79268 0144
237	0,23361 9347	0,20619 1525	0,23362 3415	0,20350 6157	0,22504 6828	0,84606 5998
236	0,24996 9572	0,22314 2415	0,25366 1513	0,22086 6785	0,24361 7714	0,89960 8314
235	0,26839 9924	0,24059 0513	0,27465 2332	0,23899 9397	0,26223 3555	0,95347 5714
234	0,28779	0,25969 5888	0,29630 5925	0,25761 6311	0,28203 3682	1,00665 9508
233	0,30604 6277	0,27934 4589	0,31824 854	0,27671 4027	0,30177 3727	1,05905 4255
232	0,32502 7257	0,29912 2572	0,34047 2728	0,29592 4753	0,32146 728	1,11040 4849
231	0,34241 423	0,31875 3809	0,36094 8265	0,31428 4593	0,34080 2491	1,15836 6799
230	0,35859 9097	0,33876 8691	0,37950 2446	0,33100 0775	0,35914 3496	1,20469 3556
229	0,37350 4371	0,35723 7458	0,39541 48	0,34641 8351	0,37626 6033	1,24719 8105
228	0,38602 9959	0,37587 2135	0,40968 287	0,36098 0064	0,39233 0498	1,28788 9957
227	0,39609 7004	0,39281 6514	0,42061 6031	0,37238 7767	0,40678 3015	1,32507 7772
226	0,40400 067	0,40856 1289	0,42849 5407	0,38224 5004	0,41975 9333	1,35962 7604
225	0,40864 4915	0,42247 9749	0,43311 5363	0,38926 5567	0,43139 2789	1,39149 0459
224	0,41061 9319	0,43585 5508	0,43419 7485	0,39319 7477	0,44008 8719	1,41916 8949
223	0,41070 7384	0,44843 8764	0,43178 8445	0,39559 7428	0,44724 9323	1,44347 3577
222	0,40822 9291	0,45896 6881	0,42694 2587	0,39559 0693	0,45219 7194	1,46142 5662
221	0,40408 4712	0,46929 1955	0,41946 1846	0,39301 7918	0,45421 1384	1,47219 789
220	0,39726 3944	0,47916 1471	0,40944 3915	0,38792 3688	0,45351 9017	1,47726 7265
219	0,38982 4212	0,48827 5021	0,39789 5277	0,38190 949	0,45072 5049	1,47527 8497
218	0,38143 7391	0,49758 786	0,38458 7258	0,37506 8635	0,44603 8872	1,46750 8793

217	0,37304 4133	0,50689 8224	0,37216 422	0,36694 476	0,43970 2123	1,45767 9272
216	0,36459 7231	0,51740 2113	0,35894 4356	0,35950 2643	0,43282 9917	1,44856 5125
215	0,35736 2986	0,52845 4721	0,34745 2432	0,35271 1022	0,42635 2322	1,44284 761
214	0,35234 7285	0,54093 3967	0,33768 3052	0,34720 9185	0,42188 7726	1,44618 392
213	0,34803 173	0,55442 7087	0,32997 5754	0,34287 3365	0,41852 4861	1,46072 7096
212	0,34587 1121	0,56862 092	0,32488 4564	0,34100 2107	0,41722 7417	1,49096 8108
211	0,34563 6308	0,58362 1144	0,32164 1237	0,34054 7741	0,41702 6937	1,53601 8968
210	0,34791 3772	0,60065 341	0,32265 392	0,34220 9429	0,41881 1262	1,60132 2174
209	0,35249 6952	0,61773 8068	0,32680 5651	0,34622 9971	0,42271 6349	1,68838 203
208	0,36007 2702	0,63620 317	0,33428 9581	0,35311 9373	0,42895 9459	1,80090 1294
207	0,37009 1796	0,65529 1379	0,34565 5531	0,36238 3336	0,43801 9812	1,93789 1722
206	0,38357 3711	0,67556 0355	0,36258 5574	0,37587 4519	0,45007 9858	2,09805 5363
205	0,40142 259	0,69766 8195	0,38386 938	0,39184 8475	0,46527 5914	2,27485 7044
204	0,42365 8222	0,72152 3702	0,41161 5729	0,41206 038	0,48554 7453	2,46527 648
203	0,44974 5178	0,74810 9877	0,44429 5883	0,43719 4735	0,51116 1506	2,65092 4921
202	0,48097 384	0,77753 6035	0,48416 1764	0,46568 4742	0,54313 7848	2,82882 7143
201	0,51683 1935	0,80917 2809	0,53012 3413	0,50137 5616	0,58122 6051	2,96511 5309
200	0,55982 4705	0,84775 6743	0,58572 7871	0,54451 9365	0,63271 7669	3,10139 2984

ANEXO H DATOS ISOTERMAS

CRISTAL VIOLETA (mg/L)									
Diluciones	abs co	Co (ppm)	abs ce	Ce (ppm)	qe (mg/g)	1/ce	Ce/qe (g/L)	ln(qe)	ln(Ce)
0	1,2875	7,33275961	0,12	0,63453815	2,6793	1,57594937	0,236830835	0,98555131	-0,45485786
20	1,2599	7,174411933	0,112	0,58864028	2,6343	1,69883041	0,22345152	0,96862078	-0,52994002
40	1,125	6,400458979	0,094	0,48537005	2,3660	2,06028369	0,20514064	0,8612158	-0,72284369
60	0,84	4,765347103	0,06	0,29030407	1,7900	3,44466403	0,162179487	0,58222524	-1,23682638
80	0,74	4,191623637	0,05	0,23293173	1,5835	4,29310345	0,147101449	0,45962291	-1,45700989
100	0,5042	2,838783706	0,03	0,11818703	1,0882	8,46116505	0,108603965	0,08456049	-2,13548688

FUSCINA (mg/L)									
Diluciones	abs co	Co (ppm)	abs ce	Ce (ppm)	qe (mg/g)	1/ce	Ce/qe (g/L)	ln(qe)	ln(Ce)
0	1,935	1,90430622	0,123	0,09808612	0,7225	10,195122	0,13576159	-0,32505442	-2,32190937
20	1,9	1,86941786	0,12	0,09509569	0,7097	10,5157233	0,13398876	-0,34287226	-2,35287159
40	1,736	1,70594099	0,103	0,07814992	0,6511	12,7959184	0,12002449	-0,42906681	-2,54912624
60	1,1	1,0719697	0,065	0,04027113	0,4127	24,8316832	0,09758454	-0,8850842	-3,21212038
80	1,005	0,97727273	0,06	0,03528708	0,3768	28,3389831	0,09365079	-0,97605597	-3,34423835
100	0,4	0,37420255	0,033	0,00837321	0,1463	119,428571	0,05722071	-1,92187905	-4,78271846

ANEXO I

AZUL DE METILENO (mg/L)									
Diluciones	abs co	Co (ppm)	abs ce	Ce (ppm)	qe (mg/g)	1/ce	Ce/qe (g/L)	ln(qe)	ln(Ce)
0	0,41	2,247624371	0,055	0,26327557	0,7937	3,79830149	0,331690141	-0,23099993	-1,33455399
20	0,397	2,174958077	0,05	0,235327	0,7759	4,24940618	0,303314121	-0,25379294	-1,44677925
40	0,38	2,079932923	0,044	0,20178871	0,7513	4,95567867	0,26860119	-0,28600656	-1,60053413
60	0,35	1,912241476	0,035	0,15148127	0,7043	6,60147601	0,215079365	-0,35054508	-1,88729326
80	0,235	1,269424259	0,014	0,03409726	0,4941	29,3278689	0,069004525	-0,70495502	-3,37853822
100	0,229	1,23588597	0,013	0,02850755	0,4830	35,0784314	0,059027778	-0,72783931	-3,55758645

CINETICAS

Cinética cristal violeta

t ^{1/2}	t (min)	ABS FINAL	Cf (mg/L)	qt(mg/g)	Log(qe-qt)	t/qt (ming/ug)
0	0	0,19198757	1,04754776	0	-0,48718669	*
5	10	0,0712537	0,3548692	0,27707142	- 1,313138226	36,09177711
15	30	0,06107474	0,29647014	0,30043105	- 1,597470116	99,85652347
35	70	0,05875879	0,28318295	0,30574592	- 1,700040995	228,948269
50	100	0,05563663	0,26527039	0,31291095	- 1,893274885	319,5797441
60	120	0,05006525	0,2333061	0,32569666	* -	368,4409864

Cinética fucsina

t ^{1/2}	t (min)	ABS FINAL	Cf (mg/L)	qt(mg/g)	Log(qe-qt)	t/qt (ming/ug)
0	0	0,2704275	0,2450433 6	0	- 1,0510516 5	*

5	10	0,0836670 6	0,0588786 5	0,0744658 8	- 1,8403229 1	134,28968 7
15	30	0,0627977 3	0,0380758 8	0,0827869 9	- 2,2130678 5	362,37578 1
35	70	0,0573485	0,0326440 4	0,0849597 3	- 2,4034237 6	823,91978 9
50	100	0,0528873 5	0,0281971 2	0,0867384 9	- 2,6633314 5	1152,8906 7
60	120	0,0474423 8	0,0227695 1	0,0889095 4	*	1349,6864 8

CINETICA AZUL DE METILENO						
t^{1/2}	t (min)	ABS FINAL	Cf (mg/L)	qt(mg/g)	Log(qe-qt)	t/qt (ming/ug)
0	0	0,1090290 2	0,5652824 2	0	- 0,8381024 6	*
5	10	0,0519507 8	0,2462313	0,1276204 5	- 1,7555630 9	78,357348 3
15	30	0,0488927 1	0,2291375 6	0,1344579 4	- 1,9698471 1	223,11809 6
35	70	0,0487587 1	0,2283885 5	0,1347575 5	- 1,9821589 6	519,45142 4
50	100	0,0446686 4	0,2055262	0,1439024 9	- 2,8946874 4	694,91502
60	120	0,0440986 5	0,2023401 5	0,1451769 1	*	826,57773 9

