

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

OBTENCIÓN DE ADSORBENTES LIGNOCELULOSOS CON ALTA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE METALES PESADOS POR MODIFICACIÓN QUÍMICA

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Br. Gabriel A. Bolívar V.
Para optar al Título de
Ingeniero Químico

Caracas, 2010

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

OBTENCIÓN DE ADSORBENTES LIGNOCELULOSOS CON ALTA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE METALES PESADOS POR MODIFICACIÓN QUÍMICA

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Alejandra Meza

TUTOR INDUSTRIAL: Prof. Narciso Pérez

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Br. Gabriel Bolívar
Para optar al Título de
Ingeniero Químico

Caracas, 2010

Caracas, Noviembre de 2010

Los abajo firmantes, miembros del jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por el bachiller Gabriel Antonio Bolívar Viloría, titulado:

**“OBTENCIÓN DE ADSORBENTES LIGNOCELULOSOS CON ALTA
CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE METALES PESADOS POR
MODIFICACIÓN QUÍMICA”**

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudio conducente al título de Ingeniero Químico, y sin que esto signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran **APROBADO**.

Prof. Johliny Casanova
Jurado

Prof. Carolina Pfaff
Jurado

Prof. Narciso Pérez
Tutor

Prof. Alejandra Meza
Tutora

DEDICATORIA

A mis sobrinos Jesús Enrique y Fabricio

que llenaron de felicidad el hogar

A mis padres y a mi hermana que creyeron en mi y me ayudaron

a lograr una de mis metas más soñadas

Al Hombre Sur y al pueblo venezolano que con conciencia y hechos revolucionarios

nos hará libres.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres por su incansable apoyo y amor a lo que hice y que a pesar de las adversidades que hemos podido pasar nunca pusieron de lado mi educación, este título es tanto mio como de ustedes, los amo hoy y siempre. A mi única hermana, Gabriela que siempre confió en mi y no dudó en brindarme apoyo cuando lo necesité, fuiste mi camino a seguir cuando te vi de toga y birrete y fue cuando dije “Eso es lo que quiero yo”, gracias por todo hermana, te quiero mucho al igual que a tu compañero de vida, César que más que un cuñado ha sido un compañero incondicional para todos en la casa y gracias a él pude lograr muchas cosas a lo largo de mi carrera. A mi hermano “sultán” que aunque hoy no está conmigo celebrando este triunfo, fue más que una mascota.

A mis tías Noris, Luz, Gloria y “Nena” y a cada uno de mis primos Hubert, “Gregory”, Erick, Jonathan, Johana, Yanna y “Gustavito” que gracias a sus buenos deseos de permanecer siempre juntos hoy celebran conmigo la llegada del primer Ingeniero de la familia, los quiero mucho y gracias por todo.

Gracias a la Universidad Central de Venezuela que pese a las sombras que la cubren fue mi segundo hogar y siempre estaré orgulloso de decir “Soy Ucevista” y más aún ser de la mejor facultad de esta Universidad, la facultad de Ingeniería. A la Universidad Simón Bolívar por ser el espacio en donde pude lograr desarrollar mi trabajo de grado.

Al Profesor Narciso Pérez y su esposa Alejandra Meza que luego de haber sido mis profesores en los comienzos de mi carrera confiaron en mi para este trabajo de grado y me ayudaron en todo lo que estuvo a su alcance, gracias totales por el apoyo y mostrar siempre interés, responsabilidad y profesionalismo en lo que logramos juntos. A Diego y a Gilberto, por su paciencia y ayuda en todo lo que hice en el laboratorio de la Universidad Simón Bolívar.

A los profesores de la Escuela de Ingeniería Química: Oropeza, Mariluz, Vizcaya, Johnny, María, Johliny, Yeyo, Alí, Kum, Trino, Adriana, Lago, etc. que me brindaron todo el conocimiento a lo largo de estos 6 años de carrera y muchos de ellos más que profesores se convirtieron en “panas” sin dejar de lado el profesionalismo que los caracteriza, gracias por todo colegas.

A mi vecina-amiga-camarada Gaby, gracias por existir, vivir en frente de mi casa y estudiar lo mismo que yo, sin ti creo que estas líneas no existirían, gracias por todo. Dayenni, pensé que lo lograríamos juntos pero no importa, aquí estoy agradeciéndote toda tu paciencia y honestidad conmigo, eres la mejor, en serio y te quiero muchísimo, nunca lo olvides. Angela Limpio, eres y serás única, tu paciencia, tus consejos y tu sabiduría es responsable en gran parte de esta meta lograda, no te pierdas que siempre hacen falta tus palabras, te quiero mucho y gracias. Xuxangela, gracias por todo tu apoyo siempre y estar ahí cuando más lo necesité, igualmente tus hermanas que siempre formaron parte de nuestras lagrimas y triunfos, las quiero a

todas. Ángela Mujica, mil gracias por todo lo que pudimos lograr a lo largo de la carrera y en especial en la etapa final donde no dudaste en brindarme tu mano para lograr lo que tanto habíamos soñado, lo logramos y no sabes cuanto me alegra graduarme contigo, gracias totales. Nancy, Eliana, Ariadna, Denise ustedes cuatro son las mejores y les agradeceré siempre ser mis amigas y creer en mí, las quiero. Andrea, Ramón y Richard gracias por ser mis “camaradas” en las buenas y en las malas, fueron parte importante en mi vida universitaria y lo serán en lo que me queda de vida, los quiero amigos.

A “lulu” por ser parte importante de mi vida y siempre estar ahí cuando más te necesité, fuiste una compañera incondicional y gracias por tu paciencia y buenos consejos, te quiero mucho shangocita.

A mis amigos y camaradas Nestor y Carlos “Parrilla” por ser más que amigos, hermanos. Gracias por estar siempre ahí amigos, creer en mí, apoyarme y aconsejarme, cuenten conmigo para lo que sea, ¡Venceremos!. A mis panas Achelpohlianos Erick, Ricardo y Kleyver, gracias por estar todavía ahí siempre presentes para recordar los viejos momentos y celebrar los triunfos, un abrazo. A mi camarada y hermano Leal gracias por tus palabras de aliento, tu envidiable sabiduría y tu convicción revolucionaria que me ayudó tanto a ser ingeniero y gracias al camarada Victor por estar en los momentos buenos y malos, brindándome la mano para salir adelante, los quiero a los dos (atorrantes como son). A Endrinita, por ser especial conmigo, gracias por creer en mí y estar siempre pendiente de mis logros, te quiero camarada.

Gracias totales a : Greissy, Carlchucho, Patty, Andreina, Luis Orellana, Leonardo Ortiz, Dhaveline, Maoly, Brayan, Charles, Nathaly, Barbara, Jose Gregorio, Aurimar, Andrés, Melody, Miguel y disculpen si me faltó alguien pero fueron muchos a los que hoy y siempre debo agradecerles. Finalmente, le agradezco a la Barra del Caracas F.C. por enseñarme que los domingos no son para estudiar, más que una barra una familia.

Bolívar V., Gabriel A.

**OBTENCIÓN DE ADSORBENTES LIGNOCELULOSOS CON ALTA
CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE METALES PESADOS POR
MODIFICACIÓN QUÍMICA**

Tutores Académicos: Prof. Narciso Pérez. Profa. Alejandra Meza

**Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química
2010, 84 pág.**

Palabras Claves: Adsorción, ligninas, carboxilación, metales pesados, modelo de
Langmuir

Resumen. El proceso de adsorción del níquel y el vanadio con la lignina es de tipo química (quimisorción), lo que indica que un aumento en los grupos que son centros activos de la adsorción debería aumentar la capacidad adsorptiva de la misma y ésta se puede lograr mediante la incorporación de grupos carboxilos a la molécula de lignina. El objetivo principal de esta investigación es modificar la estructura de la lignina comercial (Indulin AT) para incrementar su capacidad adsorptiva empleando el mejor agente carboxilante y nitrante, lo que le permitiría ser competitiva con otros adsorbentes comerciales como el carbón activado. Además, se construyeron isotermas de adsorción para lignina nitrada bajo condiciones de modificación determinadas por Ruiz y Tahan (2008) y se determinó el modelo matemático que más se ajusta a esta adsorción.

Para lograr estos objetivos se realizó el diseño de dos procedimientos experimentales de carboxilación. El proceso de carboxilación con CO_2 originó muestras bien diferenciadas en sus estructuras, se observó que en sus espectros de IR, la incorporación de los derivados de ácidos carboxílicos se llevó a cabo en los fenoles de la molécula. Se reportó un máximo de adsorción de 98,4% en níquel para las muestras que presentaron la carboxilación y un máximo de 32,8% para vanadio.

El proceso de carboxilación con NaHCO_3 no afectó significativamente la estructura de las moléculas de lignina, dando como resultado una disminución en la capacidad de adsorción de dichas muestras tanto de níquel como de vanadio, debido a la pérdida de los grupos funcionales capaces de realizar la quimisorción.

El estudio de la calidad para conocer la eficiencia en la producción del adsorbente y su capacidad de adsorción, arrojó que el mejor adsorbente fue la lignina carboxilada con $\text{CO}_{2(g)}$ a condiciones de 90°C de temperatura, un flujo de $\text{CO}_{2(g)}$ de 30 mL/min con un tiempo de reacción de 60 min y agitación a 300 rpm con un valor de 0,74.

Al estudiar los equilibrios de adsorción, se determinó que el modelo propuesto por Langmuir es el que mejor se ajustó al proceso de adsorción de níquel y vanadio para la lignina nitrada, arrojando valores cercanos a los reales y mostrando una tendencia a la saturación del adsorbente.

INDICE GENERAL

INDICE DE TABLAS	XI
INDICE DE FIGURAS.....	XII
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO I FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN	3
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	3
1.2 ANTECEDENTES	5
1.3 OBJETIVOS	8
1.3.1 Objetivo General	8
1.3.2 Objetivos Específicos	8
CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO	9
2.1 ADSORCIÓN	9
2.1.1 Definición de adsorción.....	9
2.1.2 Tipos de adsorción	10
2.1.3 Adsorbentes	11
2.1.4 Tipos de adsorbentes.....	12
2.1.5 Factores que afectan la adsorción	13
2.2 BIOSORCIÓN	14
2.2.1 Ventajas de la biosorción.....	14
2.2.2 Factores que afectan la biosorción	15
2.3 LIGNINA	15
2.3.1 Estructura de la Lignina.....	17
2.3.2 Grupos funcionales presentes.....	17
2.3.3 Propiedades de la lignina.....	19
2.3.4 Clasificación de las ligninas	20
2.3.5 Lignina como adsorbente de metales pesados.....	21

2.4 REACCIONES DE MODIFICACIÓN DE LA LIGNINA.....	21
2.4.1 Nitración	22
2.4.2 Carboxilación	24
2.5 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.....	26
2.5.1 Isoterma de Langmuir.....	27
2.5.2 Isoterma de Freundlich	27
2.5.3 Isoterma de BET (Brunauer, Emmett y Teller).....	28
2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	30
2.6.1 Espectro de Infrarrojo (IR)	30
2.6.2 Espectro de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP).....	30
 CAPITULO III MARCO METODOLÓGICO	 31
3.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	31
3.2 PROCESO EXPERIMENTAL	31
3.2.1 Obtención de lignina modificada.....	32
3.2.2 Proceso de Adsorción	36
3.2.3 Caracterización de los grupos funcionales presentes.....	37
 CAPITULO IV DISCUSION DE RESULTADOS	 39
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA LIGNINA (INDULIN AT).....	39
4.1.1 Caracterización Física.....	39
4.1.2 Caracterización química de la lignina empleando IR	40
4.1.3 Selección del agente carboxilante.....	42
4.2 ANÁLISIS DE MODIFICACIÓN DE LIGNINA.....	44
4.2.1 Carboxilación de la lignina con el agente carboxilante CO ₂	44
4.2.2 Análisis IR de las ligninas carboxiladas con CO ₂	49
4.2.3 Proceso de Adsorción de la lignina modificada con CO ₂	52
4.2.4 Análisis IR de las ligninas carboxiladas con NaHCO ₃	59
4.2.5 Proceso de Adsorción de la lignina modificada con NaHCO ₃	60
4.3 OBTENCIÓN DEL EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN.....	64
4.4 OBTENCIÓN DE LA CALIDAD DEL ADSORBENTE	70

4.4.1 Calidad para la lignina obtenida por carboxilación con CO ₂ y su proceso de adsorción con Níquel.....	71
4.5 PROPUESTAS DE RESULTADOS OBTENIDOS.....	74
CONCLUSIONES	75
RECOMENDACIONES.....	78
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	79
ANEXOS.....	84

INDICE DE TABLAS

TABLA N° 1 – Diferencia entre fisisorción y quimisorción.....	11
TABLA N° 2- Propiedades físicas de los adsorbentes más usados.....	12
TABLA N° 3 – Contenidos típicos de lignina en diversas maderas americanas.....	16
TABLA N° 4- Modelos empíricos de isothermas de adsorción	29
TABLA N° 5 – Pruebas para la modificación de lignina con CO ₂	33
TABLA N° 6 – Datos para la modificación de lignina con agente carboxilante CO ₂	34
TABLA N° 7 – Datos para la modificación de la lignina con CO ₂ a partir de NaHCO ₃	35
TABLA N° 8 – Pruebas de adsorción de metales sobre lignina modificada	37
TABLA N° 9- Caracterización química del Indulin AT	39
TABLA N° 10 – Propiedades físico-químicas del Indulin AT.....	40
TABLA N° 11 – Características de los agentes carboxilantes	44
TABLA N° 12 – Parámetros experimentales de equilibrios de adsorción para lignina nitrada y puesta en adsorción con níquel y vanadio.....	64
TABLA N° 14- Parámetros matemáticos obtenidos para los modelos de Langmuir, Freundlich y BET para adsorción de níquel y vanadio	69
TABLA N° 15 – Concentraciones finales de níquel y vanadio para las experiencias con CO ₂	84
TABLA N° 16 – Porcentaje de adsorción de níquel y vanadio para las experiencias con CO ₂	85
TABLA N° 17 – Concentraciones finales de níquel y vanadio para las ligninas carboxiladas con NaHCO ₃	86
TABLA N° 18 – Valores para el calculo de la calidad	87

INDICE DE FIGURAS

FIGURA N° 1 – Diferencia entre absorción y adsorción	10
FIGURA N° 2 – Estructura de la lignina	19
FIGURA N° 3- Grupos nitros presentes en la lignina.....	22
FIGURA N° 4 – Reacción de nitración en aromáticos	23
FIGURA N° 5 – Reacción de formación del ion nitronio.....	23
FIGURA N° 6 – Ataque del electrófilo.....	23
FIGURA N° 7 – Formación de nitrobenzeno	23
FIGURA N° 8 – Oxidación catalítica.....	24
FIGURA N° 9- Reacción de carboxilación por reactivos de Grignard.....	25
FIGURA N° 10 Reacción de Kolbe-Schmitt.....	25
FIGURA N° 11 – Introducción del grupo carboxilo en el fenol por Kolbe-Schmitt ..	26
FIGURA N° 12 – Espectro de IR del Indulin AT	41
FIGURA N° 13- Trazas brillantes en las muestras de ligninas carboxiladas con CO ₂	47
FIGURA N° 14 – Diferencia de color del Indulin AT y la lignina nitrada.....	48
FIGURA N° 15 – Diferencia entre el Indulin AT y la lignina carboxilada	49
FIGURA N° 16 – Espectro de IR de las ligninas A,F y L e Indulin AT.....	50
FIGURA N° 17 – Enlaces y banda de absorción de IR característicos de un ácido carboxílico	51
FIGURA N° 18 - Reacción de sustitución de CO ₂ en un fenol	51
FIGURA N° 19 – Espectro de IR de las ligninas modificadas O y P	52
FIGURA N° 20 – Porcentajes de adsorción de níquel de la lignina carboxilada con CO ₂	53

FIGURA N° 21 – Porcentajes de adsorción de vanadio de la lignina carboxilada con CO ₂	56
FIGURA N° 22 – Espectros de IR de las ligninas modificadas por carboxilación Q,R y S.....	59
FIGURA N° 23 - Porcentaje de adsorción de níquel de las ligninas modificadas con NaHCO ₃	61
FIGURA N° 24 – Porcentajes de adsorción de vanadio de las ligninas modificadas con NaHCO ₃	62
FIGURA N° 25 – Diferencia entre las soluciones de níquel y vanadio luego de la adsorción con ligninas nitradas y carboxiladas	63
FIGURA N° 26 – Resultados experimentales para adsorción de vanadio.....	65
FIGURA N° 27 – Isotermas de adsorción de vanadio	66
FIGURA N° 28 – Resultados experimentales para adsorción de níquel.....	67
FIGURA N° 29 – Isotermas de adsorción de níquel.....	68
FIGURA N° 30 – Valores de calidad para las ligninas modificadas y puestas en adsorción con níquel.....	71
FIGURA N° 31- Valores de calidad para las ligninas modificadas y puestas en adsorción con vanadio.....	72
FIGURA N° 32 – Valores de calidad para las ligninas modificadas y puestas en adsorción con níquel y vanadio	73

INTRODUCCIÓN

El uso de materiales biológicos (biosorbentes) para la limpieza y recuperación de metales pesados en corrientes líquidas son competitivamente más económicos que los procesos que existen en la actualidad.

La lignina proveniente de árboles, planta y residuos de la industria del papel, es un recurso renovable muy abundante que es considerado un pasivo ambiental por ser un desecho de los procesos industriales tales como la producción de papel (Rivas, 2007).

En la búsqueda de un uso comercial y competitivo para la lignina se encuentra el de mejorar su capacidad adsorptiva para níquel y vanadio. En trabajos anteriores se obtuvo mejoras para la adsorción de níquel que para vanadio, lo cual se puede atribuir a la presencia limitada de grupos que contengan electrones libres que favorezcan la formación de quelatos entre un oxígeno y el metal. Para mejorar la capacidad adsorptiva de la lignina, se podría aumentar la presencia de oxígeno en la molécula.

El objetivo principal de esta investigación es modificar la estructura superficial de la lignina para incrementar la capacidad de adsorción de la misma empleando un agente carboxilante. Además, construir isotermas de adsorción de lignina modificada por nitración a las mejores condiciones encontradas por Ruiz y Tahan (2008) y determinar el modelo matemático que mejor se ajusta a esta adsorción. De igual forma, se determinó el parámetro de calidad que relaciona la obtención del adsorbente con su capacidad de adsorción para hacer aún más competitiva a la lignina como adsorbente comercial y reducir costos y gasto energético.

Entre los agentes carboxilantes que se utilizaron se encuentran el CO_2 y el NaHCO_3 , capaces de modificar la lignina sin obtener reacciones secundarias que representaran una ruptura de la molécula o destrucción de la misma. Para la nitración, se utilizó HNO_3 a una concentración de 10% p/p.

Se verificó la presencia de los derivados de los ácidos carboxílicos a través de un espectro de IR y la capacidad de adsorción a través de un espectro de plasma

acoplado inductivamente (ICP) que medía la concentración de metales antes y después del proceso de adsorción.

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

En este capítulo se presentan las bases que motivan el desarrollo del Trabajo Especial de Grado, comenzando por el planteamiento del problema, los objetivos a alcanzar y finalmente antecedentes que aportan información útil para la realización del mismo.

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La industria del papel ha sido considerada como una de las más grandes consumidoras de recursos naturales (madera y agua) y energía (restos fósiles y electricidad) y una de las más contribuyentes a la descarga de contaminantes al medio ambiente (Ortuño, 1999). Por ello, surge la búsqueda de nuevas alternativas para la solución de estos problemas y en la actualidad muchas empresas se han visto en la necesidad de invertir parte de sus ganancias en modificar sus procesos para reducir sus agentes contaminantes progresivamente. El grupo TECALL de la Universidad Simón Bolívar ha planteado a la industria petrolera la posibilidad de mejorar su proceso de coquificación retardada para reducir metales pesados contaminantes como el níquel y vanadio, mediante un proceso de desmetalización del coque. Este proceso es capaz de remover una parte importante de los metales presentes en el coque generando una corriente de licores ácidos, de la cual se pueden obtener beneficios por medio de la purificación del licor de desmetalización del coque. Para ello, se recurrió a la lignina proveniente de los licores negros de la industria papelera, producto secundario que es usado en su gran mayoría como combustible. Ésta ha demostrado una buena capacidad adsortiva sobre estos metales y más aun ha demostrado ser un mejor y más económico adsorbente que los usados comercialmente.

Para optimizar el proceso de adsorción del níquel y vanadio con ligninas se debe incrementar su capacidad adsortiva, ya que la adsorción es primordialmente del tipo química (Morton, 1996). Este aumento de la capacidad adsortiva se puede lograr

incrementando y/o modificando la cantidad de grupos funcionales en la superficie que sean capaces de adsorber los metales mencionados. En el pasado, el aumento de los grupos funcionales fue posible por medio de nitración (Ruiz y Tahan 2008) y oxidación (Rivas, 2007), en donde la lignina fue capaz de aumentar su capacidad de adsorción al ser sometida a estos procesos manteniendo ciertos parámetros controlados, tales como pH, temperatura, agitación y tiempo.

La presencia de los grupos funcionales que contienen oxígeno con electrones libres ha demostrado ser el responsable en el mejoramiento en la capacidad de adsorción de la lignina y la carboxilación supone esa adición de nuevos grupos oxigenados (ácidos carboxílicos) en la cadena polimérica de la lignina.

El objetivo de este trabajo es realizar carboxilación a la lignina con CO₂ que permita la formación de grupos funcionales con presencia de oxígeno en la superficie de la lignina y comparar la diferencia de adsorción luego de ser sometida a este proceso. Además, se seleccionarán las mejores condiciones para la nitración efectiva de la lignina realizada en trabajos anteriores (Ruiz y Tahan, 2008) y se construirán las isotermas de adsorción de níquel y vanadio correspondientes para lograr determinar el máximo de adsorción que realmente puede llegar a alcanzar la lignina modificada por nitración.

1.2 ANTECEDENTES

El uso de absorbentes de bajo costo se investigó ampliamente desde la década de los 90 como una forma de reemplazo a los métodos existentes para remover metales pesados de soluciones acuosas. Las ligninas y los sustratos lignocelulósicos, que son materiales de origen vegetal (esencialmente desechos de la industria agrícola y de la madera) constituidos principalmente por celulosa y ligninas, se encuentran dentro de estos materiales.

A continuación, se presentan algunas publicaciones que hacen énfasis a estudios realizados en adsorción con ligninas modificadas químicamente y que otorgan una base de información importante para la correcta visualización de los posibles resultados que se obtendrán en este Trabajo Especial de Grado.

Pérez, N. Delgado, G y otros (2006a) estudiaron el proceso de adsorción de la lignina comercial Indulin AT en soluciones de níquel y vanadio, al variar pH de la solución, tiempo de contacto y cantidad de adsorbente. El proceso de adsorción se realizó mediante sistemas de carga, en el cual una cantidad previamente pesada del adsorbente se agregó a una solución del metal, primero níquel y luego vanadio (100 mL) de concentración conocida y cuyo valor de pH fue ajustado previamente mediante la adición de ácido o de base. La mezcla se mantuvo bajo agitación constante y a una temperatura fija. La concentración inicial y final del metal fue medida utilizando espectroscopía de plasma acoplado inductivamente (ICP). Como resultados se obtuvo que para Indulin AT los máximos porcentajes de adsorción de níquel y vanadio obtenidos a partir de soluciones ácidas estándar fueron 97% y 43% respectivamente, (a partir de soluciones de 20 ppm del metal utilizando 0,4 g de adsorbente y un pH inicial de solución igual a 4). Los porcentajes en peso de níquel y vanadio extraídos a partir de coque de petróleo fueron 24% y 34% respectivamente, resultando en licores ácidos que poseen concentraciones de 2,25 y 20 ppm respectivamente.

Hernández, A. (2007) El estudio se enfocó en la precipitación de lignina a partir de licor negro Kraft con el fin de innovar en nuevas tecnología que permitan la utilización de adsorbentes de bajo costos para la remoción de metales pesados níquel y vanadio. Se planteó optimizar el proceso de precipitación y por consiguiente la remoción de estos metales al variar las condiciones mecánicas de precipitación, como velocidad de agitación, tipo de agitación, disposición de reactivos, así como también el estudio de factibilidad del proceso precipitación-adsorción. Se reportó un valor que se ha llamado “calidad” que busca relacionar la cantidad de lignina producida con su capacidad adsortiva. Las condiciones que produjeron la fracción de lignina con mejor adsorción de Ni fueron con solución H_2SO_4 1 mol/l con pH final igual a 4, a una temperatura de $25^\circ C$ obteniendo una adsorción del 82,6% y 0,0894 mmol/gr. de lignina. Las condiciones que produjeron fracciones de lignina con mejor adsorción de V fueron con solución de HCl 0,01 mol/l, pH final = 2, y a una temperatura de $25^\circ C$ obteniendo una adsorción del 84,7% y 0,1053 mmol/gr. de lignina.

Rivas, G (2007) En este trabajo se propuso el empleo de lignina modificada por agentes oxidantes para mejorar la capacidad adsortiva de metales como níquel y vanadio provenientes de licores ácidos producidos de la desmetalización y desulfuración de coque de petróleo. Este estudio tuvo como objetivo aumentar la cantidad de grupos oxigenados en la superficie que pueden reaccionar con los metales y se logró mediante la oxidación de las cadenas hidrocarbonadas con la ayuda de agentes oxidantes como $KMnO_4$ y por tratamiento térmico con aire, produciendo más sitios activos de adsorción de iones metálicos y por ende incrementando la capacidad adsortiva de lignina. Se llevó a cabo colocando en contacto la lignina con el agente oxidante, a través de un tratamiento térmico utilizando agua caliente y vapor de agua. Por otra parte se determinaron los efectos que tienen sobre la oxidación algunas variables de operación como concentración del agente oxidante, cantidad de agente oxidante, tiempo de oxidación. Para la modificación de lignina con vapor de agua, no se pudo lograr la oxidación deseada ya que se formaba una pasta que impedía el paso de vapor de agua a través de ella. En el proceso de oxidación con $KMnO_4$ al realizar

las pruebas de adsorción de níquel y vanadio, se encontró que el empleo de este oxidante desmejora la adsorción con níquel. Esta desmejora pudo suceder debido a que los grupos creados por la oxidación no formaban un complejo con el Ni^{+2} lo suficientemente estable. Las condiciones que produjeron gran cantidad de lignina oxidada con mejor adsorción de vanadio fueron: concentración de KMnO_4 0,15 M, tiempo de oxidación 60 min. y con un volumen de oxidante de 50 mL con una adsorción de 98,35%.

Ruiz A. y Tahan M. (2008): Este estudio se enfocó en seleccionar el mejor agente nitrogenante para modificar químicamente la lignina. La nitración aromática sucede con compuestos aromáticos gracias a un mecanismo de sustitución electrofílica aromática que incluye el ataque de un anillo bencénico rico en electrones por parte del ión nitronio. Fue necesaria la precaución al momento de seleccionar el agente a usar y las condiciones químicas y físicas de la reacción, ya que este tipo de reacciones tienden a ser explosivas. El mejor agente para la nitración fue el ácido nítrico, ya que no destruye la molécula de lignina en presencia de ácido sulfúrico. La temperatura de reacción para la nitración de la lignina se mantuvo en 2°C , con concentración de 10% p/p del agente nitrogenante y se comportó de manera estable para tiempos mayores a 50 minutos en donde hubo modificación tanto de alcoholes fenólicos como de alcoholes alifáticos. Para la nitración, debió usarse poca agitación y los mejores resultados de adsorción se obtuvieron cuando se llevó a cabo a una temperatura y concentración alta. Se determinó que la aminación no favorece la adsorción de níquel y vanadio, sino que la empeora.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo General

Obtener una lignina con alta capacidad de adsorción de metales pesados mediante el aprovechamiento de las mejores condiciones para la modificación química de los compuestos lignocelulosos, realizando la construcción y análisis de las isothermas de adsorción respectivas.

1.3.2 Objetivos Específicos

1. Diseñar un procedimiento experimental que permita poner en contacto a la lignina precipitada con un agente carboxilante como el CO₂.
2. Evaluar los cambios en la capacidad adsortiva de la lignina al ser sometida a una carboxilación por CO₂.
3. Identificar los grupos funcionales presentes en la lignina, a través de métodos espectroscópicos y evaluar la influencia de los mismos en la mejora de la capacidad adsortiva de la lignina.
4. Utilizar las mejores condiciones para la modificación química de ligninas presentadas en el trabajo de Ruiz y Tahan, 2008.
5. Modificar químicamente la lignina por medio de un proceso de nitración.
6. Construir las isothermas de adsorción de níquel y vanadio para ligninas modificadas por nitración.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

En este capítulo se presenta una serie de conceptos teóricos que son necesarios para el entendimiento de los aspectos involucrados en el desarrollo de este proyecto y principios que permiten un mejor entendimiento de la adsorción de metales pesados como el níquel y vanadio sobre la lignina.

2.1 ADSORCIÓN

2.1.1 Definición de adsorción

La adsorción es la remoción por adherencia de impurezas que pueden ser líquidas, gaseosas, materia suspendida, coloides, moléculas, átomos e iones disueltos de la sustancia en la superficie del sorbente. La sustancia que se adsorbe se conoce como *adsorbato* y la superficie donde ocurre dicha adsorción, se conoce como *adsorbente*. (Mejía, 2008).

La cantidad de material que se acumula depende del equilibrio dinámico que se alcanza entre el material que se adsorbe en la superficie y el que se evapora, y que normalmente dependen de la temperatura. Cuanto mayor sea la tasa de adsorción y menor la de desorción, mayor será la fracción de la superficie disponible que será cubierta por material adsorbido en el equilibrio. (Myers, 2004)

La adsorción es considerada como un tipo de filtración muy fina en donde las fuerzas moleculares en la superficie del adsorbente están en estado de insaturación. (Myers, 2004).

A diferencia de la adsorción, en la absorción ocurre penetración de una sustancia en la otra. En la Figura 1 se observa la diferencia entre una absorción y adsorción la cual radica en el hecho de que la absorción ocurre dentro y fuera del material y en la adsorción la atracción es solo superficial.

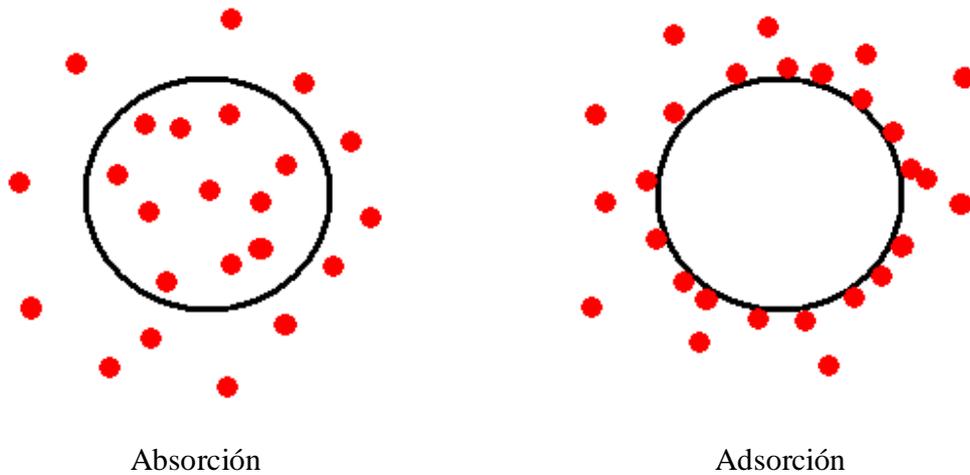


Figura N° 1. Diferencia entre Absorción y Adsorción

2.1.2 Tipos de adsorción

La adsorción, es gobernada por una atracción electro-química y según la naturaleza del enlace de adsorción, ésta puede ser física o química. La Adsorción física es conocida como Fisisorción y la Adsorción química como Quimisorción. (Barrow, 1964).

La fisisorción es la más frecuente, está gobernada por las fuerzas de Van Der Waals y la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, por el contrario, puede moverse por la interfase. Está asociada con una entalpía de adsorción numéricamente inferior a -40 kJ mol^{-1} , comparable a la entalpía de condensación y produce reacciones exotérmicas favoreciéndose así a bajas temperaturas.

La quimisorción se caracteriza por poseer energías de adsorción altas, valores numéricamente mayores a -80 kJ mol^{-1} , del orden de las de un enlace químico, debido a que el adsorbato forma enlaces fuertes que pueden ser iónicos o covalentes, localizados en los centros activos del adsorbente. Esta adsorción suele estar favorecida a una temperatura elevada y por esto, al momento de que ocurra una desorción, la temperatura es mucho mayor en la quimisorción (Treybal, 1997). En la tabla 1 se pueden ver las principales diferencias entre estos dos tipos de adsorción.

Tabla N°1. Diferencias entre Fisorción y Quimisorción
(Ruiz y Tahan, 2008)

	Fisorción	Quimisorción
Tipo de enlace	Van der Waals	Covalente
Velocidad	Alta	Baja
Estructura molecular	No cambia	Cambia
Alcance	Largo	Corto
Entalpía (valor absoluto)	Baja	Alta
Capas	Multicapas	Monocapa
Especificidad	Baja	Alta
Actividad	Sitios activos	Centros activos
Saturación	Multicapa/Monocapa	Monocapa
Cinética de Adsorción	Rápida	Variable
Rango de Temperaturas	Punto de Condensación del gas	Depende de cada molécula

2.1.3 Adsorbentes

Un adsorbente es un material, usualmente poroso por naturaleza, que posee una gran área superficial, la cual permite adsorber otras sustancias sobre su superficie a través de fuerzas intermoleculares. (Brandt, 2000).

Usualmente, éstos tienen forma de pastillas de moldeo, barras, molduras o monolitos con diámetros hidrodinámicos entre 0,5 y 10 mm. Deben tener una alta resistencia a la abrasión, estabilidad térmica y poros de diámetro pequeño lo que resultará en una mayor superficie expuesta y de esta manera mayor capacidad de adsorción, deben ser fáciles de obtener a bajo costo y tener la capacidad de regenerarse para poder reusarlos. Además, es necesario que posean una estructura de poros definida que permita el transporte de vapores (Brandt, 2000).

2.1.4 Tipos de adsorbentes

La mayoría de los adsorbentes industriales, se dividen en tres clases (Perry, 1997):

- (a) **Compuestos oxigenados:** Son típicamente hidrofílicos y polares, tales como gel de sílice.
- (b) **Compuestos a base de carbón:** Son hidrofóbicos y no polares, tales como el carbón activado y el grafito
- (c) **Compuestos poliméricos:** Pueden ser polares o no polares de acuerdo a los grupos funcionales que los conformen. La lignina es un ejemplo de este tipo de adsorbente polimérico.

A continuación, se presenta la tabla 2 donde expone las principales características de los adsorbentes más usados en la industria:

Tabla N° 2. Propiedades físicas de los adsorbentes más usados
(Perry, 1997)

Material	Porosidad Interna (%)	Densidad masiva seca(g/cm³)	Diámetro del poro (nm)	Área de la Superficie m²/g	Capacidad de adsorción kg/kg(seco)
Alúminas	57	0,85	4-14	250-360	0,25-0,33
Gel de Sílice	38-48	0,70-0,82	2,5	600-800	0,35-0,50
Zeolitas	30	0,62-0,68	0,3	700	0,21-0,23
Carbón Activado	70	0,50	3	400-700	0,5
Bio polimeros	-	-	5	1,37.10 ⁻³	-

2.1.5 Factores que afectan la adsorción

La eliminación de sustancias y/o contaminantes por medio de procesos de adsorción requiere el estudio de diversos parámetros que pueden alterar o favorecer el proceso. Para esto, es necesario conocer la naturaleza del adsorbato y la estructura o características del adsorbente. Cuando el adsorbato es un metal, se debe hacer énfasis en parámetros tales como: pH, temperatura, concentración de metal, agitación y tiempo de adsorción; debido a que se ha demostrado en estudios anteriores que su variación influye en la remoción del metal (Rivas, 2007) y (Ruiz y Tahan 2008).

Los parámetros más habituales a tomar en consideración son (Crockford y Knight, 1964):

- (a) **Distribución del tamaño del poro en el adsorbente:** dependiendo del tamaño y distribución de los poros en la superficie del adsorbente las moléculas serán capaces de penetrar en sus poros internos siendo adsorbidas en una mayor o menor proporción. El grado de penetración definirá la fracción del total de área de superficie que estará efectivamente disponible para la adsorción.
- (b) **Área de superficie del adsorbente:** a mayor área superficial, mayor capacidad de adsorción. En lo que se refiere a tamaño de grano, cuanto menor sea, mayor será la superficie específica para un mismo volumen de la fase.
- (c) **Temperatura y pH de la solución:** la adsorción de contaminantes químicos se incrementa con un aumento tanto del pH como de la temperatura, y viceversa.
- (d) **Sistema de contacto:** el diseño y el modo de operación del sistema de contacto definirá parámetros tales como el tamaño de la partícula, el tiempo de contacto de adsorción y la operación en tiempo estacionario.
- (e) **Naturaleza y concentración del adsorbato:** la polaridad, tamaño, peso molecular, grado de ionización de las moléculas y el tipo de adsorbato contribuirá a definir la afinidad de estas moléculas a la superficie adsorbente. Dicha afinidad se debe a la formación de una estructura molecular en la que el adsorbato (iones metálicos) se haya unido a un compuesto orgánico que se caracteriza por poseer

estructuras que ocupan más de una posición de coordinación y cuando se unen a un centro metálico a través de seis o cuatro átomos forman un compuesto de coordinación denominado quelato (Krämer y otros, 1996).

2.2 BIOSORCIÓN

Es la capacidad que poseen ciertos tipos de biomasa en acumular y concentrar metales pesados de soluciones acuosas bastante diluidas. La biomasa actúa como un intercambiador iónico de origen biológico (Kratochvil y Volesky, 1998).

Una investigación pionera en Biosorción de metales pesados realizada en la Universidad de McGill en Montreal, Canadá, ha permitido la identificación de un amplio número de biomasa microbiana que es altamente efectiva en metales concentrados. Alguna de esta biomasa, proviene del desecho de procesos de fermentación a larga escala industrial, tales como el *Rhizopus* o el *Bacillus subtilis*. Este tipo de biomasa, puede acumular un 25% de su peso seco en metales pesados: Pb, Cd, Cr, Zn, Cu entre otros (Prasetyo, 1992).

Se ha observado mediante diferentes experimentos que la biosorción es un fenómeno complejo donde las especies metálicas pueden ser depositadas en los biosorbentes sólidos a través de diferentes procesos de sorción como intercambio iónico, quelación o micro-precipitación. (Volesky, 1997)

2.2.1 Ventajas de la biosorción

Entre las ventajas de la Biosorción sobre los métodos convencionales, se puede mencionar (Volesky, 1997):

- (a) Alta eficiencia
- (b) Bajos costos
- (c) Regeneración del biosorbente
- (d) Posibilidad de recobrar el metal
- (e) Minimización de sedimentos químicos y biológicos

2.2.2 Factores que afectan la biosorción

Algunas condiciones que se deben tener en cuenta al momento de proponer el proceso de bioadsorción son los siguientes:

- (a) En un rango de temperatura cercano a la temperatura ambiente (20-35 °C), no se ve afectada la Biosorción. (Aksu,1992).
- (b) Para bajas concentraciones de biomasa hay un incremento en la remoción específica debido a que un incremento en la biomasa conduce a la interferencia entre los sitios enlazantes (Gadd, 1988).
- (c) La afinidad entre el bioadsorbente y el adsorbato puede ser manipulado a través de un pre tratamiento al adsorbente (Rivas 2007) , (Hernandez 2007).
- (d) El pH es el parámetro más importante en el proceso de Biosorción ya que afecta la química de la solución de los metales, actividad de los grupos funcionales en la biomasa y la competitividad de los iones metálicos (Friis y Myers-Keith, 1986).

2.3 LIGNINA

La lignina (que proviene del latín *lignum* que significa leño) es la macromolécula más abundante de la naturaleza cuya principal función es adherir las fibras celulósicas en las plantas (Lora y Glasser, 2002). Como constituyente de la pared celular la lignina no actúa meramente como “material de incrustación” de naturaleza secundaria, más bien ejecutan una múltiple función que es esencial para la vida de la planta. Por la disminución de la penetración del agua a través de las paredes celulares en la conducción del tejido, la lignina juega un importante papel en el intrincado transporte interno de agua, nutrientes y metabolitos. Secundariamente la lignina importa rigidez a las paredes celulares y en arbustos, actúa como agente de unión permanente entre las células generando una estructura resistente a impactos, compresión y estiramiento. Finalmente los tejidos lignificados resisten ataques de microorganismos impidiendo la penetración de enzimas destructivas hacia la pared celular (Sunza, 2008). Después

de los polisacáridos, la lignina es el polímero orgánico más abundante en el mundo vegetal y es la única fibra no polisacárida que se conoce (Landucci, 1991).

Está constituida por grupos funcionales oxigenados como metóxilos, alcoholes (fenoles, alifáticos) y grupos ésteres (Rivas, 2007).

Los árboles, son la fuente más abundante de lignina, tanto la corteza como la madera contienen lignina. Las coníferas suelen contener más lignina, (en promedio 28%) que la madera de hojas caedizas (maderas duras) que en promedio tienen 24%. La cantidad de lignina varia, según la especie de árbol y aún en los árboles de la misma especie. (Benson, 1932)

El contenido de lignina varía también por otros muchos factores: Por ejemplo, la madera de verano tiene mucho más lignina que la de primavera, las células radiales tienen mucho más lignina que el tejido ordinario de la madera y los árboles maduros tienen más lignina que los jóvenes. Las plantas anuales también contienen lignina, pero menos que el leño de los árboles. La lignina se produce pues, en cantidades enormes en la naturaleza. (Benson, 1932)

A continuación, se presenta la Tabla 3 que muestra el contenido promedio de ligninas en diferentes tipos de madera.

Tabla N° 3. Contenidos típicos de Lignina en diversas maderas americanas
(Benson, 1932)

Coníferas	%	Arboles de hojas caducas	%
Pino blanco de oeste	26,4	Tiemblo	17,3
Pino mohoso	26,6	Sauce	22,2
Abeto Rojo	26,6	Nogal	23,4
Abeto blanco	26,6	Arce	23,5
Pino amarillo del oeste	26,7	Roble blanco	24,1
Pino de Banks	27,2	Roble de casca	24,9
Abeto balsámico	30,1	Eucalipto	25,1
Cedro amarillo	31,3	Balsa	26,5

2.3.1 Estructura de la Lignina

La composición elemental de las ligninas varía entre 61-65% de carbono, 5,0-6,2% de hidrógeno y el resto de oxígeno. Las unidades moleculares son parcialmente de estructura aromática y se caracteriza por un hidróxilo fenólico y tres o más hidróxilos alcohólicos secundarios y terciarios. También hay un número variable de metóxilos. El grupo carbonilo se cree que existe en algunas ligninas, en otras falta o simplemente no puede demostrarse por las pruebas usuales. El número de metóxilos depende del origen de la lignina y del procedimiento usado para su separación de otros componentes de la madera (Zhuang, 2003).

Se han hecho así mismo estudios de espectros de lignina coadyuvantes a la determinación de su estructura química, entre los que se tiene: el espectro de absorción ultravioleta (UV) que indica un anillo bencénico con un átomo de oxígeno y la presencia de grupos cromofóricos como carbonilos o enlace dobles conjugados con el anillo bencénico. El espectro infrarrojo sugiere también un grupo aromático y muestra una razón elevada de grupos alifáticos saturados C-H. También aparecen hidroxilos y carbonilos de aldehídos o cetonas. (Ivancic y Rydholm, 1959).

El estudio con rayos X muestra imágenes típicas de red cristal de las sustancias orgánicas de peso molecular elevado. La baja viscosidad de las soluciones de lignina indica que el grado de polimerización es mucho menor que el de la celulosa y que los polímeros no están formados por cadenas largas. (Ivancic y Rydholm, 1959).

2.3.2 Grupos funcionales presentes

En la lignina, existe una amplia variedad de grupos funcionales presentes además de los enlaces entre monómeros los cuales influyen en la caracterización de sus propiedades:

- (a) **Metóxilos:** Las maderas duras contienen más grupos metóxilos que las maderas blandas. El 20-21% de metóxilo en las ligninas de maderas duras corresponde a 6 grupos metóxilos por monómero. El 14-15% de metóxilo en

las ligninas de maderas blandas sugiere 4 grupos metoxilos por monómero (Capanema, 2004).

- (b) **Hidróxilos:** La cantidad total de este grupo es de alrededor del 10% para ligninas de maderas duras y blandas. Pueden ser fenólicos, alcoholes primarios, secundarios y terciarios (Ivancic y Rydholm, 1959)
- (c) **Éter:** Este grupo funcional se encuentra tanto en cadenas aromáticas como alifáticos, en considerables cantidades. El grupo éter enlazado con alifático depende del modo de aislamiento de la lignina, puesto que la hidrólisis puede convertirlos en grupos hidroxilo (Ivancic y Rydholm, 1959).
- (d) **Carboxilo:** Cuando la lignina se somete a tratamientos biológicos o químicos, como la cocción o el blanqueo, se identifican cantidades significativas de este grupo funcional. La medida de grupos carboxilo permite obtener información sobre el grado en que se ha degradado la lignina por tratamientos biológicos o químicos, así como acerca de su solubilidad. (Holtmann, 2006)
- (e) **Carbonilo:** El contenido de α -carbonilo aumenta con la molienda de la madera, lo que indica que algunos grupos α -carbonilo e incluso β -carbonilo, se originan posteriormente por la formación de enlaces homolíticos éter- α y β -arilo durante el procesado y manipulación de la lignina (Holtmann, 2006)
- (f) **Éster:** Se han encontrado en ligninas de maderas duras y parecen constituir enlaces entre átomos carbono α de monómeros de lignina y grupos p-hidroxibenzoato (Rydholm, 1965).
- (g) **Doble enlaces alifáticos:** Presentes en pequeñas cantidades, principalmente como componentes del cinamaldehido libre y grupos finales derivados del alcohol cinamílico (Ivancic y Rydholm, 1959)

En la figura 2 se muestra una posible estructura de la lignina donde se puede observar su complejidad y la ubicación de los grupos funcionales antes mencionados:

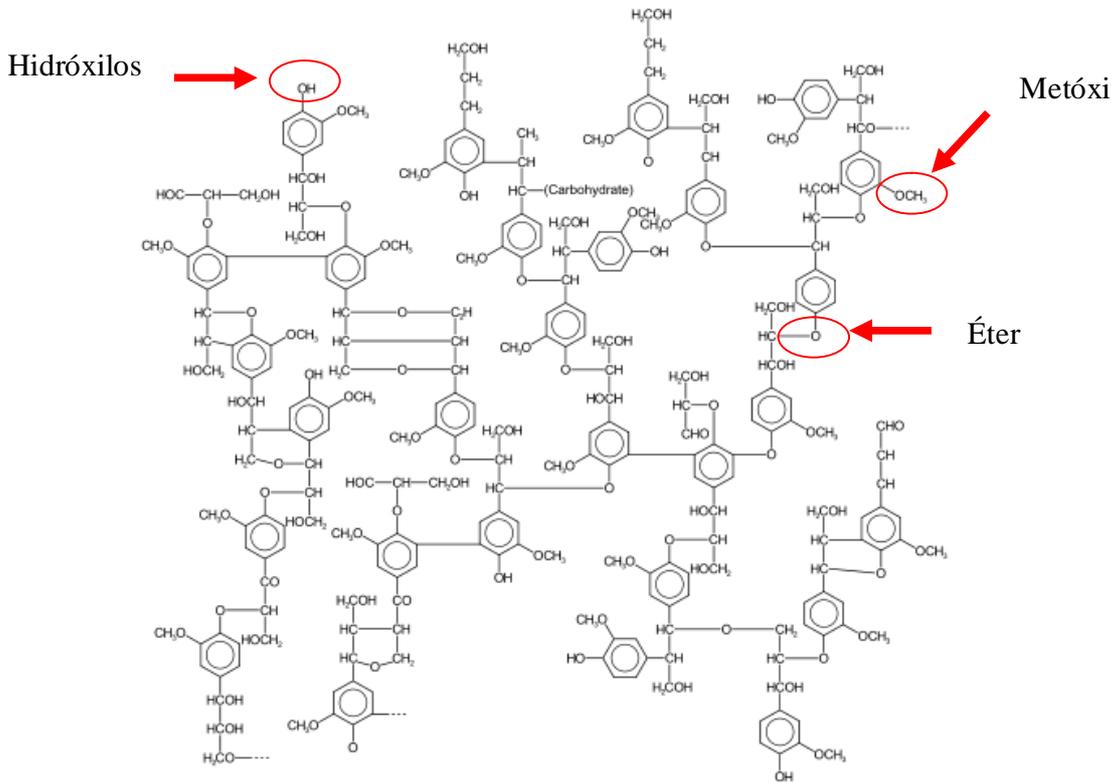


Figura N°2. Estructura de la Lignina
(Nikaido, 1995)

2.3.3 Propiedades de la lignina

Las ligninas aisladas o que se encuentran en el comercio son por lo general polvos amorfos (sin forma cristalina visible, ni aún en el microscopio electrónico). Según su origen, tienen densidades que varían entre 1,3 y 1,4 g/mL y un índice de refracción de 1,6. Su color suele ser pardo, aunque experimentalmente se han obtenido muestras de ligninas de colores muy claros. (Carrott, 2006).

Las ligninas son insolubles en agua, en ácidos minerales fuertes y en hidrocarburos. Su insolubilidad en ácido sulfúrico de 72% es la base para una prueba cuantitativa

para distinguirlas de la celulosa y otros carbohidratos en madera y pulpa de maderas (Kennedy 1992).

Las ligninas comerciales son solubles en soluciones alcalinas acuosas y algunas son también solubles en muchos compuestos orgánicos oxigenados y en aminas. Por el calor la lignina no se funde sino que se reblandece y después se carboniza.

El peso molecular promedio es una característica particularmente importante de la lignina. Experimentalmente se encontró que el peso molecular promedio de la lignina de madera molida (MWL) es de 11.000 uma (Kennedy 1992).

También experimentalmente se ha obtenido un peso molecular promedio de 184 para una unidad estructural en el polímero de lignina, y sobre esta base, el número promedio de unidades estructurales en el polímero de MWL es de $11000/184$, o sea, 60 unidades estructurales aproximadamente (Kennedy 1992).

2.3.4 Clasificación de las ligninas

La principal fuente industrial de la lignina proviene de los procesos químicos de fabricación de pastas celulósicas. La producción de pastas de celulosa se lleva a cabo por descortezamiento y astillado de la madera, tratamiento, solubilización de la lignina y separación de las fibras celulósicas. En los denominados procesos químicos, la deslignificación o separación del constituyente fibroso de la madera, la celulosa, del agente cementante, la lignina, se lleva a cabo mediante la acción de reactivos diversos, ácidos o básicos, en digestores que operan a una determinada presión y temperatura. A estas condiciones, la mayor parte de la lignina se solubiliza, con lo que las fibras se desagregan entre sí y se liberan en forma de suspensión. La lignina extraída de la madera queda disuelta en los licores negros resultantes del proceso de cocción. Existen diferentes métodos de obtención de pastas químicas de celulosa, dependiendo de los agentes químicos empleados en la cocción. (Holtman, 2006).

Las ligninas aisladas a partir de los distintos procedimientos de cocción presentan diferencias muy acentuadas en cuanto a su estructura, propiedades físicas y químicas y son clasificadas de acuerdo al proceso al que fueron sometidas en: Sulfonatos de

lignina o lignosulfonatos, Ligninas Kraft, también llamadas ligninas alcalinas, ligninas de madera molida, entre otras (Mark, 1987), (Holtmann, 2006).

2.3.5 Lignina como adsorbente de metales pesados

La lignina posee un área superficial y volumen de poros mucho menor que el carbón activado, lo cual no es un indicativo de la capacidad adsorptiva cuando se realiza adsorción en fase líquida; en este caso es más relevante la distribución y tamaño de los poros, ya que mientras más parecido sea el tamaño del poro con respecto al diámetro de las moléculas en solución, mayor será la atracción entre ellos. Sin embargo, siempre hay que tomar en cuenta que el número de poros es proporcional al área superficial y que esto es un punto importante para el estudio de la adsorción (González, 2005).

Dado que la lignina es una macromolécula con una amplia variedad de grupos funcionales entre los que se encuentran grupos carbonilos, metóxilos, hidróxilos tanto alifáticos como fenólicos, además de un gran contenido de enlaces tipo éter (C-O-C), todos ellos en general pueden servir como sitios de adsorción de iones metálicos ya que el oxígeno de dichos grupos funcionales puede donar un par de electrones libres para la formación de un verdadero enlace con el ión metálico. (Lalvani, 1997).

Sea cual fuera el proceso o el mecanismo por el cual ocurre la adsorción, diversos experimentos han confirmado que los derivados de las ligninas son capaces de combinarse con una variedad de iones metálicos incluyendo Cr, Cu, Pb, Zn, Hg, Ni, V, Al (Lalvani, 2000).

2.4 REACCIONES DE MODIFICACIÓN DE LA LIGNINA

La lignina ha sido sometida a diversas modificaciones químicas a través de distintas reacciones, entre las que podemos mencionar: alquilación, metilolacion, oxidación, hidrogenólisis, aminación, nitración, entre otras. A continuación, se desarrollarán con detalle las reacciones de nitración y carboxilación:

2.4.1 Nitración

Es un proceso químico para la adición de un grupo nitro (NO_2^-) en un compuesto químico, en este caso la lignina. Los agentes típicos de nitración son el ácido nítrico en ácido etanoico concentrado y ácido nítrico con ácido sulfúrico o aceite (Wade, 2004). De las nitraciones se puede obtener un polvo color de amarillo a marrón, con un peso molecular entre 600 a 2000 g/mol. El contenido de nitrógeno producido puede ser alto entre el 6 o 7 % en peso (Meister, 2000). Las estructuras que forma el nitrógeno en la lignina se observan en la figura 3 que se muestra a continuación:

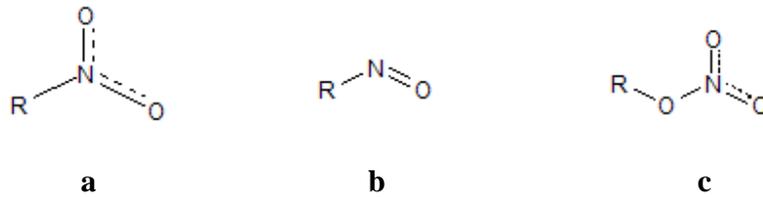


Figura N° 3. Grupos Nitros presentes en la Lignina (Meister, 2000).

El grupo nitro tipo “a” representan entre el 70 y 80 % del nitrógeno que ingresa en la molécula de lignina, el tipo “b” es poco común y representa más del 2% del nitrógeno. Cuando la nitración se realiza con un exceso de ácido nítrico o se altera cualquiera de las condiciones a las que se lleva a cabo la nitración es común observar grupos nitrato ésteres como el mostrado en “c”. (Meister, 2000).

Mecanismo de reacción de la Nitración (Vogel, 1996).

La nitración en aromáticos, se lleva a cabo por el reemplazo de átomos de hidrógeno por un grupo nitro (NO_2^-), haciendo reaccionar ácido nítrico concentrado con el aromático en presencia de ácido sulfúrico concentrado como se muestra en la figura 4.

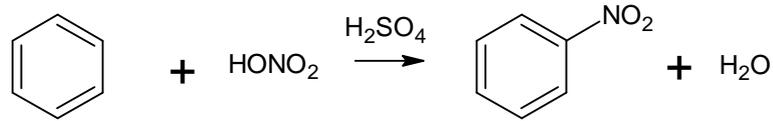


Figura N° 4. Reacción de Nitración en Aromáticos (Vogel, 1996).

En la figura 5 se muestra la reacción de ácido nítrico con ácido sulfúrico, la función del ácido sulfúrico es la de proporcionar un medio ácido fuerte y de convertir el ácido nítrico en el ión nitronio (NO_2^+), ión altamente reactivo, siendo éste el verdadero agente nitrante.



Figura N° 5. Reacción de formación de ión nitronio (Vogel, 1996).

El mecanismo de sustitución aromática comprende el ataque del ión electrófilo NO_2^+ sobre el nucleófilo (anillo aromático) para producir el ión nitronio. Este ataque se muestra en la figura 6.

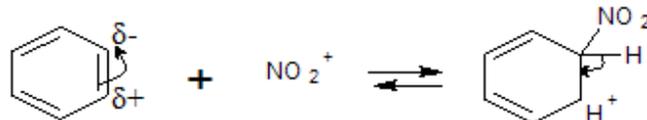


Figura N° 6. Ataque del electrófilo (Vogel, 1996).

Después se produce la transferencia del protón al ión bisulfato que se muestra en la figura 7:



Figura N° 7. Formación de nitrobeneno (Vogel, 1996).

Las nitraciones son usualmente llevadas a temperaturas relativamente bajas, cercanas a los 0°C. A temperaturas relativamente altas (mayores a 70°C) se puede perder material debido a la acción oxidante del ácido nítrico.

2.4.2 Carboxilación

La carboxilación es una reacción química en la cual el grupo carboxilo se introduce en un sustrato. Es un proceso natural que ocurre en las células de todos los organismos vivos.

En el mundo actual, hay una creciente necesidad de utilizar el CO₂ como materia prima necesaria para diversas síntesis que generen productos de valor agregado y de esta manera promover la química verde que conlleva a la protección del medio ambiente.

Los grupos carboxílicos pueden ser agregados de distintas maneras, entre las que tenemos:

- (a) **Oxidación:** En esta reacción se utiliza catalizadores básicos para que ocurra la oxidación y la introducción del grupo carboxilo en la cadena. Este proceso se muestra en la figura 8.

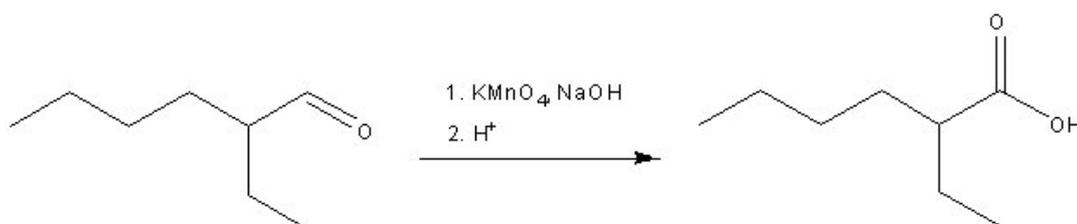


Figura N° 8. Oxidación catalítica

(Presschem, 2009)

- (b) **Reactivos de Grignard:** Los Reactivos de Grignard son compuestos organometálicos de fórmula general R-Mg-X, donde R es un resto orgánico (alquílico o arílico) y X un haluro. Los reactivos de Grignard son unos de los más importantes y versátiles en química orgánica debido a su rápida reacción

con electrófilos, como por ejemplo el grupo carbonilo. La reacción con reactivos de Grignard se muestra en la figura 9.

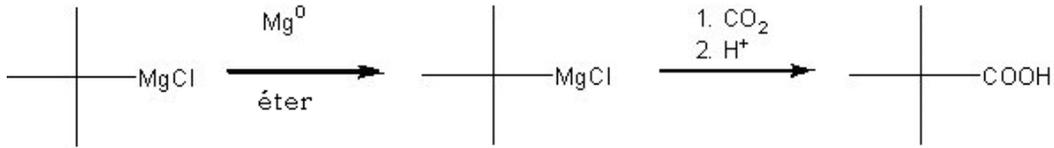


Figura N° 9. Reacción de carboxilación por reactivos de Grignard
(Regenbogen, 1967)

(c) **Reacción de Kolbe-Schmitt:** La reacción de Kolbe-Schmitt es una reacción química caracterizada por una carboxilación que ocurre cuando se calienta el fenolato sódico—la sal de sodio del fenol—junto con dióxido de carbono bajo 100 atmósferas de presión y 125 °C, para luego tratar el producto con ácido sulfúrico. El producto resultante es un ácido hidróxido aromático conocido como ácido salicílico, uno de los precursores de la aspirina. La reacción de Kolbe-Schmitt procede por una adición nucleofílica de un grupo fenolato al dióxido de carbono para producir el salicilato. El epónimo proviene de los químicos Adolph Wilhelm Hermann Kolbe y Rudolf Schmitt.

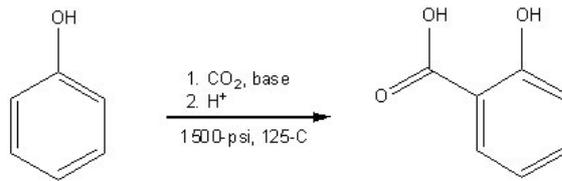


Figura N° 10. Reacción de Kolbe Schmitt
(Pressure Chemical Co)

Una reacción de Kolbe-Schmitt a escala experimental, obtiene el CO₂ a partir del Bicarbonato de Sodio

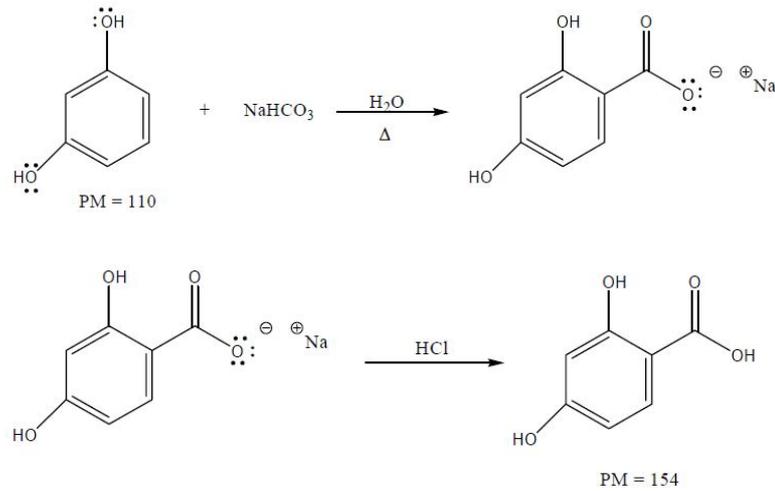


Figura N° 11. Introducción del grupo carboxilo en el fenol por Kolbe Schmitt (Vogel, 1996)

2.5 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Los equilibrios de adsorción para cualquier sistema adsorbente-adsorbato son generalmente cuantificados por medio de una isoterma de adsorción. Una isoterma se define como la distribución de soluto entre la fase líquida y la fase adsorbida a una temperatura específica. Dado que la adsorción es un fenómeno dinámico, la isoterma se refiere al estado de equilibrio dinámico en donde la tasa de adsorción del soluto es igual a la tasa de desorción (Barrow, 1964).

Para obtener los datos de equilibrio es necesario realizar pruebas experimentales para cada relación soluto-adsorbente. Si los datos son tomados en un intervalo de concentraciones a temperatura constante, se obtiene la isoterma de adsorción que se puede representar gráficamente y permite observar a “q_e” como la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso del adsorbente en función de “C_e” que es la concentración de soluto remanente en la solución (Pérez, 2006a).

Existen diferentes tipos de isotermas de adsorción, entre las que se pueden mencionar:

- (a) **Isoterma Lineal:** Pasa por el origen y la cantidad adsorbida (q) es proporcional a la concentración del fluido.
- (b) **Isotermas Cóncavas:** Son favorables ya que se puede lograr una mayor adsorción a bajas concentraciones de soluto (Pérez, 2006a).
- (c) **Isotermas Irreversibles:** Indican que el proceso de regeneración envuelve condiciones severas, como alta concentración de regenerante o muchas alteraciones de temperatura y/o presión (Simoes y otros, 2005).
- (d) **Isotermas Convexas:** Para obtener grandes cantidades de adsorción se requieren altas concentraciones de soluto.

Las isotermas pueden derivarse de forma empírica y se pueden representar por ecuaciones simples que relacionen el volumen adsorbido en función de la presión y concentración del adsorbato. Algunos modelos de isotermas más usados son: Langmuir, Freundlich y BET (Brunauer, Emmett y Teller).

2.5.1 Isoterma de Langmuir

Asume que las fuerzas que actúan sobre la adsorción son similares en su naturaleza a aquellas que envuelven la combinación química. Admite generalmente la quimisorción (Simoes, 2005) y asume:

- (a) Sistema ideal.
- (b) Las moléculas son adsorbidas sobre la superficie del adsorbente en sitios localizados, permitiendo la adsorción de una sola capa homogénea.
- (c) La energía de la entidad adsorbida es la misma en todos los sitios de la superficie y no depende de la presencia o ausencia de otras entidades adsorbidas en los sitios vecinos.

2.5.2 Isoterma de Freundlich

Se basa en que el adsorbente tiene superficie heterogénea compuesta por diferentes tipos de adsorción, asume que la adsorción en cada sitio sigue el modelo de Langmuir (Levine, 1996). Esta isoterma es válida cuando no exista quimisorción, es decir,

cuando la adsorción sea sólo un proceso físico y no haya un cambio en la configuración de las moléculas que han sido adsorbidas.

2.5.3 Isoterma de BET (Brunauer, Emmett y Teller)

Esta isoterma se basa en suponer que las moléculas pueden ser adsorbidas en varias capas sobre la superficie del adsorbente. Considera válidas las mismas condiciones de Langmuir y además asume que la energía de la adsorción llena la primera mono capa pero la energía de condensación del adsorbato es la responsable de la adsorción de las capas sucesivas (Brunauer y otros, 1938). Para su deducción, se parte de:

- (a) Todos los centros de adsorción de la superficie son equivalentes.
- (b) La capacidad de adsorción de un centro no depende del grado de ocupación de centros vecinos.
- (c) Sobre cada centro pueden adsorberse varias capas de moléculas, siendo el calor de adsorción para todas ellas equivalente excepto la primera. (Pérez, 2006a).

En la tabla 4 se muestran los modelos empíricos de las isotermas de adsorción antes descritas.

Tabla N° 4. Modelos empíricos de Isotermas de Adsorción (Pérez, 2006a)

	Langmuir	Freundlich	BET
Suposición	Energía de adsorción uniforme	Energía de adsorción heterogénea	Energía de adsorción uniforme
	Formación de monocapa	Formación de multicapas	En cada capa se puede aplicar Langmuir
Ecuación	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{X_m \cdot K_L} + \frac{C_e}{X_m}$	$\log(q_e) = \frac{1}{n} \log(C_e) + \frac{1}{n} \log(k)$	$\frac{C_e}{(C_s - C_e)q_e} = \frac{1}{A(X_m)} + A - \frac{1}{A(X_m)} \cdot \frac{C_e}{C_s}$
Gráfico	$\frac{C_e}{q_e}$ vs C_e	Log(q_e) vs log(C_e)	$C_e/(C_s - C_e)q_e$ vs C_e/C_s
Constantes	X_m = pendiente K_L = Punto de corte	k = pendiente $1/n$ = punto de corte	$(A-1)/AX_m$ = pendiente $1/AX_m$ = punto de corte

Donde:

A: constante que describe la energía de interacción entre soluto y la superficie del adsorbente

C_e: concentración en equilibrio (mol/L)

C_s: concentración de saturación del soluto (mol/L)

k: Constante relacionada con los centros activos

k_L: constante relacionada a la afinidad del metal hacia el adsorbente

n: constante relacionada con la máxima capacidad de adsorción

q_e: cantidad molar de iones adsorbidos en equilibrio por gramos de adsorbente(mg/g)

X_m: constante relacionada con el máximo de capacidad de adsorción (mg/g)

2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Para la determinación de la presencia de grupos funcionales en compuestos químicos, se utiliza un equipo de espectroscopía de Infrarrojo y para la cuantificar la concentración de metales en solución se usa un espectro de plasma acoplado inductivamente, que se detallan a continuación:

2.6.1 Espectro de Infrarrojo (IR)

La espectroscopía de infrarrojo proporciona información referente a la presencia de grupos funcionales en un compuesto químico. Trabaja con longitudes de onda entre 400 y 4000 cm^{-1} usando como referencia una pastilla de KBr .

El Espectro de Infrarrojo solo orienta sobre un análisis cualitativo y no refleja análisis cuantitativo ya que no proporciona información acerca de la cantidad de grupos funcionales que están presentes en la molécula, arrojando así, graficos con diferentes regiones donde se aprecian las longitudes de onda de los enlaces y los posibles grupos funcionales presentes en la molécula (Ruiz y Tahan, 2008).

2.6.2 Espectro de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP)

El espectro de plasma acoplado inductivamente determina la concentración de analitos mediante la medición cuantitativa de la emisión óptica de los átomos excitados. El ICP es simplemente el medio mediante el cual se genera calor, es una fuente de alta energía (plasma) para aumentar los niveles de energía de los electrones e inducir así una emisión óptica.

Los límites de detección de los análisis por ICP están determinados por el equipo y permite alcanzar límites de detección del orden de partes por mil millones.

CAPITULO III

MARCO METODOLÓGICO

El presente Trabajo Especial de Grado, requirió la realización de una serie de actividades que permitieron modificar física y químicamente la lignina y así cambiar su capacidad adsorptiva. Las pruebas efectuadas conforman la actividad central sobre la cual se basa la metodología establecida para la ejecución de esta investigación. A continuación se explica de forma detallada la metodología aplicada para lograr los objetivos planteados en el presente trabajo.

3.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS: Esta etapa se fundamentó en la búsqueda, revisión y traducción de material bibliográfico con información referente al proceso de modificación de la lignina, reacciones químicas involucradas, adsorción de metales pesados (Níquel y Vanadio), isothermas de adsorción, espectroscopía de infrarrojo para determinar de manera cualitativa la presencia de grupos funcionales en la molécula de lignina y la espectroscopía de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP) para determinar concentración de metales en soluciones luego de un proceso de adsorción. Con esta etapa se logró sentar las bases teóricas requeridas para la realización de este proyecto.

3.2 PROCESO EXPERIMENTAL: En esta etapa se llevó a cabo el montaje experimental de los equipos correspondientes al proceso de modificación química de la lignina a nivel de laboratorio y así desarrollar las pruebas necesarias para lograr la modificación en la capacidad adsorptiva esperada. La verificación de la modificación química de la lignina fue medida por un análisis de IR para determinar la adición de grupos COOH y NO₂ en la molécula de la misma. Posteriormente, esta lignina se sometió a un proceso de adsorción de Ni y V donde dichas soluciones fueron estudiadas en un ICP marca GBC modelo Integra XL, para determinar la concentración final de metales y así determinar el porcentaje de adsorción de la lignina modificada.

3.2.1 Obtención de lignina modificada.

Se logró la modificación de la lignina por las siguientes vías:

(a) **Empleando como agente carboxilante el CO₂ en presencia de una solución acuosa de KHCO₃.**

Se preparó en una fiola equipada con un condensador de reflujo y un tubo de gas, una solución con 10g de KHCO₃ y 20 mL de agua destilada. A esta solución se le incorporó 2g la lignina y se mezcló. Para el caso de altas temperaturas, la fiola se calentó en un "baño de maría" hasta lograr la temperatura deseada por un intervalo de tiempo de 10 min a 60 min y un agitador magnético que mantenía la mezcla en perfecta agitación. Luego, se colocó la solución a calor directo con un mechero por un tiempo de 5 min y se dejó pasar una corriente rápida de CO₂ a través de la solución. Se acidificó la solución todavía caliente con HCl utilizando un embudo largo que lograra tocar el fondo de la fiola para evitar acidificación superficial o incompleta. Se dejó enfriar la solución en un baño de hielo por 30 min y se recolectó la lignina por filtración al vacío.

Para la realización de este experimento se empleó un diseño factorial 2^k, el cual se utiliza en experimentos en los que intervienen varios factores o variables y donde es necesario estudiar el efecto conjunto de éstos sobre la respuesta del proceso. Esto proporciona un número más pequeño de corridas para las que se pueden estudiar "k" factores en un diseño factorial completo, dado que existen sólo dos niveles, alto y bajo, para cada factor. De aquí, se tiene que "k" es el número de factores y 2 corresponde a los dos niveles alto (1) y bajo (0).

Para este estudio se emplearon cuatro factores, los cuales son: Temperatura de reacción, flujo de CO₂, tiempo de reacción y velocidad de agitación. De la misma forma, se especifican dos niveles, alto y bajo, generando así un total de 16 experimentos como muestra en la siguiente tabla:

Tabla N°5. Pruebas para la modificación de lignina con CO₂

Experimento	Temperatura (°C)	Flujo de CO₂ (mL/min)	Tiempo (min)	Agitación (rpm)
A	1	1	1	1
B	1	1	1	0
C	1	1	0	1
D	1	1	0	0
E	1	0	1	1
F	1	0	1	0
G	1	0	0	1
H	1	0	0	0
I	0	1	1	1
J	0	1	1	0
K	0	1	0	1
L	0	1	0	0
M	0	0	1	1
N	0	0	1	0
O	0	0	0	1
P	0	0	0	0

En la tabla 6 se pueden observar de forma más detallada las variables mencionadas anteriormente y sus respectivos valores.

Tabla N° 6. Datos para la modificación de lignina con el agente carboxilante CO₂

Experimento	Temperatura (°C)	Flujo de CO₂ (mL/min)	Tiempo (min)	Agitación (rpm)
A	90	120	60	300
B	90	120	60	0
C	90	120	10	300
D	90	120	10	0
E	90	30	60	300
F	90	30	60	0
G	90	30	10	300
H	90	30	10	0
I	25	120	60	300
J	25	120	60	0
K	25	120	10	300
L	25	120	10	0
M	25	30	60	300
N	25	30	60	0
O	25	30	10	300
P	25	30	10	0

(b) Empleando como agente carboxilante el NaHCO₃ en solución acuosa.

Se preparó en una fiola una solución de 15 mL de agua, 5 g de NaHCO₃ y 2g de lignina. Se adaptó un refrigerante de reflujo y se calentó a ebullición suave durante 60 minutos. Se enfrió la mezcla agregándole 30 mL de agua fría y se agregó gota a gota y con agitación, ácido clorhídrico concentrado hasta un pH cercano a 1. Se enfrió en un baño de hielo y se filtró la mezcla al vacío lavando con agua fría.

Para este estudio, se realizó una variación de la temperatura y la agitación, ya que en estudios anteriores se determinó que estos dos factores afectaban de manera significativa el proceso de modificación y posterior adsorción de metales pesados. No se estableció el factor 2^k como en el proceso con CO₂ debido a que posteriormente al evaluar las características de los agentes carboxilantes se determinó que este método no lograba una óptima carboxilación. Se trabajó con 3 muestras para ver el comportamiento de este proceso de modificación en 3 valores: alto, medio y bajo, establecidos según la teoría (Vogel, 1996).

Tabla N°7. Datos para la modificación de la lignina con CO₂ a partir de NaHCO₃

Muestra	Temperatura (°C)	Agitación (rpm)	Tiempo (seg)	pH
Q	90	300	60	1,05
R	70	100	60	1,25
S	50	0	60	1,54

(c) Empleando como agente nitrante HNO₃ en presencia de H₂SO₄.

Se colocaron 2 mL de H₂SO₄ concentrado en una fiola y se agregaron gota a gota 2 mL de HNO₃ al 10% p/p en continua agitación y bajo un baño de hielo para mantener la temperatura en 3°C. Se agregó 1 g de lignina y se colocó la mezcla en continua agitación a 100 rpm por 50 min.

3.2.2 Proceso de Adsorción

Para determinar la capacidad adsortiva de la lignina modificada, ésta se sometió a un proceso de adsorción de níquel y vanadio (por separado) presente en soluciones de una concentración conocida de 20 ppm y pH=4, las cuales fueron preparadas a partir de una solución madre de 1000 ppm de sales de cloruro de ambos metales. Durante esta preparación se reguló el pH con ácido clorhídrico e hidróxido de sodio. El proceso de adsorción se llevo a cabo a temperatura ambiente por 2 horas y bajo continua agitación de 300 rpm. Por último, se procedió a filtrar las muestras y realizar un análisis ICP para obtener la concentración inicial y final de cada uno de los metales en las soluciones. No se realizaron repeticiones de pruebas, por lo tanto se obtuvieron resultados únicos para cada adsorción debido a limitaciones de reactivos y material para realizar las pruebas de espectroscopía.

El número de pruebas realizadas para el proceso de adsorción se presenta en la siguiente tabla:

Tabla N°8. Pruebas de adsorción de metales sobre lignina modificada

Lignina	Metal	Total de pruebas por lignina modificada	Total de pruebas
Carboxilada con CO₂	níquel	16	48
	vanadio	16	
Carboxilada con NaHCO₃	níquel	3	
	vanadio	3	
Nitrada con HNO₃	níquel	5	
	vanadio	5	

3.2.3 Caracterización de los grupos funcionales presentes.

Para la determinación de los resultados obtenidos en las pruebas de modificación de lignina y de adsorción de níquel y vanadio, se utilizaron dos tipos de espectros respectivamente que se detallan a continuación:

Espectro de Infrarrojo (IR).

Con las ligninas que se obtuvieron tanto en la carboxilación como en la nitración, se realizó un análisis de espectros de infrarrojo el cual proporcionó información referente a los tipos de enlace presentes en la molécula, por lo cual se puede inferir el grupo funcional presente.

Los espectros de IR se obtuvieron de un equipo FT-IR Bunner Tensor 27 y se trabajó con longitudes de onda que variaban entre 400 y 4000 cm⁻¹ usando como referencia una pastilla de KBr.

Espectro de plasma acoplado inductivamente.

Para evaluar la adsorción de la lignina modificada, se empleó el espectrómetro de plasma acoplado inductivamente (ICP-EA), marca GBC, modelo Integra XL. Este sistema consiste en una serie de tubos de cuarzo concéntricos a través de los cuales fluye gas argón; todo el conjunto se encuentra alojado en el interior de una bobina conectada a un generador de alta frecuencia.

El sistema consta de una fuente de alimentación que suministra la energía necesaria para llevar los átomos al estado excitado los cuales se focalizan sobre un monocromador y un detector muestra mediante un lector digital, la cantidad de metal (en ppm) presente en la solución.

CAPITULO IV

DISCUSION DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos se presentan a continuación con su respectivo análisis luego de haber aplicado la metodología descrita, de tal manera de cumplir los objetivos propuestos en el Trabajo Especial de Grado.

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA LIGNINA (INDULIN AT)

La caracterización de la lignina se realizó de forma física y química. La física se tomó del boletín informativo de la empresa fabricante de la Indulin AT y la química mediante análisis de espectroscopía de Infrarrojo de la misma.

4.1.1 Caracterización Física

A continuación, se presenta en la tabla 9 el boletín informativo de la lignina Indulin AT (fabricada mediante el método Kraft) de la empresa MeadWestvaco, la cual fue la utilizada en todas las experiencias:

Tabla N°9. Caracterización química del Indulin AT

(MeadWestvaco© , 2010)

Nombre del producto	Indulin AT
Nombre químico	Lignina Kraft
Familia química	Guayacilpropano poliéter heterogeneo
Fórmula química	$\{(CH_3O(OH)Ar(C_3H_4O))\}_X (R-O-R)$
Número de registro CAS	8068-05-1

Algunas propiedades del Indulin AT se presentan en la tabla N°10, provenientes igualmente del boletín informativo de MeadWestvaco:

Tabla N° 10. Propiedades físico-químicas del Indulin AT

(MeadWestvaco© , 2010)

Forma Física	Polvo castaño
Gravedad específica	1,3
Solubilidad en agua	Insoluble

4.1.2 Caracterización química de la lignina empleando IR

Aunque no hay reglas establecidas para la interpretación de un espectro infrarrojo si existen algunas líneas generales que son de gran utilidad.

- (a) Comenzar por el lado izquierdo del espectro y hacer un examen preliminar de la región entre 1000 y unos 1800 cm^{-1} (C=O, C=C) y la región próxima a 3000 (OH, NH).
- (b) Examinar la región de tensión C-H justo por encima de 3000 cm^{-1} para determinar indicios de hidrógeno enlazado a carbono insaturado.
- (c) Examinar el espectro desde 1500 hasta 600 cm^{-1} identificando otros grupos funcionales, tales como éteres halógenos.

Para la caracterización química de la Indulin AT, se le realizó una espectroscopía de infrarrojo (Figura 12) y así determinar los enlaces presentes y los grupos funcionales que la conforman.

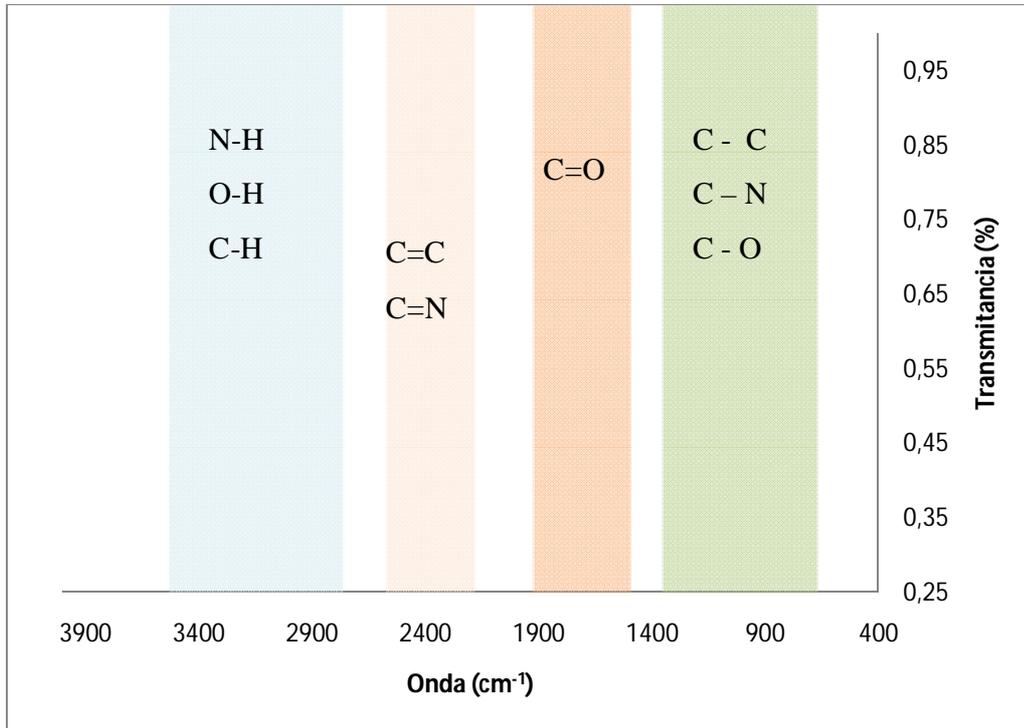


Figura N°12 . Espectro IR de Indulin AT

A partir de esta sugerencia, se realizó un análisis cualitativo del espectro anterior y de otros, obteniéndose lo siguiente:

Región 1 (3500-3200) cm^{-1} : representa el estiramiento O-H que causan los puentes de hidrógeno. Este OH puede estar libre o atribuido a hidroxilos en grupos aromáticos y a la estructura alifática. La presencia de agua también se muestra en esta región

Región 2 (2930-2840) cm^{-1} : corresponde al estiramiento del C-H en los grupos aldehídos y alquilos.

Región 3 (1600-1550) cm^{-1} : Corresponde a los grupos del anión carboxilo

Región 4 (1500) cm^{-1} : surge del estiramiento de enlaces C=C del anillo aromático

Región 5 (1280) cm^{-1} : Corresponde al enlace C-O de los ácidos carboxílicos

Región 6 (1130) cm^{-1} : representa el estiramiento de los enlaces C-O de los éteres

Región 7 (1040) cm^{-1} : surge del ensanchamiento de los enlaces C-O de los alcoholes primarios.

De esta manera y haciéndole el análisis cualitativo al espectro IR obtenido para lignina, se determina que las señales obtenidas corresponden a la presencia de aromáticos, alcoholes y éteres, principales compuestos de la lignina.

Este tipo de espectroscopía presenta numerosas bandas de adsorción las cuales no pueden ser asignadas a un tipo de enlace con exactitud debido a solapamientos o vibraciones fuertes causadas por parte de la molécula, sin embargo refleja una suficiente y acertada información sobre la estructura de la molécula en estudio (Rivas, 2007).

4.1.3 Selección del agente carboxilante

Para seleccionar el agente carboxilante se tomaron en cuenta cuatro aspectos fundamentales, los cuales son:

- (a) Factibilidad y costos
- (b) Reacciones primarias, secundarias y toxicidad
- (c) Capacidad de carboxilación
- (d) Condiciones de tratamiento

Entre los dos agentes carboxilantes disponibles para este estudio, se tenían el NaHCO_3 (bicarbonato de sodio) y el CO_2 gaseoso.

A continuación, se presenta el análisis de cada una de éstas condiciones

- (a) **Factibilidad y costos:** El NaHCO_3 es fácil de obtener a bajo costo en cualquier fábrica especializada en químicos. No es necesaria una preparación del mismo ya que viene en la forma física necesaria (polvo blanco fino) para llevar a cabo la reacción deseada. En cuanto al CO_2 su obtención puede provenir de una bombona comercial o de una corriente de combustión de algún proceso industrial, lo cual la haría una excelente fuente de reactivo ya que se obtendría sin costo y se ayudaría a prevenir el desprendimiento de este gas al medio ambiente.
- (b) **Reacciones primarias, secundarias y toxicidad:** El CO_2 es un gas ligeramente tóxico cuyo peligro primordial es que desplaza al oxígeno cuando

hay escape del mismo pero en condiciones controladas no representa preocupación ya que tampoco es considerado un agente cancerígeno o irritante de piel y mucosas. En cuanto al NaHCO_3 éste no representa irritación a la piel ni toxicidad grave por inhalación ni es inflamable aunque para que ocurra la reacción, debe trabajarse a pH muy bajo. Ambos agentes carboxilantes actúan sobre el fenol en posiciones orto para formar el ácido 2.4 dihidroxibenzoico. No se presentan reacciones secundarias importantes en ninguno de los dos casos que afecten la introducción del grupo COOH en el anillo fenólico o creen un producto no deseado.

(c) **Capacidad de carboxilación:** Es uno de los parámetros más importantes para tomar en consideración al momento de seleccionar el mejor agente carboxilante. En la reacción con el NaHCO_3 la fuente de obtención del CO_2 para que ocurra la carboxilación proviene de él mismo, mientras que el CO_2 como agente actúa como agente carboxilante teniendo como ayuda la presencia de KHCO_3 que aporta también parte del dióxido de carbono necesario para que ocurra la introducción del grupo carboxilo. Utilizando el NaHCO_3 no es posible determinar con facilidad si hubo formación de CO_2 al momento de la reacción.

(d) **Condiciones de tratamiento:** Para tratar al NaHCO_3 no son necesarias condiciones especiales ya que representa poca toxicidad, no es inflamable y es estable a temperatura ambiente. El CO_2 viene en un cilindro sellado en forma gaseosa e igualmente no posee complicación para su tratamiento y manejo.

A partir de esta información, se elaboró una tabla que muestra valores de no favorable (0), favorable (1) y muy favorable (2) de estos cuatro aspectos antes mencionados a los cuales se les asignó un porcentaje según su importancia, para así seleccionar el agente carboxilante:

Se puede considerar un buen agente carboxilante aquel que indique más de 1,0 en el cálculo de las características antes mencionadas.

Tabla N°11. Características de los agentes carboxilantes

Agente Carboxilante	Factibilidad y costo (10%)	Reacciones primarias, sec. y toxicidad (30%)	Capacidad de carboxilación (50%)	Condiciones de tratamiento 10%	Total
NaHCO₃	2	1	1	2	0,84
CO_{2(g)}	1	2	2	2	1,64

De la tabla 11 se puede observar que el agente que aportó mejores resultados fue el CO₂ y a pesar de que el NaHCO₃ no pasó de 1,0 tuvo un valor cercano y se tomó en cuenta para la realización de pruebas para determinar así, su capacidad de carboxilar una muestra de lignina.

4.2 ANÁLISIS DE MODIFICACIÓN DE LIGNINA.

En esta sección, se mostrarán los pasos seguidos para lograr una lignina modificada por carboxilación, de la misma manera se mostrarán los fenómenos físicos y químicos que ocurrieron en cada una de las etapas en la que fue carboxilada la lignina.

4.2.1 Carboxilación de la lignina con el agente carboxilante CO₂

Antes de llevar a cabo la carboxilación, fue necesario un breve estudio para definir los rangos altos y bajos de cada una de las variables a utilizar en el proceso de modificación.

Determinación de los parámetros de las variables.

Según Vogel (1996), la introducción de la corriente gaseosa de CO₂ debe realizarse a una temperatura cercana a la ebullición del agua (100 °C), sin embargo antes de ese paso la muestra debe estar ligeramente caliente. Por ello, se tomó como temperatura baja (0) la ambiental (25°C) y así determinar si es posible una modificación química de la lignina sin necesidad de usar más calor y como alta (1) una temperatura de 90°C la cual fue seleccionada debido a que a esta temperatura no existía espumabilidad de la solución y se mantenía muy caliente, evitando así pérdida de material y la condición necesaria para que existiera modificación química, todo esto antes de someterla a fuego directo y llevarla a ebullición.

Para definir los rangos de flujo se utilizó un burbujómetro en donde se tomó como condición baja (0) un flujo que se mantuviera visible y estable en dicho instrumento y que presentaran burbujeo constante y uniforme en una solución. Para ello, se probó el burbujeo en una solución acuosa con lignina y de esta manera se determinó que el flujo bajo era de 30 mL/min. Para determinar el flujo alto (1), se procedió de la misma manera pero cuidando que al momento de que ocurriera el paso de la corriente gaseosa no fuese muy violento el burbujeo y se perdiera material en las paredes de la fiola. De esta manera se determinó que el flujo alto debía ser de 120 ml/min.

Con respecto a la agitación, se tomó como referencia las investigaciones realizadas por Hernández (2007) pero realizando una modificación de las mismas adaptadas a este proceso. El valor de agitación alto (1) se tomó en 300 rpm debido a que el burbujeo del CO₂ a través de la solución causa una agitación extra y por lo tanto no era necesario tomar valores muy altos para la misma para evitar pérdida de solución en las paredes de la fiola. El valor bajo (0) fue seleccionado en 0 rpm (sin agitación) por la misma razón antes mencionada ya que el CO₂ aportaba un mínimo de agitación para la reacción y así utilizar menos energía en el proceso.

Para definir los rangos de tiempo se tomó en consideración que la lignina no presentó disolución en la solución acuosa de KHCO₃ y por lo tanto no había pérdida de masa al momento de realizar la modificación que influyera significativamente en el producto.

De esta manera, se tomó el 5% del tiempo establecido para una modificación de un compuesto fenólico a escala industrial (Vogel, 1996) usando CO_2 gaseoso como agente modificante a condiciones de operación similares.

Resultados cualitativos de la carboxilación con $\text{CO}_2/\text{NaHCO}_3$ y nitración con HNO_3 de la lignina.

A continuación se mencionará el comportamiento que se observó en cada una de las muestras en el momento de la modificación por carboxilación.

- (a) Las ligninas modificadas con NaHCO_3 presentaron las siguientes características durante y luego de su modificación:

La muestra Q presentó un color pardo similar a la lignina original y el tamaño de grano muy fino. La muestra R mostró un color marrón oscuro con trazas de cristales blancos en toda la muestra. El tamaño de grano de esta lignina aumentó y se presentaron granos de medianos a grandes. Para la muestra S el color de la lignina se mantuvo muy similar a la original y presentó tamaño de granos medianos con trazas de cristales blancos.

En cuanto al desprendimiento de olor al momento de la modificación, se puede decir que fue fuerte para los 3 casos y esto ocurre cuando la reacción se lleva a cabo a temperaturas iguales o superiores a 70°C .

Las muestras R y S presentaron muestras de unos pequeños cristales blancos que se observaban brillar al incidir sobre la muestra una fuente de luz. Esto sólo ocurrió cuando se realizó sin agitación o con poca agitación en el caso de la muestra R.

- (b) Las ligninas modificadas con $\text{CO}_{2(g)}$ presentaron las siguientes características durante y luego de su modificación:

Las muestras modificadas por carboxilación con $\text{CO}_{2(g)}$ se identificaron con una letra del abecedario seguida de un paréntesis con 4 números, cuya posición corresponde a: temperatura, flujo, tiempo y agitación para la primera, segunda, tercera y cuarta

posición respectivamente y cuyos números (1 y 0) representaron el valor alto y bajo de las variables del proceso.

Las experiencias de carboxilación con CO₂ que se llevaron a cabo a una temperatura alta y tiempo alto, las muestras A (1 1 1 1), B (1 1 1 0), E (1 0 1 1), F (1 0 1 0) desprendieron un olor fuerte a lignina durante todo el proceso y formaban una capa espumosa espesa al momento de pasar la corriente del dióxido de carbono por la solución.

Las muestras I, J, K, L, M, N, O y P cuya modificación se realizó a una temperatura baja mostraron tamaños de grano muy finos, en especial las muestras J y L que adicionalmente se realizaron sin agitación, lo cual puede suponer que a temperaturas bajas y agitación nula, el tamaño de grano de la lignina modificada será muy similar a la lignina original antes de su modificación

El fenómeno de trazas brillantes sobre la superficie de los granos de la lignina, se observó también para las muestras A,B, E y F (Figura 13).

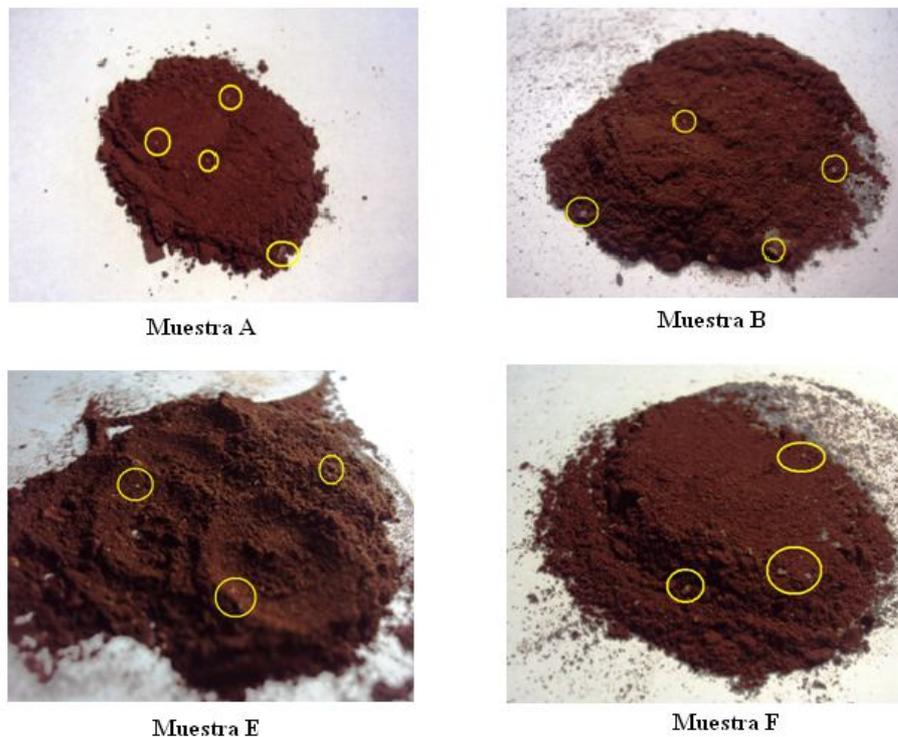


Figura N° 13. Trazas brillantes en las muestras de lignina carboxiladas con CO₂

(c) Las ligninas modificadas con HNO_3 presentaron las siguientes características durante y luego de su modificación:

Al momento de agregar la proporción de ácido nítrico y sulfúrico a la lignina ésta se tornaba inmediatamente marrón oscura y había desprendimiento de un olor fuerte a lignina (aserrín) producto de que la reacción es exotérmica y libera algunos gases. Se observó la formación de una capa espumosa que desprendía un gas amarillento de fuerte olor (óxido de nitrógeno) y por esta razón, se trabajó bajo una campana de extracción de gases y bajo un sistema continuo de refrigeración por reflujo.

Por experiencias anteriores (Rivas, 2007) se explicó que la incorporación de oxígeno a la molécula de lignina originaba un cambio de color a marrón oscuro e incluso negro y aunque en este caso no se introdujo directamente oxígeno, si se incorporaron grupos nitros y carboxilos que contienen nitrógeno y oxígeno, a lo cual se puede atribuir al cambio de color. Este cambio de color se observa en la figura 14 para la lignina nitrada y en la figura 15 para la lignina carboxilada.



Figura N°14. Diferencia entre el color del Indulin AT y la lignina nitrada



Figura N°15. Diferencia entre el Indulin AT y la lignina carboxilada

4.2.2 Análisis IR de las ligninas carboxiladas con CO₂

Los análisis correspondientes a las ligninas carboxiladas se muestran a continuación, donde se observa la modificación de parte de su estructura debido a la introducción de nuevos grupos funcionales. A continuación en la figura 16 se observan las señales de los grupos funcionales que se vieron afectados luego de la modificación en las muestras A, F y L.

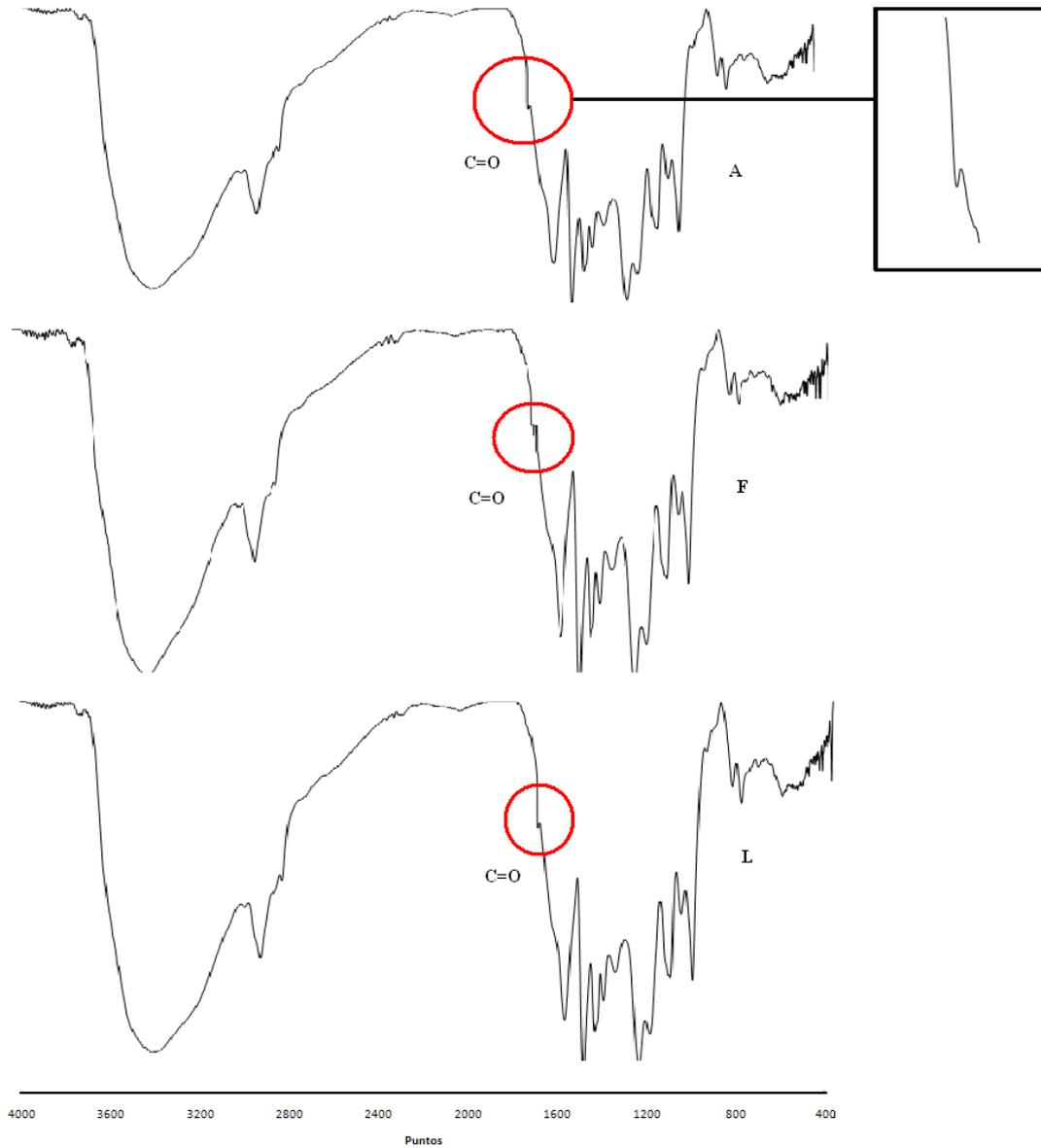


Figura N°16. Espectro de IR de las ligninas A,F y L

Al momento de identificar la incorporación del grupo carboxilo presente en un ácido carboxílico en una molécula, es importante que se vean reflejadas las señales que representen los enlaces mostrados en la figura 17, ya que su presencia sería un indicio de la adición del nuevo grupo funcional en la lignina.

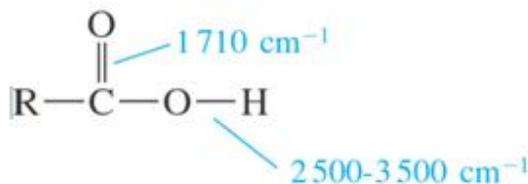


Figura N° 17. Enlaces y banda de absorción de IR característicos de un ácido carboxílico

La banda entre 1700 cm⁻¹ y 1720 cm⁻¹ que representa el enlace C=O no se ve reflejada en el espectro de la lignina comercial (sin modificar) y se puede apreciar con mayor intensidad en las muestras A, F y L. También, es visible el ensanchamiento de la banda 2500-3500cm⁻¹ que representa el OH, lo cual puede ser un indicativo de la presencia de un grupo COOH, ya que existe la presencia de ambos enlaces. El espectro de IR no muestra la cantidad de enlaces OH ó C=O presentes en la molécula pero al observar la disminución de la intensidad de la banda 1200-1210 cm⁻¹ que representa la banda de absorción de los fenoles, se pudo llevar a cabo la reacción de la figura 18 en donde el CO₂ se introduce en el anillo aromático, gracias a una protonación con un ácido fuerte.

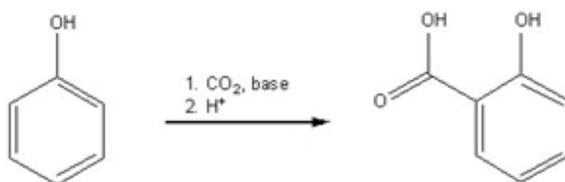


Figura N°18. Reacción de sustitución de CO₂ en un fenol

En el resto de las muestras, se observa pero no de forma clara el ensachamiento de la banda correspondiente al enlace C=O de los derivados de los ácidos carboxílicos lo cual es un indicativo de que ocurrió la sustitución pero dando otro tipo de producto. Las muestras O y P muestran un comportamiento de espectros de IR un tanto diferentes al resto. En lo que se denomina la huella dactilar de la molécula (región entre 400 y 900 cm⁻¹) se observan cambios drásticos de picos, correspondientes a

enlaces C-O ésteres, alcoholes alifáticos o formación de sulfatos. La figura 19 muestra estos importantes cambios.

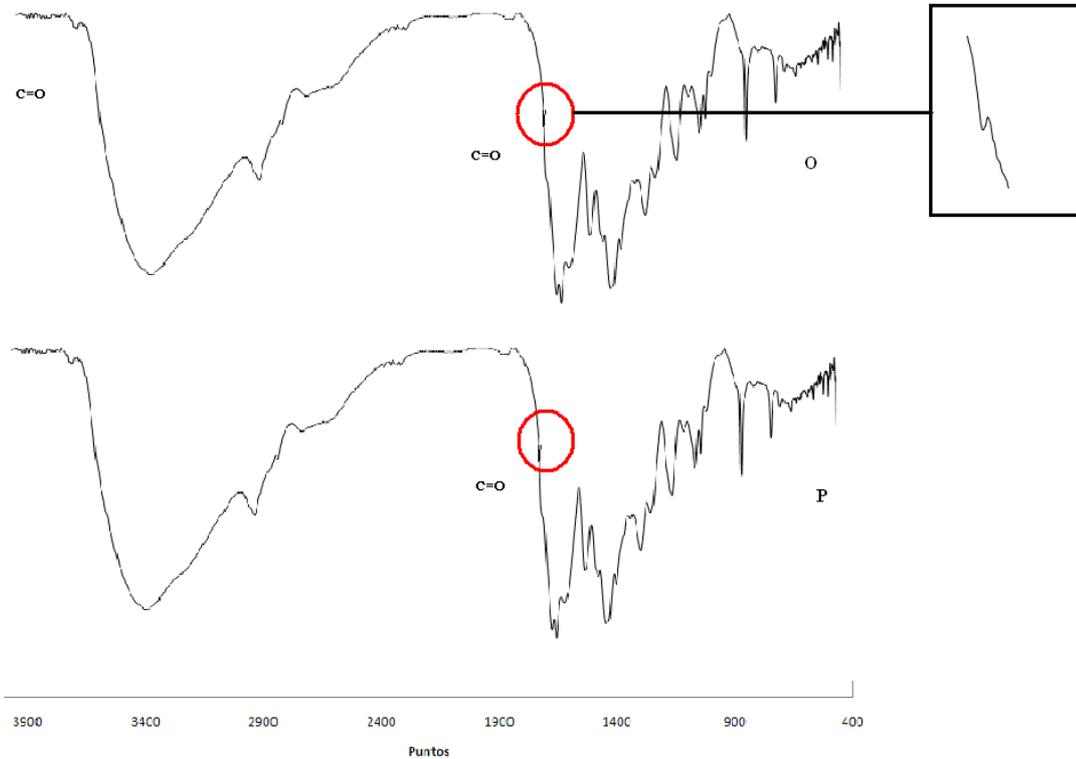


Figura N°19. Espectro IR de las ligninas modificadas O y P

4.2.3 Proceso de Adsorción de la lignina modificada con CO₂

En esta sección se efectuaron experiencias para determinar la capacidad adsorptiva de las ligninas modificadas, a través de la incorporación de grupos carboxilos (COOH) a la molécula. Para la adsorción se emplearon metales pesados tales como el níquel y vanadio, los cuales se encontraban a una concentración de 20 ppm y pH=4. Los resultados obtenidos fueron calculados por un espectro de plasma IPC. Los cálculos para la obtención de los porcentajes de adsorción se muestran en el apéndice 1.

Para el proceso de adsorción de ligninas carboxiladas con CO₂ se efectuaron análisis a cada una de las 16 ligninas obteniéndose de esta manera 32 soluciones, 16 de níquel

y 16 de vanadio. Los resultados para la adsorción de níquel se presentan en la siguiente figura junto con el porcentaje de adsorción del Indulin AT:

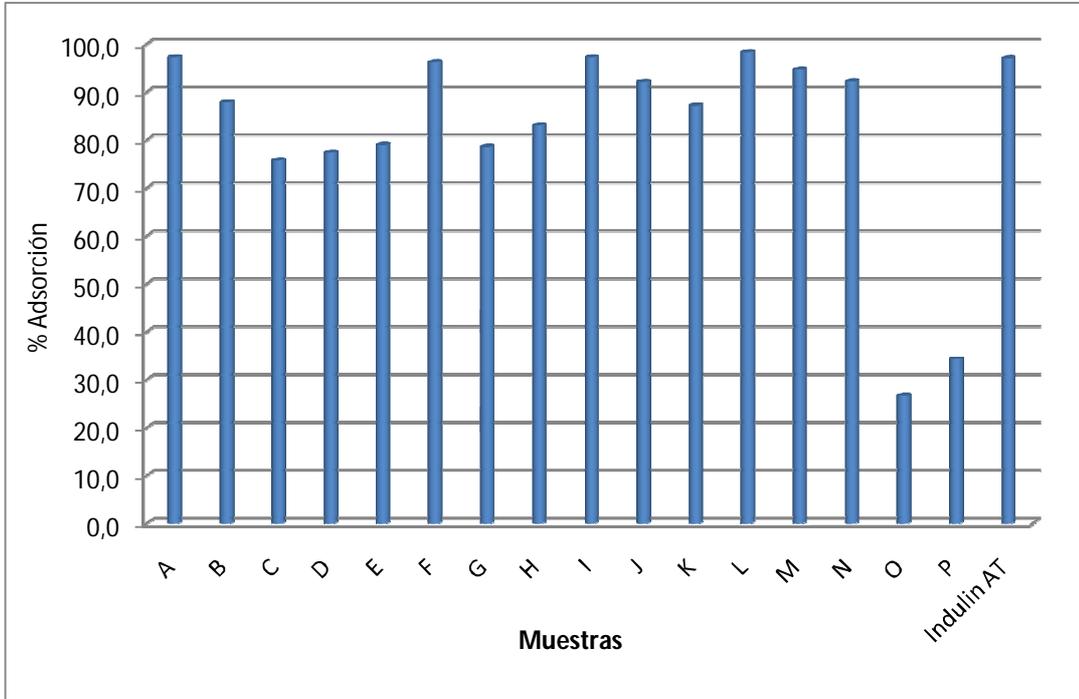


Figura N°20. Porcentajes de adsorción de níquel de la lignina Carboxilada con $\text{CO}_2(\text{g})$

El porcentaje (%) de Indulin AT es tomado de estudios anteriores (González, 2005) donde se alcanzó un 97% de adsorción de níquel sin modificación de la misma.

Realizando un análisis más detallado sobre la capacidad adsorptiva de la lignina Carboxilada, se presenta a continuación el estudio por cada variable gracias al método 2^k aplicado.

1. Variable Temperatura

- Para analizar el efecto temperatura cuando las variables estaban en un nivel alto se consideraron las muestras A (1 1 1 1) e I (0 1 1 1). Se

observa que los resultados de adsorción son muy satisfactorios e iguales a 97,2%

- Analizando nuevamente el factor temperatura pero con las otras variables en nivel bajo, se tomaron las muestras H (1 0 0 0) y P (0 0 0 0). Al comparar las muestras se observa un porcentaje de adsorción para la muestra H de 83% y para la muestra P de 34%.
- Comparando los dos pares anteriores se tienen buenos resultados de adsorción para el primer par, pero para el segundo par existe una diferencia de adsorción de casi 50%. A pesar de esa diferencia, la temperatura de modificación de la lignina es directamente proporcional a la capacidad de adsorción, por lo que a altas temperaturas se ve favorecida la adsorción de metales.
- Observando las muestras O y P cuya capacidad de adsorción es la más baja de todas, se observa que ambas se trabajaron a temperatura ambiental, por lo que se podría decir que el proceso efectivamente se favorece a altas temperaturas.

2. Variable flujo

- Se tomaron las muestras A (1 1 1 1) y E (1 0 1 1) y se obtuvo una diferencia de adsorción de 18% de la muestra A por encima de la E, lo cual lleva a pensar que a mayor flujo se obtienen mejores resultados de modificación de lignina y por tanto de adsorción de níquel.
- Siguiendo con el factor flujo pero con las variables en nivel bajo se tomaron las muestras L (0 1 0 0) y P (0 0 0 0) y al compararlas se obtiene una diferencia de adsorción mayor al 60% de la muestra L sobre P y con un muy buen porcentaje de adsorción de la muestra L (98,4%) lo cual mantiene la misma tendencia de que a mayor flujo de CO₂ se obtiene un mejor resultado.
- Comparando los dos pares antes estudiados, se observa que el flujo es directamente proporcional a la capacidad de adsorción de la lignina ya

que a mayor flujo se observa un aumento significativo en la adsorción de níquel.

- Tomando en cuenta las muestras O y P cuya adsorción fue mala, se verifica esta suposición ya que ambas se trabajaron a flujos bajos de agente carboxilante.

3. Variable tiempo

- Analizando ahora el efecto tiempo se tomaron las muestras A (1 1 1 1) y C (1 1 0 1) en donde se observó una diferencia de 21% de A sobre C pero ambas sobre el 70% en la capacidad de adsorción.
- Al tomar las muestras N (0 0 1 0) y P (0 0 0 0) para observar el comportamiento cuando las otras variables se encuentran en nivel bajo se obtuvo una diferencia de casi 58% de N sobre P.
- Al comparar el tiempo de las muestras O y P, ambas se trabajaron a tiempo bajo y mostraron la peor adsorción entre todas las muestras, pero tomando en cuenta el análisis de las muestras A-C y N-P podría decirse que el tiempo no es un factor que afecte significativamente al momento de la modificación

4. Variable agitación

- Para analizar el efecto de la agitación, se tomaron las muestras A (1 1 1 1) y B (1 1 1 0) que corresponden a cuando todas las demás variables están en nivel alto. Al comparar la adsorción de ambas se obtiene una diferencia del 9,4% de A sobre B
- Tomando las muestras O (0 0 0 1) y la P (0 0 0 0) las cuales muestran el resto de las variables en nivel bajo, se observa una diferencia de 7% de P sobre O pero con porcentaje de adsorción menor al 30%
- Comparando el par anterior, se puede decir que la agitación favorece la adsorción cuando se trabaja a temperatura y flujo alto pero afecta la adsorción cuando se trabaja en otras condiciones.

Las muestras O y P a pesar de mostrar un espectro de IR similar al resto fueron las que menos adsorbieron níquel. Estas dos muestras se realizaron a baja temperatura y flujo y tiempo mínimo y acidificadas igualmente con HCl antes del lavado y filtrado. Es posible que estas muestras hayan quedado con exceso de ácido y se haya formado algún sulfato sobre la superficie que haya disminuido considerablemente la acidez de las soluciones de níquel y vanadio que se encontraban a un pH=4 por lo que generaría una competencia de iones en donde el ión de níquel se vería desfavorecido trayendo como consecuencia la disminución de la adsorción.

Los porcentajes de adsorción de vanadio obtenidos luego de modificar la lignina y sin modificarla por el proceso de carboxilación se aprecian en la siguiente figura.

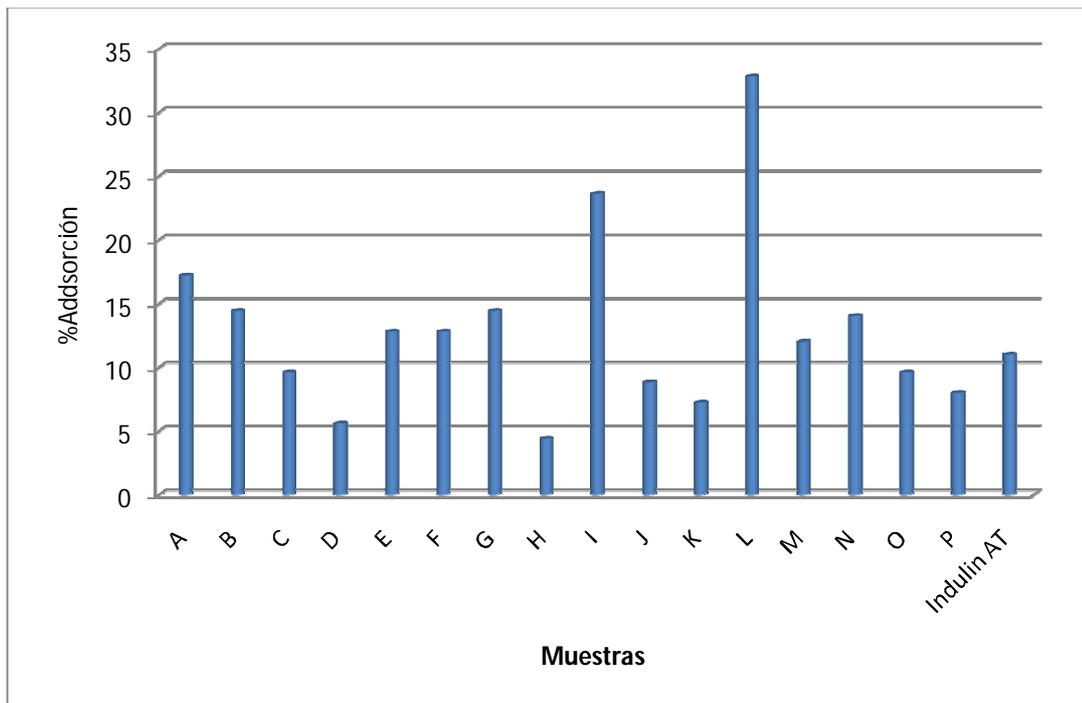


Figura N°21. Porcentajes de adsorción de vanadio de la lignina Carboxilada con $\text{CO}_2(\text{g})$

A continuación, un análisis de cada una de las variables aplicadas para la modificación de la lignina sometida a adsorción de vanadio

1. Variable Temperatura

- Para analizar el efecto temperatura cuando las variables estaban en un nivel alto se consideraron las muestras A (1 1 1 1) e I (0 1 1 1). Se observa que los resultados de adsorción son bajos, de 17,2% y 23,6% respectivamente pero mayores que lo que puede adsorber el Indulin AT sin modificación.
- Analizando el factor temperatura con las otras variables en nivel bajo, se tomaron las muestras H (1 0 0 0) y P (0 0 0 0). Se observa un porcentaje de adsorción para la muestra H de 4,4% y para la muestra P de 8%.
- Comparando los dos pares anteriores se tiene que para el primer par los resultados de adsorción son mayores que el Indulin AT pero significativamente bajos si se compara con la capacidad de adsorción que tuvo la lignina con el níquel. Para el segundo par la adsorción es deficiente ya que es menor al 10% en ambos casos.
- Observando las muestras L e I que fueron las que tuvieron mejores resultados de adsorción, se observó que ambas se realizaron a una temperatura ambiente (25°C) por lo que podría suponerse que la modificación a baja temperatura, favorece el proceso de adsorción de vanadio.

2. Variable flujo

- Se tomaron las muestras A (1 1 1 1) y E (1 0 1 1) y se obtuvo una adsorción de 17,2% de la muestra A y de 12,8% para E, lo cual lleva a pensar que a mayor flujo se obtienen mejores resultados de modificación de lignina y por tanto de adsorción de Vanadio.
- Siguiendo con el factor flujo pero con las variables en nivel bajo se tomaron las muestras L (0 1 0 0) y P (0 0 0 0) y al compararlas se obtiene una diferencia de adsorción mayor al 24% de la muestra L sobre P pero con poca capacidad de adsorción de la muestra L (32,8%). A pesar de que la muestra L no adsorbe ni siquiera un 50% del metal, es el porcentaje

más alto de adsorción obtenido en la experiencia, lo cual hace suponer que a mayor flujo de CO₂ se obtiene un mejor resultado.

- Comparando los dos pares antes estudiados, se observa que el flujo es directamente proporcional a la capacidad de adsorción de la lignina ya que a mayor flujo se observa un aumento significativo en la adsorción de vanadio.

3. Variable tiempo

- Analizando ahora el efecto tiempo se tomaron las muestras A (1 1 1 1) y C (1 1 0 1) en donde se observó una capacidad de adsorción de C de 9,6%, y A de 17,2%. Ambas bajas pero con la muestra A sobre el porcentaje de adsorción del Indulin AT sin modificación.
- Al tomar las muestras N (0 0 1 0) y P (0 0 0 0) para observar el comportamiento cuando las otras variables se encuentran en nivel bajo se obtuvo una diferencia de 6% de N sobre P y ambas con porcentajes menores a 15% y cercanos a la adsorción de la lignina sin modificación.
- Al comparar los dos pares se evidencia que el tiempo de reacción no es un factor importante a la hora de modificar lignina para adsorción de Vanadio.

4. Variable agitación

- Para analizar el efecto de la agitación, se tomaron las muestras A (1 1 1 1) y B (1 1 1 0) que corresponden a cuando todas las demás variables están en nivel alto. Al comparar la adsorción de ambas se obtiene una diferencia del 2,8% de A sobre B.
- Tomando las muestras O (0 0 0 1) y la P (0 0 0 0) las cuales muestran el resto de las variables en nivel bajo, se observa una diferencia de 1,6 de O sobre P pero con porcentaje de adsorción menor al 10%
- Comparando el par anterior, se puede decir que la agitación no es un factor que afecte de manera significativa el proceso de adsorción de Vanadio, aunque cuando existe puede que incremente muy poco la adsorción.

4.2.4 Análisis IR de las ligninas carboxiladas con NaHCO_3

Los análisis correspondientes a las ligninas carboxiladas se muestran a continuación, donde se observa la modificación de parte de su estructura molecular debido a la introducción o modificación de nuevos grupos funcionales. A continuación en la figura 22 los espectros obtenidos por este método de carboxilación.

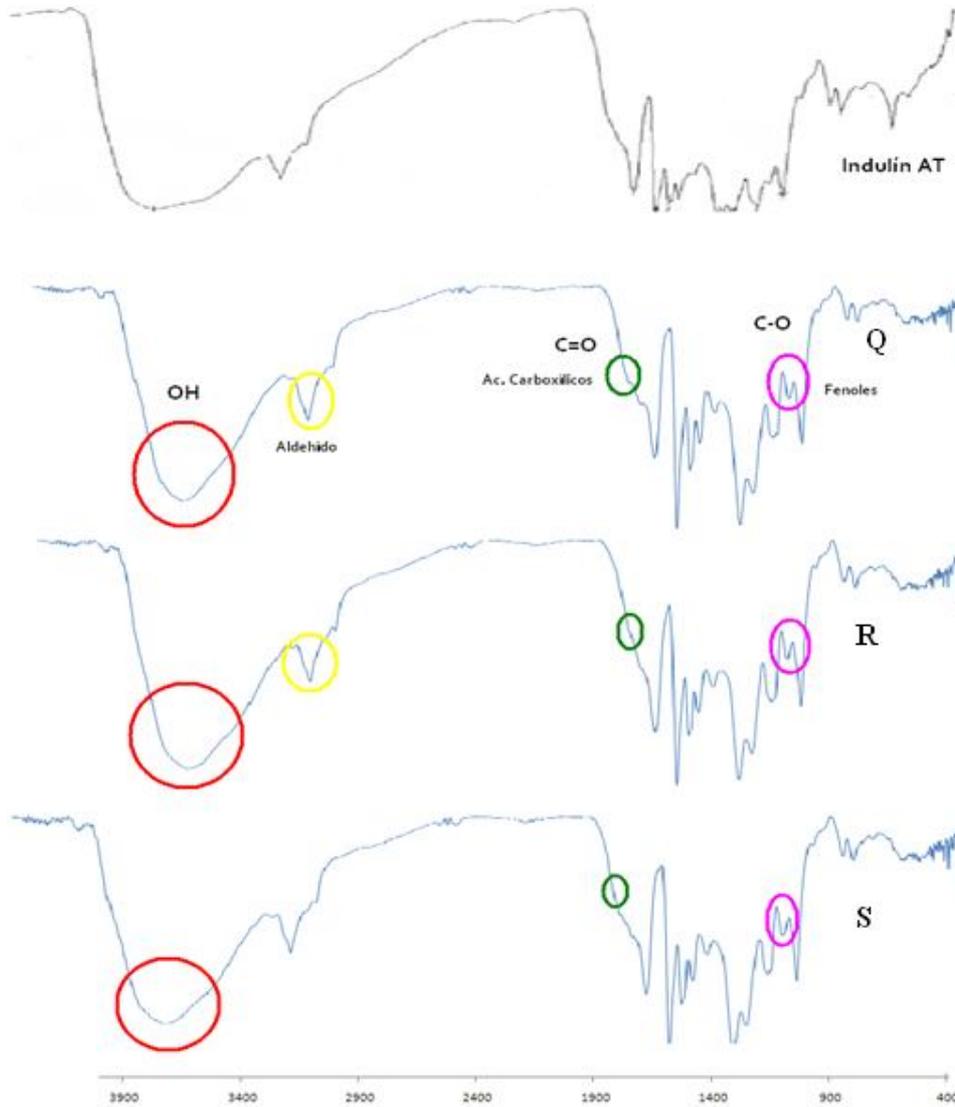


Figura N°22. Espectros de IR de las ligninas modificadas por carboxilación Q, R y S

La banda de absorción entre 1700 cm^{-1} y 1720 cm^{-1} del enlace $\text{C}=\text{O}$ de un ácido carboxílico se ve reflejada en el espectro de las muestras Q, R y S. Es visible el

ensanchamiento de la banda $2500-3500\text{cm}^{-1}$ que representa el OH y el enlace C-O de los grupos fenólicos se observa claramente, pudiendo ser consecuencia de poca sustitución de todos los anillos fenólicos en la molécula de la lignina.

4.2.5 Proceso de Adsorción de la lignina modificada con NaHCO_3

En esta sección se efectuaron experiencias para determinar la capacidad adsorptiva de las ligninas modificadas, a través de la incorporación de grupos carboxilos (COOH) a la molécula. Para la adsorción se emplearon las mismas soluciones de metales pesados que para la experiencia anterior. Los cálculos para la obtención de los porcentajes de adsorción se muestran en el apéndice 1.

Para el proceso de adsorción de ligninas carboxiladas con NaHCO_3 se efectuaron análisis a cada una de las 3 ligninas obteniéndose de esta manera 6 soluciones, 3 de níquel y 3 de vanadio. Los resultados para la adsorción de níquel se presentan en la siguiente figura junto con el porcentaje de adsorción del Indulin AT:

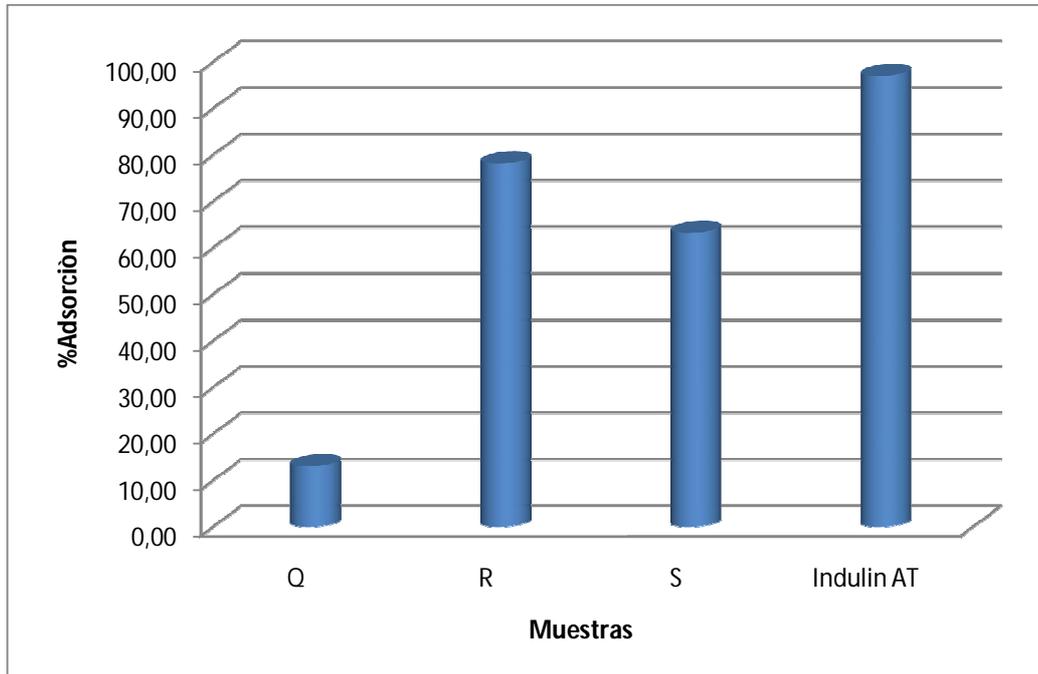


Figura N°23. Porcentaje de adsorción de níquel de las ligninas modificadas con NaHCO_3

El porcentaje (%) de Indulin AT es tomado de estudios anteriores (González, 2005) donde se alcanzó un 97% de adsorción de níquel sin modificación de la misma. Realizando un análisis más detallado sobre la capacidad adsorptiva de la lignina Carboxilada, se presenta a continuación un estudio con las variables estudiadas:

Se observó que ninguna de las 3 ligninas alcanzó una capacidad de adsorción mayor al Indulin AT sin modificar, lo cual supone que el NaHCO_3 no resulta favorable a la hora de carboxilar la lignina para procesos de adsorción de metales pesados. A pesar de esto, la muestra R fue la que alcanzó una mayor adsorción de Níquel de más del 70%; esta muestra estuvo sometida a un tiempo de reacción de 60 min (al igual que el resto de las muestras) sin agitación y a una temperatura de 70°C. La muestra Q que mostró una adsorción de 13,04% la más baja entre las tres, estuvo bajo continua agitación y a una temperatura cercana a las otras muestras.. La muestra S que arrojó

una adsorción de 63%, estuvo igualmente a una temperatura de 50°C y sin agitación, siendo la 2da en orden ascendente de adsorción de níquel.

Esto llevó a suponer que la agitación no resulta favorable a la hora de realizar este proceso y que debe realizarse a temperaturas cercanas a la ebullición del agua cuidando el desprendimiento de vapor de agua para evitar pérdida de mezcla de reacción.

También, podría decirse que debido a la baja acidez a la que se trabajó (pH=1) se pudo haber formado sulfatos en la superficie de la lignina que haya disminuido la acidez en el proceso de adsorción, aumentando la competencia contra los iones níquel y disminuyendo así la adsorción de la misma con este metal.

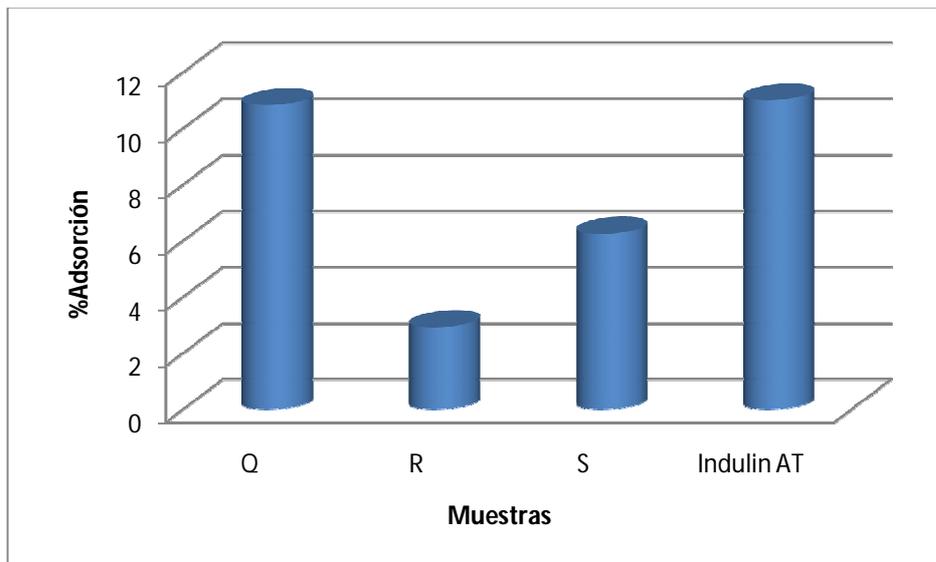


Figura N°24. Porcentajes de adsorción de vanadio de las ligninas modificas con NaHCO_3

La adsorción de vanadio para estas 3 muestras resultó ser muy baja resultando ser incluso menor que la de la lignina comercial. El comportamiento establecido para el vanadio determina que a un pH cercano a 3, la especie predominante es vanadato el cual está cargado negativamente y la adsorción se realiza con los sitios activos que poseen electrones desapareados (Hernández, 2007), por lo que existe una repulsión de

cargas y por lo tanto una disminución en la adsorción. Esto significa una disminución en la adsorción de este metal al no existir la cantidad de sitios activos suficientes para que ocurra la formación del enlace iónico.

Para el proceso de adsorción, se observó que el color de la solución de níquel y de vanadio luego de la adsorción eran diferentes, en la figura 25 se observa esta diferencia, donde la solución con níquel siempre se mostró de color amarillo claro y la solución con vanadio un marron claro a oscuro.

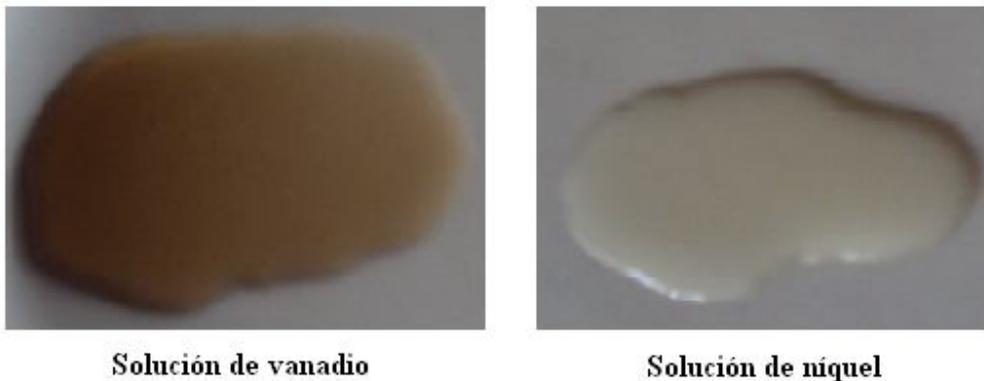


Figura N°25. Diferencia entre las soluciones de níquel y vanadio luego de la adsorción con ligninas nitradas y carboxiladas

En el proceso de adsorción con vanadio, se observa que no existe una separación de fases, ya que existe una dilución de la lignina en la solución que no ocurre con la solución de níquel. Esto puede llevar a suponer que el proceso de adsorción de vanadio puede estar también relacionado con separación de fases.

4.3 OBTENCIÓN DEL EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN

Las expresiones y modelos matemáticos, sirven para representar el comportamiento de diversos fenómenos; en el caso de este trabajo se estudiaron tres modelos para determinar cuál o cuáles de ellos se adaptan mejor al mecanismo de adsorción entre la lignina y los metales Ni y V. Dichas expresiones poseen diferentes correlaciones o parámetros que pueden contribuir al acercamiento de su representación con el comportamiento real de la adsorción, mientras no se varíen condiciones relevantes para cada tramo de estudio en la construcción de la isoterma.

Los datos utilizados para las construcciones de las isothermas provienen de las pruebas de adsorción de Ni y V de lignina modificada con HNO₃, donde se preparó soluciones de 5, 10, 20, 50 y 100 ppm de ambos metales y se sometieron a un proceso de adsorción a una temperatura de 25°C y pH=4. El valor de C_s para la isoterma de BET es un valor supuesto, tomando como C_s el valor “máximo” de C_o para cada una de las experiencias de adsorción.

A continuación, se presenta una tabla con los parámetros experimentales obtenidos en cuanto a la adsorción de níquel y vanadio para la lignina modificada.

Tabla N°12. Parámetros experimentales de equilibrios de adsorción para lignina nitrada y puesta en adsorción con níquel y vanadio

Concentración Inicial de (ppm)	C _o (mmol/L)		C _e (mmol/L)		q _e (mmol/g)	
	Vanadio	Níquel	Vanadio	Níquel	Vanadio	Níquel
5	0,113	0,085	0,055	0,039	0,014	0,011
10	0,215	0,174	0,127	0,093	0,022	0,019
20	0,406	0,349	0,263	0,196	0,035	0,0368

50	1,001	0,851	0,634	0,528	0,091	0,080
100	1,963	1,703	1,285	1,294	0,169	0,102

C_s (mmol/L)	C_s (mmol/L)
V	Ni
1,963	1,703

A continuación en la figura 26 se muestran los resultados experimentales obtenidos para la adsorción de vanadio:

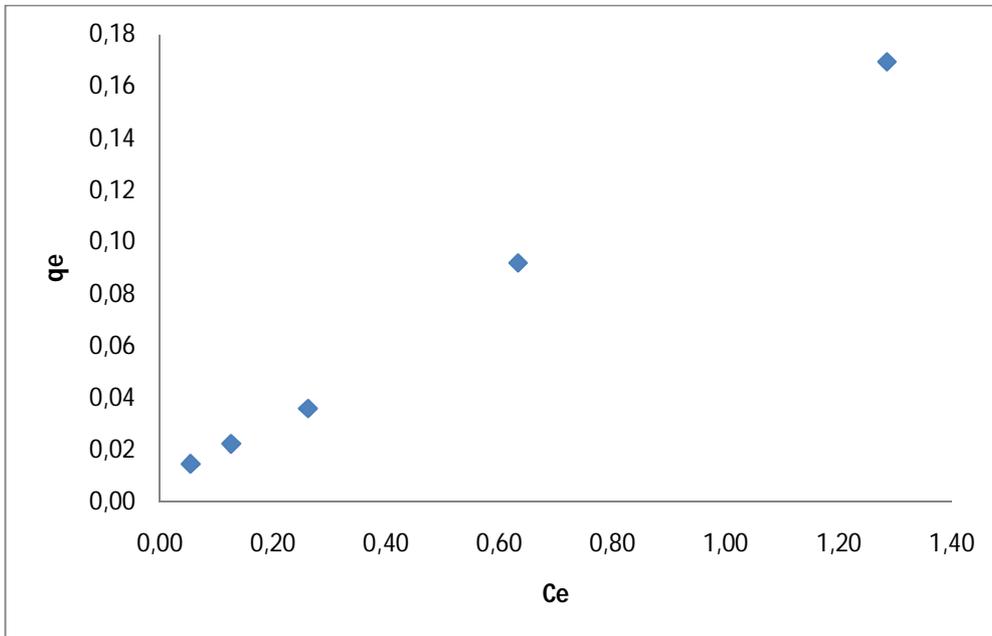


Figura N°26. Resultados experimentales para adsorción de vanadio

En la figura anterior que muestra los resultados experimentales obtenidos de la adsorción de vanadio con lignina, se observa la tendencia ascendente de cada punto a medida que la concentración aumenta, esto es lo esperado para este tipo de adsorción química y se verá mejor reflejado al momento de aplicarles los modelos matemáticos que describen este tipo de isothermas.

Se mostrarán a continuación los tres modelos matemáticos utilizados para describir el comportamiento del fenómeno de adsorción de este trabajo, junto con el valor de ajuste de linealización.

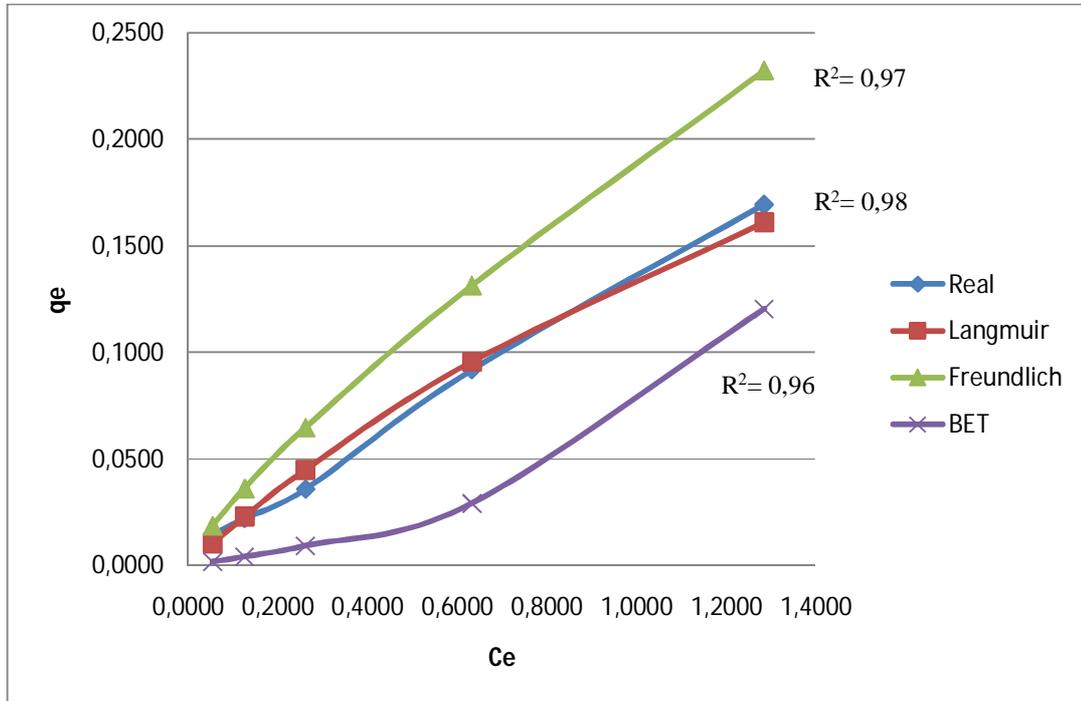


Figura N°27. Isotermas de adsorción de Vanadio

La isoterma de Langmuir muestra valores cercanos a la gráfica arrojada por los datos experimentales presentando la misma tendencia cóncava presente en este tipo de adsorción. Su valor de R^2 la hace tener el mejor ajuste entre los 3 modelos, lo cual corrobora que este tipo de adsorción es química y tiende a un equilibrio de saturación más visible que el resto. El modelo de Freundlich presenta valores más altos y no muestra una tendencia a la saturación, mientras que la isoterma representada por el modelo matemático de BET es convexa y refleja la poca aplicación a este tipo de adsorción química que se presenta en este trabajo. La concentración de saturación del adsorbente se encuentra alrededor de 0,15 a 0,2 mmol/g.

En la siguiente figura se muestran los resultados experimentales para la adsorción de níquel.

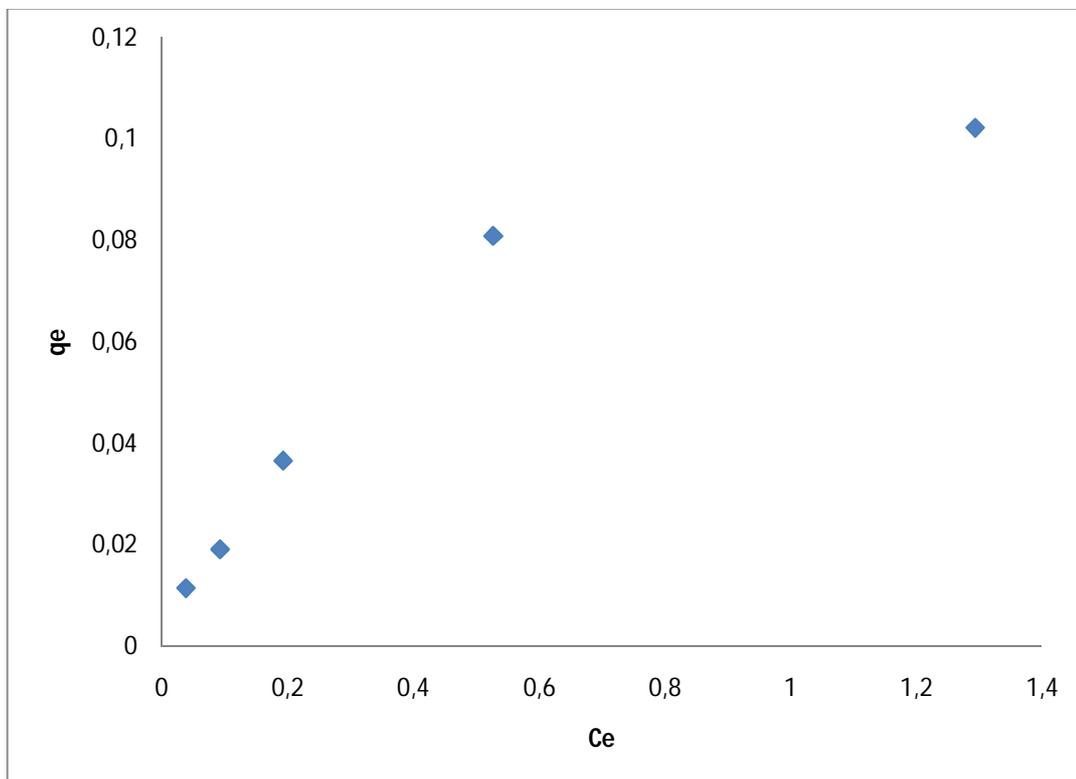


Figura N°28. Resultados experimentales para adsorción de níquel.

Se observa que el equilibrio de adsorción es del tipo cóncavo esperado, mostrando una tendencia a la saturación mucho más clara que en el proceso de adsorción con vanadio. Esto demuestra que se pueden lograr altas adsorciones a bajas concentraciones de soluto.

La figura 29 muestra los equilibrios de adsorción de vanadio en comparación con el obtenido experimentalmente

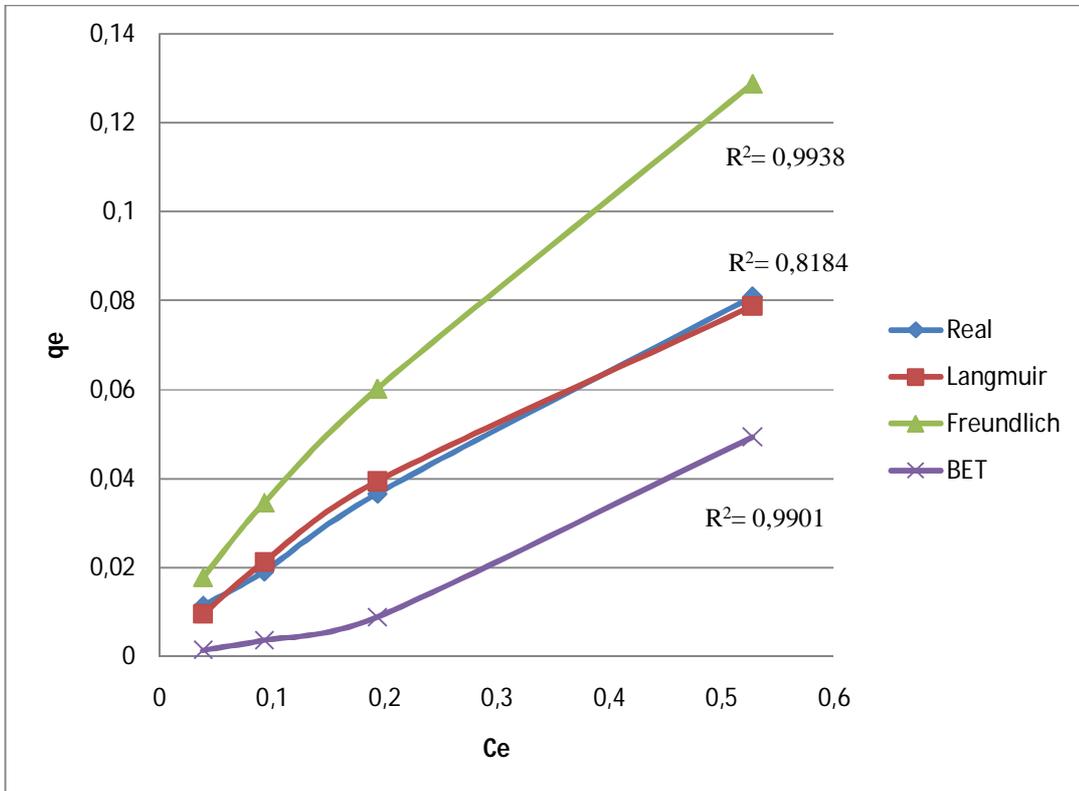


Figura N°29. Isotermas de adsorción de níquel

Se observa que el modelo de Langmuir presenta valores cercanos a los reales y tienen una tendencia esperada para este tipo de adsorción química de metales como el Ni y V. El modelo de Langmuir es el que mejor representa este tipo de adsorción por presentar poca desviación con respecto a los valores q_e obtenidos en la experiencia de este trabajo y por presentar una tendencia a la saturación del adsorbato. A pesar de poseer el R^2 más bajo de los 3, presenta un buen valor de linealización (mayor a 0,8) lo cual pudo deberse a un error en cuanto a la realización de la prueba de adsorción. La isoterma de BET, presenta una tendencia creciente e indefinida lo cual es el resultado esperado ya que este modelo se aplica para fisisorción y en este caso se trabajó con una quimisorción. La concentración de saturación se encuentra alrededor de 0,08 a 0,1 mmol/g.

A continuación, se muestran los parámetros de cada uno de los modelos matemáticos junto a la ecuación obtenida para la adsorción de níquel y vanadio.

Tabla N°14. Parámetros matemáticos obtenidos para los modelos de Langmuir, Freundlich y BET para adsorción de níquel y vanadio

NIQUEL		
Modelo Matemático	Parámetros	Ecuación obtenida
Langmuir	$K_L = 1,363$	$q_e = 0,188 \left(\frac{1,363C_e}{1 + 1,363C_e} \right)$
	$q_{\max} = 0,188$	
Freundlich	$K_F = 1,363$	$q_e = 0,1363C_e^{\frac{1}{1,315}}$
	$n = 1,315$	
BET	$q_{\max} = 1,930$	$q_e = \frac{1,930 * 10,937 C_e}{(C_s - C_e) \left[1 + \left(10,937 - \frac{C_e}{C_s} \right) \right]}$
	$A = 10,937$	
VANADIO		
Modelo Matemático	Parámetros	Ecuación obtenida
Langmuir	$K_L = 0,3928$	$q_e = 0,4796 \left(\frac{0,3928C_e}{1 + 0,3928 C_e} \right)$
	$q_{\max} = 0,4796$	

Freundlich	K _F = 0,127	$q_e = 0,127C_e^{\frac{1}{1,241}}$
	n= 1,241	
BET	q _{max} = 3,368	$q_e = \frac{3,368 * 7,98 C_e}{(C_s - C_e) \left[1 + \left(7,98 - \frac{C_e}{C_s} \right) \right]}$
	A= 7,98	

Al comparar los parámetros del modelo de Langmuir (tabla 14) se observa que el K_L que representa la afinidad del metal con el adsorbente fue mayor en el caso del níquel lo cual indica que la adsorción es mucho mayor para el caso de este metal que con el vanadio y existe una mayor interacción adsorbato-adsorbente. Al comparar los valores de q_{max} que representa la tasa máxima de retención de metal por gramo de adsorbente, se observa que es mayor en el caso de vanadio que níquel. Este valor depende del valor de b en la linealización que se tenga para los datos experimentales (tomando la ecuación de una recta y=ax+b) por lo que no necesariamente existe una relación inversamente proporcional en cuanto a K_L y q_{max} para este tipo de modelo. Esta variación pudo deberse a errores en cuanto a la preparación de las soluciones de los metales que hayan incidido en el posterior ajuste de los datos.

4.4 OBTENCIÓN DE LA CALIDAD DEL ADSORBENTE.

En el proceso de obtención de un adsorbente es muy común la pérdida de producto, bien sea por la reacción en si, el proceso de filtrado, lavado, purificación, entre otros. A pesar de esta pérdida, el producto (adsorbente) se usa para remover metales pesados. El cálculo de la calidad es un parámetro en estudio que arroja cuan eficiente fue la obtención del adsorbente y su capacidad de adsorción y fue realizado por Ángel Hernández (2007) para determinar esa eficiencia en cuanto a obtención y capacidad de adsorción de la lignina modificada.

4.4.1 Calidad para la lignina obtenida por carboxilación con CO₂ y su proceso de adsorción con Níquel

En la siguiente figura, se aprecia el valor de la calidad para la obtención de los diferentes adsorbentes y su adsorción de níquel:

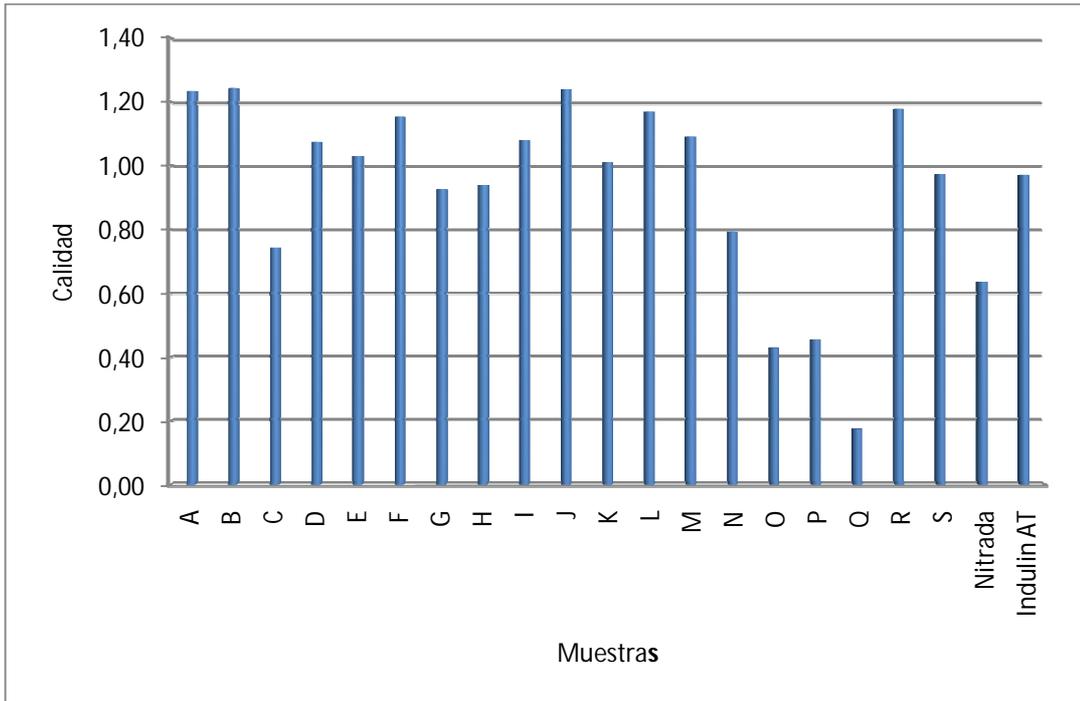


Figura N° 30. Valores de calidad para las ligninas modificadas y puestas en adsorción con níquel

Se observa que las muestras que presentan una mejor calidad son las A, B y J con valores de 1,23; 1,24 y 1,24 respectivamente además se encuentran sobre el valor promedio de la calidad (0,975) lo cual hace a estas 3 muestras las mejores en cuanto a su proceso de obtención y adsorción de níquel. Tomando en cuenta el % de adsorción de dichas ligninas sobre níquel, se encuentra que 2 de ellas (A y J) sobrepasan el 90% de adsorción, por lo tanto existe correlación entre el parámetro calidad y capacidad de adsorción. La calidad de la lignina nitrada se encuentra por debajo del promedio de las ligninas carboxiladas e incluso del Indulin AT, lo cual indica que no es

satisfactoria la nitración al momento de modificación de lignina con respecto a la carboxilación.

En la figura 31 se muestra la calidad para la adsorción de vanadio de las ligninas modificadas por nitración y carboxilación.

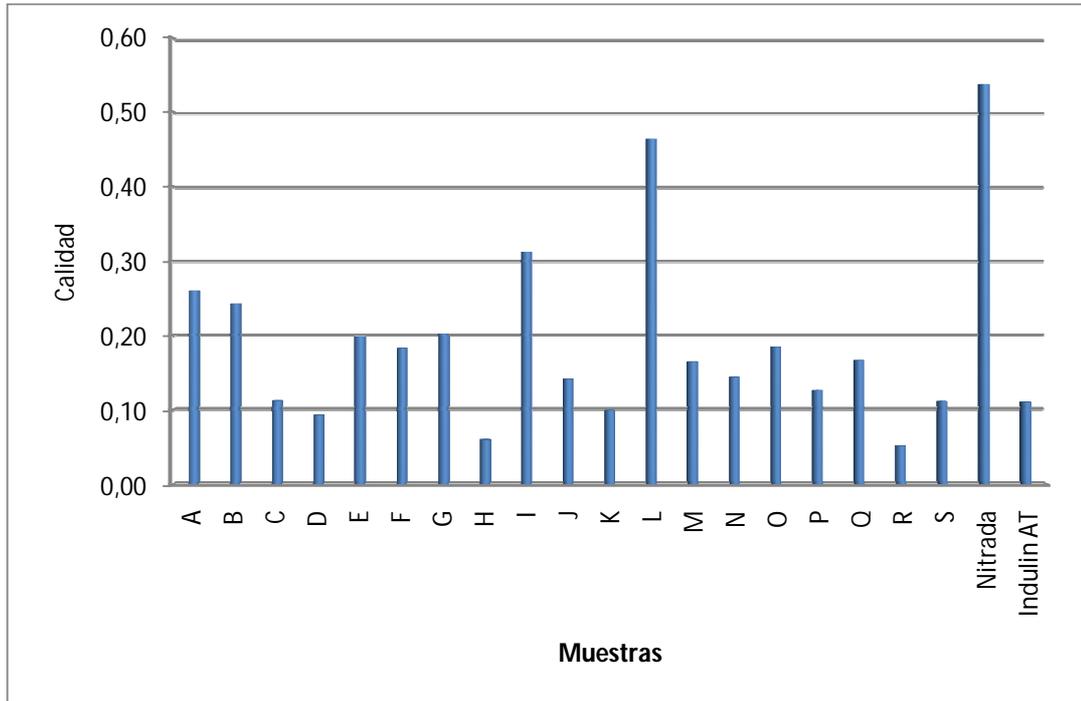


Figura N° 31. Valores de calidad para las ligninas modificadas y puestas en adsorción con vanadio

Con respecto a la adsorción con vanadio, el mejor valor de calidad lo presenta la muestra L (0,46) seguido de I y A para las muestras carboxiladas. Es notable que el máximo valor de calidad para esta adsorción, no sobrepasa el 0,5 y es debido a que la lignina muestra menor tasa de adsorción de vanadio con respecto a níquel y además, no hay incremento considerable de masa. La muestra nitrada, muestra la mayor calidad con un valor de 0,53 y en contraste con la adsorción de níquel, la lignina nitrada es la que mejor calidad posee al momento de adsorber vanadio.

Tomando en consideración los valores de calidad para adsorción de ambos metales se puede observar en la figura 32 que la muestra L es la que mejor resulta como adsorbente ya que es la que presenta la mejor relación obtención de adsorbente-capacidad de adsorción de ambos metales generando menores pérdidas de material y mayor cantidad de adsorción, con un valor de calidad promedio de 0,85. En la siguiente figura se muestra como la muestra L está sobre el valor promedio en ambos casos y ocupa una buena posición para tal selección. De las muestras que fueron carboxiladas con NaHCO_3 (Q, R y S), la R fue la que tuvo un mejor valor de calidad en cuanto a la adsorción con níquel, pero cuando se puso en contacto con vanadio, las 3 muestran una calidad bastante baja con respecto al resto de las ligninas modificadas, esto significa que la carboxilación por medio de CO_2 es más eficiente que por este método ya que genera adsorbentes con mejor desempeño obtención-adsorción.

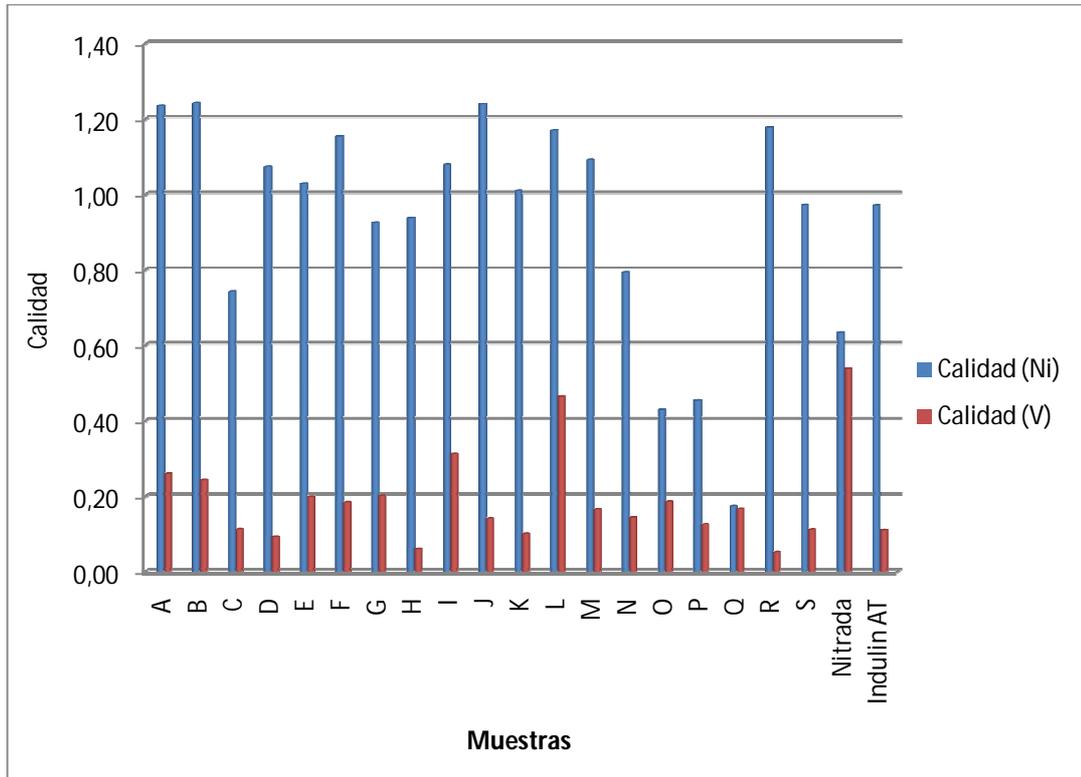


Figura N° 32. Valores de calidad para las ligninas modificadas y puestas en adsorción con níquel y vanadio

4.5 PROPUESTAS DE RESULTADOS OBTENIDOS

Realizando un análisis de todas las muestras se puede decir que la carboxilación con CO_2 es la que mejor aporta resultados al momento de modificar químicamente la lignina para agregar grupos carboxílicos en la molécula. Al utilizar NaHCO_3 se obtienen bajos valores de adsorción y de calidad, por lo tanto es posible que ese compuesto a las condiciones trabajadas ayude a la formación de otros productos no deseados que originen algún impedimento a la adsorción de níquel o que debido a la baja acidez en la que se trabaja, haya competencia de iones y se disminuya la capacidad de adsorción.

Por otro lado, se ha propuesto que el mecanismo de adsorción de la lignina comercial se lleva a cabo a través de compuestos de coordinación (Perez, 2006b) y esto se produce a través del metal y un par de electrones desapareados que tiene la lignina en los alcoholes (fenoles o alifáticos), éteres, ácidos carboxílicos, entre otros, siendo éstos los centros activos, formando los denominados quelatos.

Con respecto a la adsorción de vanadio, ésta no ocurre de la misma forma que con el níquel ya que lo que se pone en contacto es un compuesto llamado Vanadato el cual está cargado negativamente y no puede formar un compuesto de coordinación debido a repulsión de cargas.

Es importante resaltar que la capacidad de adsorción de muchas muestras mejoró en diferentes proporciones con respecto a la lignina original lo que conlleva a suponer que a través de la modificación de la molécula se incorporaron más centros activos.

Con respecto a las ligninas nitradas y la construcción de los equilibrios de adsorción, se determinó que Langmuir es el modelo matemático que mejor se ajusta para este tipo de adsorción ya que muestra una mejor tendencia a la saturación del adsorbato y sus valores se asemejan a los reales, además este modelo se ajusta para quimisorción que es el caso de este trabajo de grado, ajustándose a que la adsorción ocurre en monocapas y en los centros activos de la molécula de la lignina.

CONCLUSIONES

Luego de analizados y discutidos los resultados obtenidos en el trabajo se muestran a continuación las conclusiones a las cuales se llegó:

- (a) El $\text{CO}_{2(g)}$ resultó ser mejor agente carboxilante que el NaHCO_3 y éste no destruye o diluye a la lignina en la solución acuosa en la que se realiza la modificación.
- (b) La temperatura para llevar a cabo la carboxilación debe ser cercana a los 100°C sobre todo si se desea trabajar con flujo alto de CO_2 .
- (c) Al trabajar a altas temperaturas, la lignina se torna de color marrón oscuro y a bajas temperaturas mantiene un color pardo similar al del Indulin AT sin modificar, lo que infiere que no se logra una correcta modificación o introducción de grupos oxígenos.
- (d) Los mejores resultados de adsorción de níquel y vanadio que se obtuvieron, fueron los que se llevaron a cabo a temperatura y flujo de CO_2 a nivel alto.
- (e) Al trabajar la carboxilación a temperatura ambiente (25°C) no se modifica correctamente la lignina, presentando bajas adsorciones de níquel y vanadio
- (f) La modificación química de la lignina a través de CO_2 a bajas temperaturas y agitación nula da como resultado granos muy finos del adsorbente con presencia de KHCO_3 .
- (g) Cuando se trabaja a flujo alto de $\text{CO}_{2(g)}$ y temperatura cercana a 100°C la agitación es un factor que favorece la adsorción de níquel y vanadio.
- (h) A mayor tiempo de carboxilación de lignina con $\text{CO}_{2(g)}$ se obtienen mejores resultados de adsorción de níquel. Para la adsorción de vanadio el tiempo no es un factor importante a considerar.

- (i) La presencia de la banda 1720cm^{-1} en las muestras A, F y L y su alta capacidad de adsorción indica que fueron modificados los alcoholes fenólicos y alifáticos originando derivados de ácidos carboxílicos.
- (j) La capacidad de adsorción de vanadio de la lignina modificada por carboxilación con CO_2 aumentó pero no a niveles satisfactorios, alcanzándose un máximo de 32,8% en cambio para níquel se logró aumentarla a un 98,4%.
- (k) La baja acidez ($\text{pH}=1$) a la que se realizó la carboxilación con NaHCO_3 influyó en la disminución de adsorción de níquel y vanadio.
- (l) La máxima adsorción lograda por la lignina modificada por carboxilación con NaHCO_3 fue de 78,16% para níquel y 10,83% para vanadio
- (m) La adsorción de vanadio no se dio de la forma esperada para ninguna de las dos carboxilaciones, debido a que esta adsorción no se da por formación de quelatos sino por enlace iónico y es posible que haya ocurrido una repulsión de cargas.
- (n) Las ligninas nitradas con HNO_3 presentaron un color marrón muy oscuro, lo cual infiere la incorporación de los grupos nitro en la molécula.
- (o) El mejor ajuste de los modelos matemáticos fue el de Langmuir indicando que el tipo de adsorción que se presentó para una lignina nitrada es del tipo química.
- (p) Los valores de K_L para el modelo de Langmuir mostraron que existe una mayor afinidad de la lignina para el níquel que para el vanadio.
- (q) Para adsorción de níquel se observó que la saturación del adsorbente está por alrededor de los 0,18 mmol/g según Langmuir y para vanadio de 0,09 mmol/g
- (r) Para adsorción de vanadio la saturación del adsorbente está entre 0,15 y 0,2 mmol/g según el modelo de Langmuir.

- (s) La calidad es un parámetro muy importante a la hora de obtener un adsorbente y refleja la relación “obtención de adsorbente-capacidad de adsorción”
- (t) La calidad para las muestras que adsorbieron vanadio siempre fue menor que la de los adsorbentes puestos en contacto con níquel.
- (u) El adsorbente identificado como L por carboxilación con CO₂ resultó ser el mejor adsorbente, teniendo un valor de calidad promedio de 0,82 en adsorción de níquel y vanadio.

RECOMENDACIONES

Las recomendaciones que se deben llevar a cabo para futuras investigaciones relacionadas con este trabajo de grado son las siguientes:

- (a) Al momento de carboxilar la muestra de lignina con CO_2 se recomienda utilizar un reactor que permita el flujo correcto de gas por la solución para aprovechar todo el flujo y el burbujeo sea de abajo hacia arriba
- (b) Utilizando espectroscopía electrónica es posible determinar si los residuos de NaHCO_3 o KHCO_3 puede interferir en los centros activos de la lignina y disminuir su capacidad de adsorción
- (c) Se recomienda trabajar a altas presiones para ver el comportamiento de la carboxilación ante este parámetro.
- (d) Al momento de nitrar la lignina, se recomienda preparar la solución de HNO_3 y H_2SO_4 y luego agregar la lignina ya que al agregar directamente cada ácido a la lignina la carboniza
- (e) Para la construcción de las isotermas, en especial la de BET, es recomendable tener más datos a la mano para la suposición del C_s para este tipo de adsorción.
- (f) Al momento de carboxilar y/o nitrar, se recomienda siempre usar un refrigerante de reflujo que no permita que gases que se desprenden de la reacción, se escapen e interfieran con la modificación
- (g) Para determinar con mayor exactitud los parámetros que afectan el proceso de adsorción se recomienda el uso de la estadística, haciendo un análisis de pareto.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Aksu Z. and Kabasakal, E. (2004) *Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon. Separation and Purification Technology.* vol. 35, no. 3, p. 223-240
2. Alonso, C (2007). *Espectroscopía de Infrarrojo y espectrometría de masas.* Facultad de Química. UNAM.
3. Barrow. (1964). *Fisicoquímica.* Editorial Reverté. Tercera Edición. pp 686-705
4. Brandt, S (2000). *Biotechnology and Bioengineering.* Tercera edición, Volumen 55. Pp 480.
5. Brunauer, E and Teller (1938). The adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of American. Chemistry Society.* Vol 60, pp 309-319.
6. Capanema, E, (2004). A comprehensive approach for quantitative lignin characterization by NMR spectroscopy. *Journal Agriculture Food Chemistry.* Vol 52, pp 1850-1860.
7. Carrott M.M (2006) "Comparison of Activated Carbons Prepared from Lignin from Different Sources". *CARBON CONFERENCE 2006*, Aberdeen, UK, paper N° SA-458.
8. Crockford, H. Knight, S (1964). *Fundamentos de Fisicoquímica.* Editorial Universal. pp 385 – 395

9. Friis N. y Myers-Keith P. (1986). Biosorption of uranium and lead by streptomyces longwoodensis. *Biotechnology. Bioengineering.* Vol.28, pp 21-28.
10. Gadd. G. (1988). Accumulation of metals by microorganisms and algae. *Biotechnology – A comprehensive treatise special microbial processes.* VCH Verlagsgesellschaft. Weinheim. Vol 6, pp. 401-433.
11. González, N. (2005). *Estudio de adsorción de Níquel y Vanadio por ligninas.* Trabajo especial de grado. Universidad Simón Bolívar, Caracas.
12. Holtman, K. Chang, H. y Jameel, H. (2006). *Quantitative 13C NMR Characterization of Milled Wood Lignins Isolated by Different Milling Techniques.* *Journal of Wood Chemistry and Technology.* Vol. 26, pp 21–34.
13. Ivancic A. y Rydholm S. (1959). Technical color reactions in lignin. *Svensk. Papperstidning.* Vol 62, pp 554-566.
14. Kennedy, J. Phillips, O. Williams, P. (1992). *Lignin utilization in polyolefin blends.* Elis Harwood. pp 827 – 831
15. Krämer, U. Cotter-Howells, J. Charnock, J. Baker, A. Smith, C. (1996). *Free histidine as a metal chelator in plants that accumulate nickel.* *Nature.* pp 379-391.
16. Kratochvil, D. and Volesky, B. (1998). Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbent. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2693-2698.
17. Lalvani, S. Wiltowski, T. Murphy, D. y Lalvani L. (1997). *Metal removal from process water by lignin.* *Environmental Technology.* Vol. 18, pp 1163-1168.

18. Lalvani, S. B., Hubner, A. y Wiltowski, T. S. (2000). *Chromium Adsorption by Lignin. Department of Mechanical Engineering and Energy Processes, USA, Energy Sources*, pp 45-56.
19. Landucci, L. (1991). *Application of Modern Liquid-State NMR to Lignin Characterization. Holzforschung. Vol. 45*, pp 55-60.
20. Levine, I (1996). *Fisicoquímica, 4ta edición. Editorial Mc Graw-Hill. México*
21. Lora, J. y Glasser W. (2002). *Recent industrial applications of Lignin: A sustainable alternative to nonrenewable materials. Vol 10*, pp 39-48
22. Mark, H. Barkales, N. Overberger, Ch. Menges, G. (1987). *Encyclopedia of polymer science and engineering. Editorial John Wiley and Sons. New York.*
23. Meister, J. (2000). *Modification of Lignin, Polymer Reviews. New York. pp 235-289*
24. Mejía F.A. (2008). *Adsorción de arsénico en zeolita natural (chabazita) pretratada. Tesis de Maestría. División de Ingeniería. Universidad de Sonora. Sonora, México, 21 p.*
25. Myers, A (2004) . *Thermodynamics of Adsorption. Perteneciente a la publicación Chemical Thermodynamics for Industry - Ed. T.M. Letcher.*
26. Morton, J. Adler, E. Marton, T. Falkehag, S. (1966). *Lignin Structure and Reactions. Advances and Chemistry Series. pp 125*
27. Glazer A. N., Nikaido H.(1995) *Microbial biotechnology: fundamentals of applied microbiology. New York, NY: W. H. Freeman Co.*

28. Ortuño, A. (1999). *Introducción a la química industrial*. Editorial Reverté. Pp 40.
29. Pérez, N. Rincón, G. Delgado, L. Guerrero, C. Peña, A. (2006a). *Equilibrium studies and isotherm parameters on Adsorption of Nikel onto Lignin*. VII Equifase Morelia. México.
30. Pérez, N. Sánchez, M. Rincón, G. Delgado, L. (2006b) *Study of behavior of metal adsorption in acid solutions on lignin using a comparison of different adsorption isotherms*. Latin American Applied Research (L.A.A.R.) vol. 37 N°2
31. Perry, R. Green, D. (1997) *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. McGraw-Hill. 7th Edition.
32. Regenbogen, D. (1967). *Carboxylation of grignard reagents in the presence of liquid CO₂*. United States Patent 3360551
33. Rivas G. (2007). *Obtención de Ligninas Modificadas por medio de Agentes Oxidantes*. Trabajo especial de Grado. Caracas, UCV.
34. Rowell, R. (2005). *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. CRC Press. pp 19, 27-28, 43-45
35. Ruiz, A. Tahan, M (2008). *Obtención de ligninas modificadas por medio de agentes nitrogenados*. Trabajo especial de grado. Caracas.
36. Rydholm, S. (1965). *Pulping Processes*. Interscience publishers a division of John Wiley and sons. New York.

37. Simoes, M; Arroyo, P y Da Silva, E (2005). Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales. Ediciones CYTED. Madrid, España.
38. Treybal, R. (1997). *Operaciones de Transferencia de Masa*. Editorial Mc Graw Hill. Segunda Edición.
39. Vogel, A. (1996), "Practical Organic Chemistry", Prentice Hall, 5° Ed. pp 552-569
40. Wade, L.G. (2004). *Química Orgánica*. Pearson Education, 5° edición. pp 769-778, 786-790.
41. Zhuang, J; Walsh T. y Lam, T.(2003). A new technology for the treatment of mercury contaminated water and soils. *Environmental technology*, Vol. 24, pp 897-9

ANEXOS

A continuación, se presentaron todos aquellos cálculos intermedios que fueron necesarios efectuar para lograr generar los resultados y sus posteriores análisis como lo son: cálculos involucrados en la preparación de soluciones, porcentajes de adsorción de níquel y vanadio, cálculos para generar las isothermas de adsorción, las medidas de seguridad involucradas al momento de utilizar los reactivos y finalmente los espectros de IR de las ligninas carboxiladas.

APENDICE 1 – CALCULOS TIPOS

A1.1 Cálculo para la obtención de los porcentajes de adsorción de las ligninas modificadas

Las concentraciones iniciales y finales de cada solución con el metal fueron medidas por ICP (ppm).

Tabla N°15. Concentraciones finales de níquel y vanadio para las experiencias con $\text{CO}_2(\text{g})$

Muestra	Remanente de Ni (ppm)	Remanente de V (ppm)
A	0,592	20,7
B	2,56	21,4
C	5,09	22,6
D	4,77	23,6
E	4,41	21,8
F	0,8	21,8
G	4,49	21,4
H	3,56	23,9

I	0,594	19,1
J	1,67	22,8
K	2,71	23,2
L	0,344	16,8
M	1,11	22
N	1,65	21,5
O	15,4	22,6
P	13,8	23
Indulin AT	2,71	18,3
Solución Madre	21	25

- Cálculo de % de adsorción para el níquel y vanadio

$$\% \text{ Adsorción de níquel} = \left(\frac{\text{concentración inicial} - \text{concentración final}}{\text{concentración inicial}} \right) \cdot 100$$

Sustituyendo los valores:

$$\% \text{ Adsorción de níquel} = \left(\frac{21 \text{ ppm} - 0,592 \text{ ppm}}{21 \text{ ppm}} \right) \cdot 100\% = 97,2\% \text{ de Ni ads}$$

$$\% \text{ Adsorción de vanadio} = \left(\frac{25 \text{ ppm} - 20,7 \text{ ppm}}{25} \right) \cdot 100\% = 17,2\% \text{ de V ads}$$

Los porcentajes de adsorción calculados para los metales en cada procedimiento de modificación se encuentran presentados en las siguientes tablas.

Tabla N°16. Porcentaje de adsorción de níquel y vanadio para las experiencias con $\text{CO}_{2(g)}$

Muestra	% Adsorción de Ni	% de Adsorción de V
A	97,2	17,2
B	87,8	14,4
C	75,8	9,6
D	77,3	5,6

E	79,0	12,8
F	96,2	12,8
G	78,6	14,4
H	83,0	4,4
I	97,2	23,6
J	92,0	8,8
K	87,1	7,2
L	98,4	32,8
M	94,7	12
N	92,1	14
O	26,7	9,6
P	34,3	8
Indulin AT	97	11,1

Tabla N°17. Concentraciones finales de níquel y vanadio para las ligninas carboxiladas con NaHCO_3

Muestra	Remanente de Ni (ppm)	Remanente de V (ppm)
1	18	21,4
2	4,52	23,3
3	7,61	22,5
Lignina original	2,71	18,3
Solución madre	20,7	24

Tabla N°18. Cálculo de la calidad para las muestras carboxiladas con NaHCO₃

	Q	R	S
Lignina Producto (g)	1,71	1,94	1,98
Lignina a carboxilar (g)	2	2	2
Ni adsorbido (ppm)	2,7	16,18	13,09
V adsorbido (ppm)	2,6	0,7	1,5
Lignina para adsorción (g)	0,4	0,4	0,4
Calidad (Ni)	0,17	0,18	0,97
Calidad (V)	0,17	0,05	0,11

- Cálculo de la calidad

$$\frac{\text{Lignina modificada}(g)}{\text{Lignina a carboxilar}(g)} \cdot \frac{\frac{\text{Metal adsorbido}}{1000000\text{ppm}} \cdot 100\text{mL}}{0,4g} \cdot 100$$

- Muestra S

$$\frac{1,98\text{ g}}{2\text{ g}} \cdot \frac{13,09}{1000000\text{ppm}} \cdot \frac{100\text{mL}}{0,4\text{ g}} \cdot 100 = 0,97$$

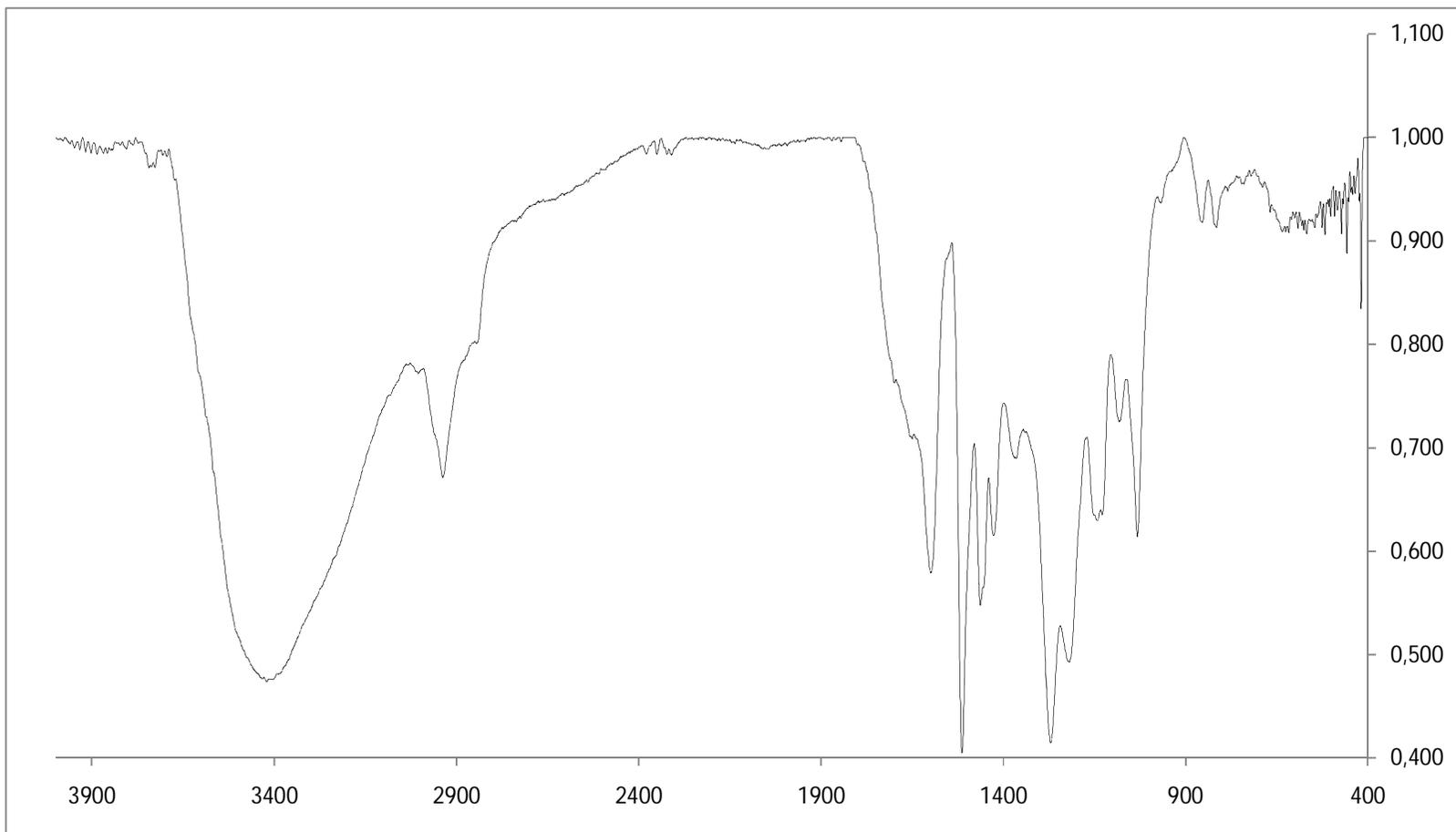


Figura N° 33. Espectro de IR de la muestra Q

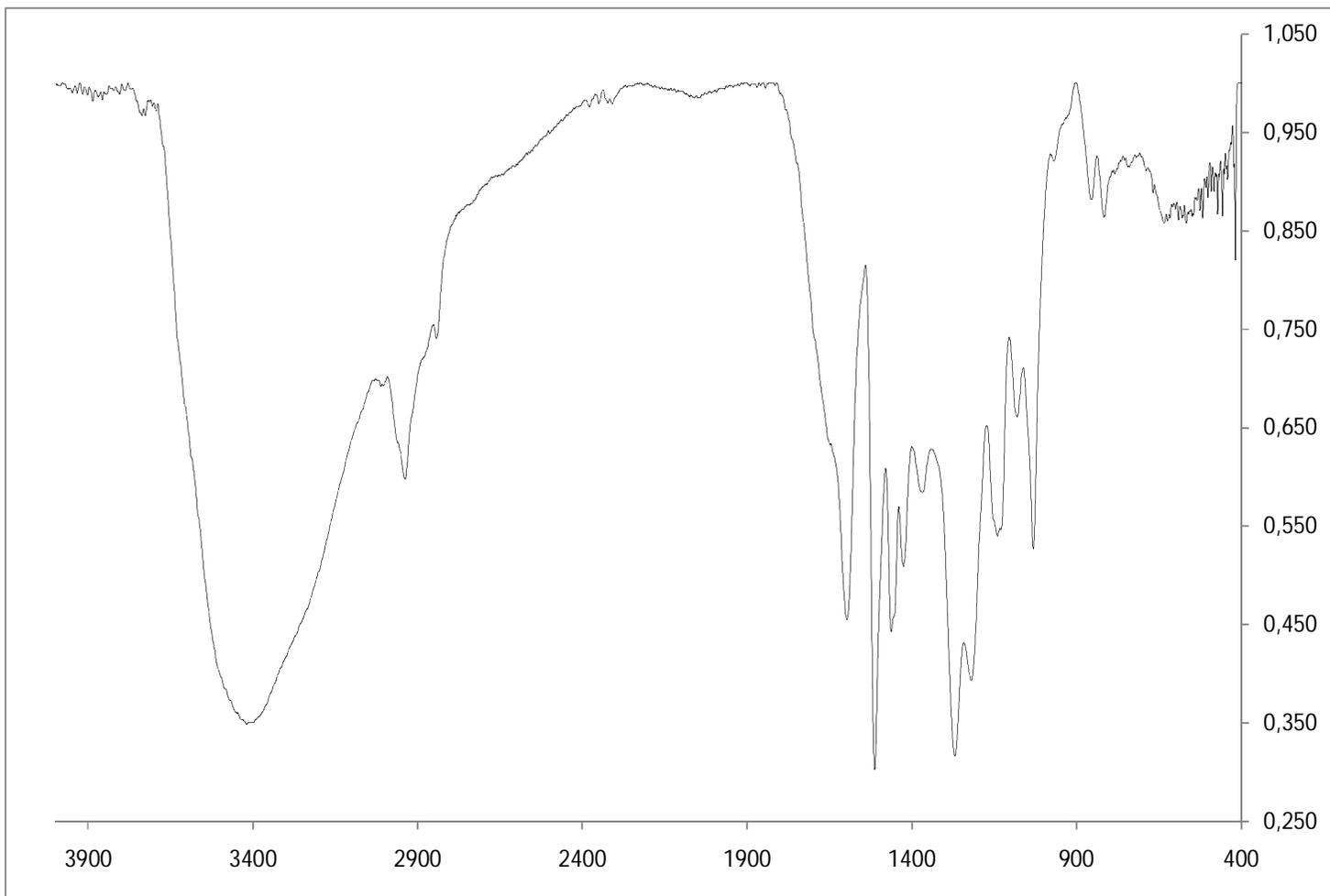


Figura N°34. Espectro de IR de la muestra R

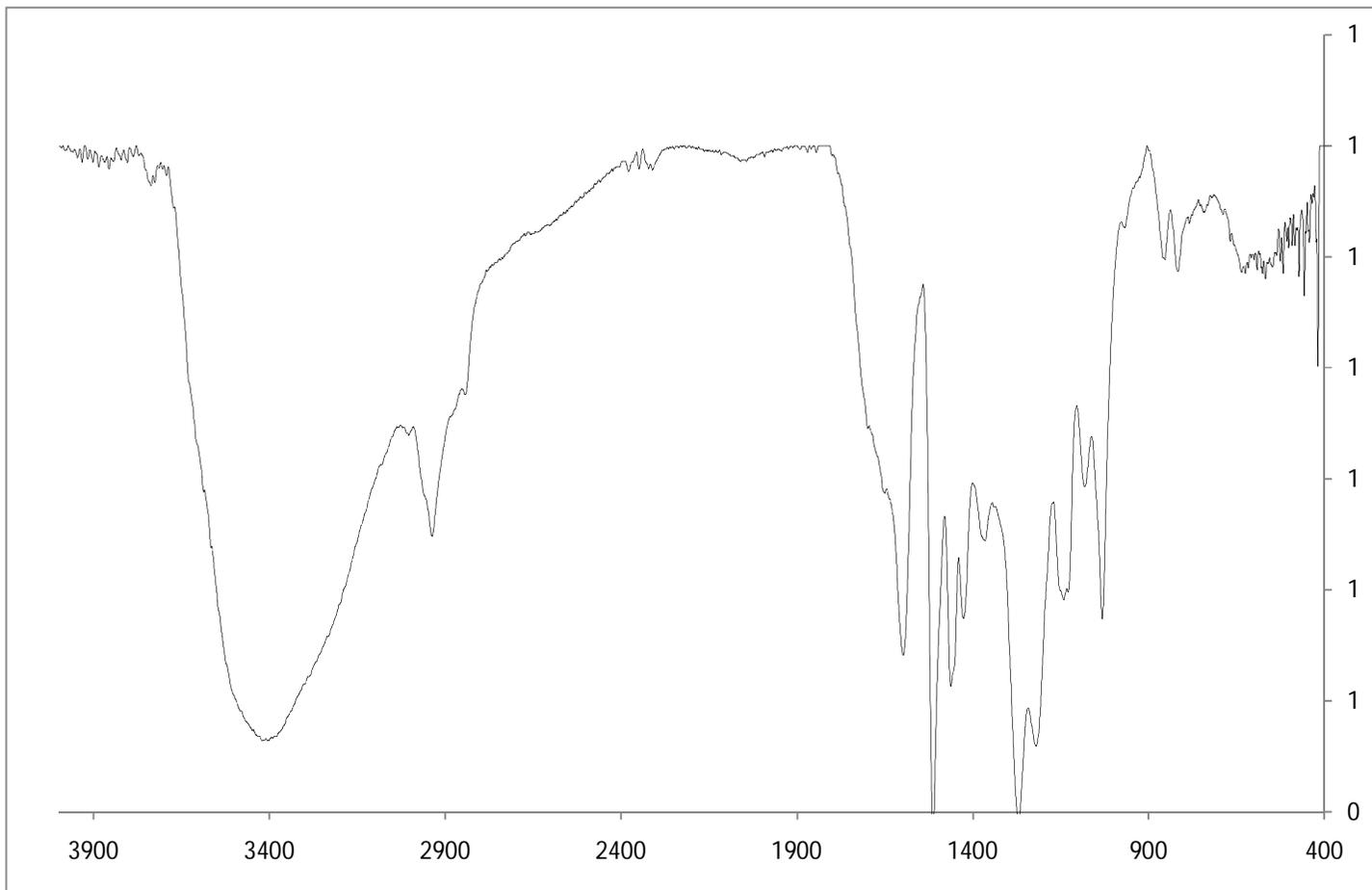


Figura N°35. Espectro de IR de la muestra S

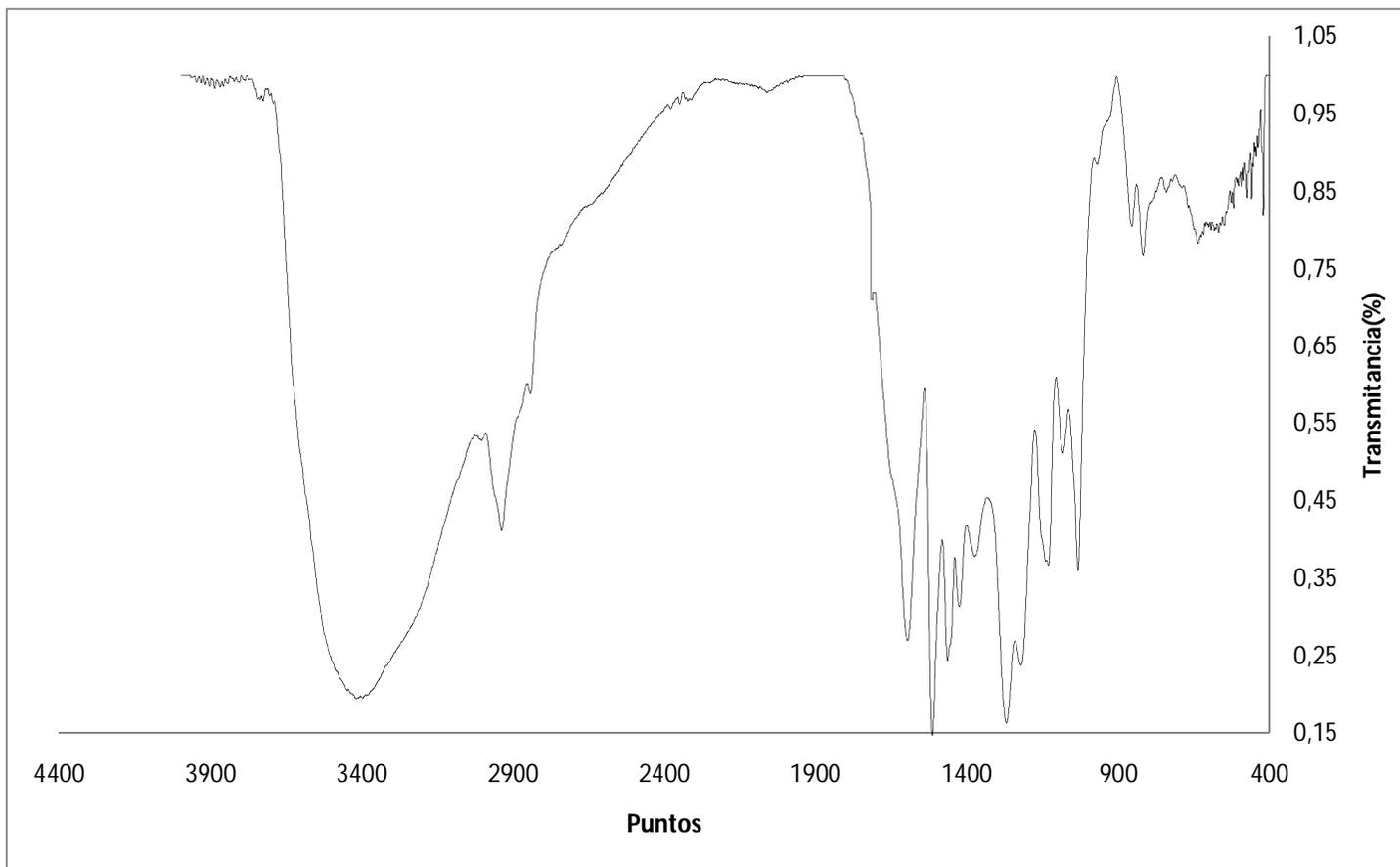


Figura N° 36. Espectro de IR de la muestra

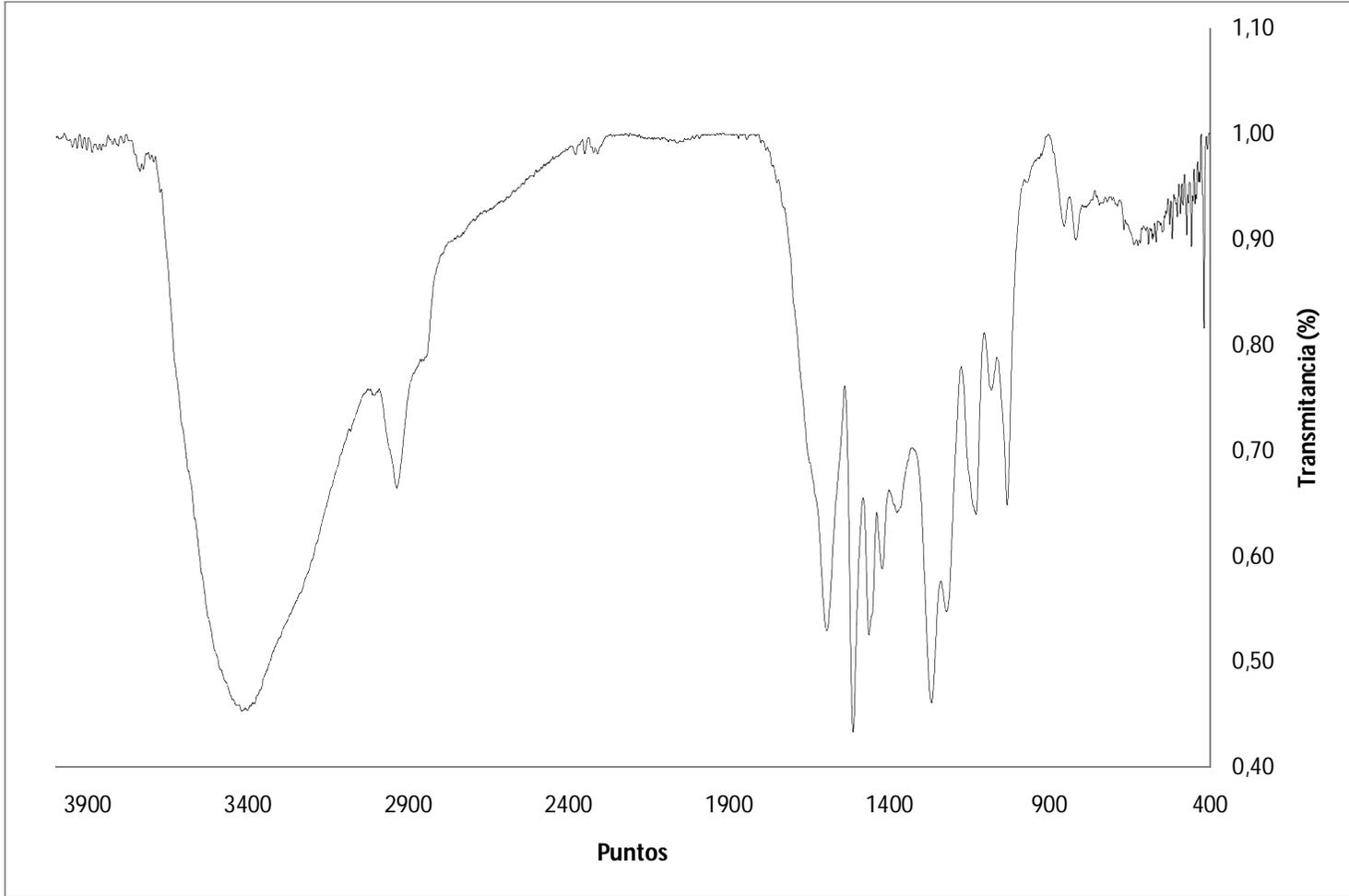


Figura N° 37.Espectro de IR de muestra B

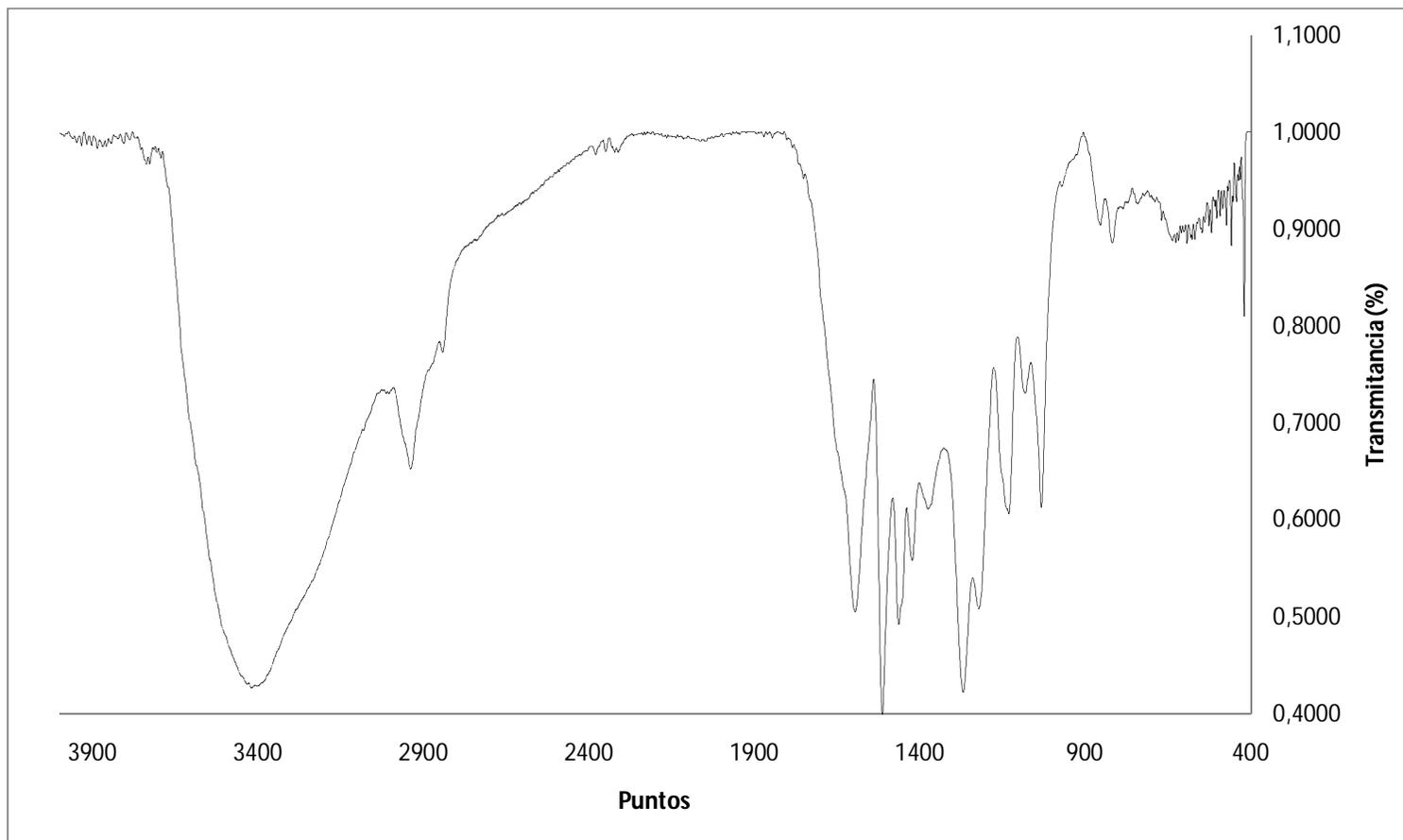


Figura N°38. Espectro de IR de muestra C

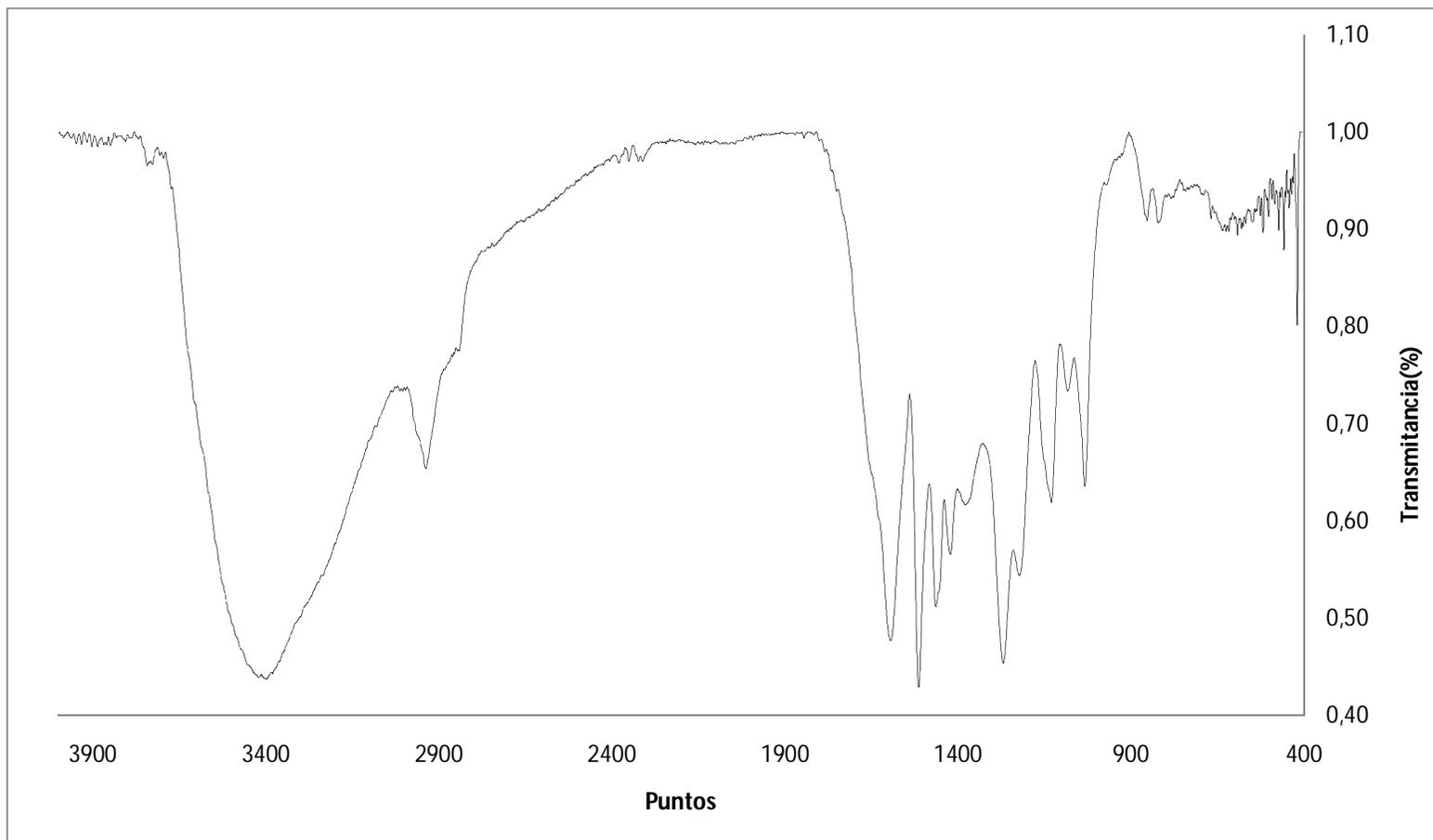


Figura N°39. Espectro de IR de muestra D

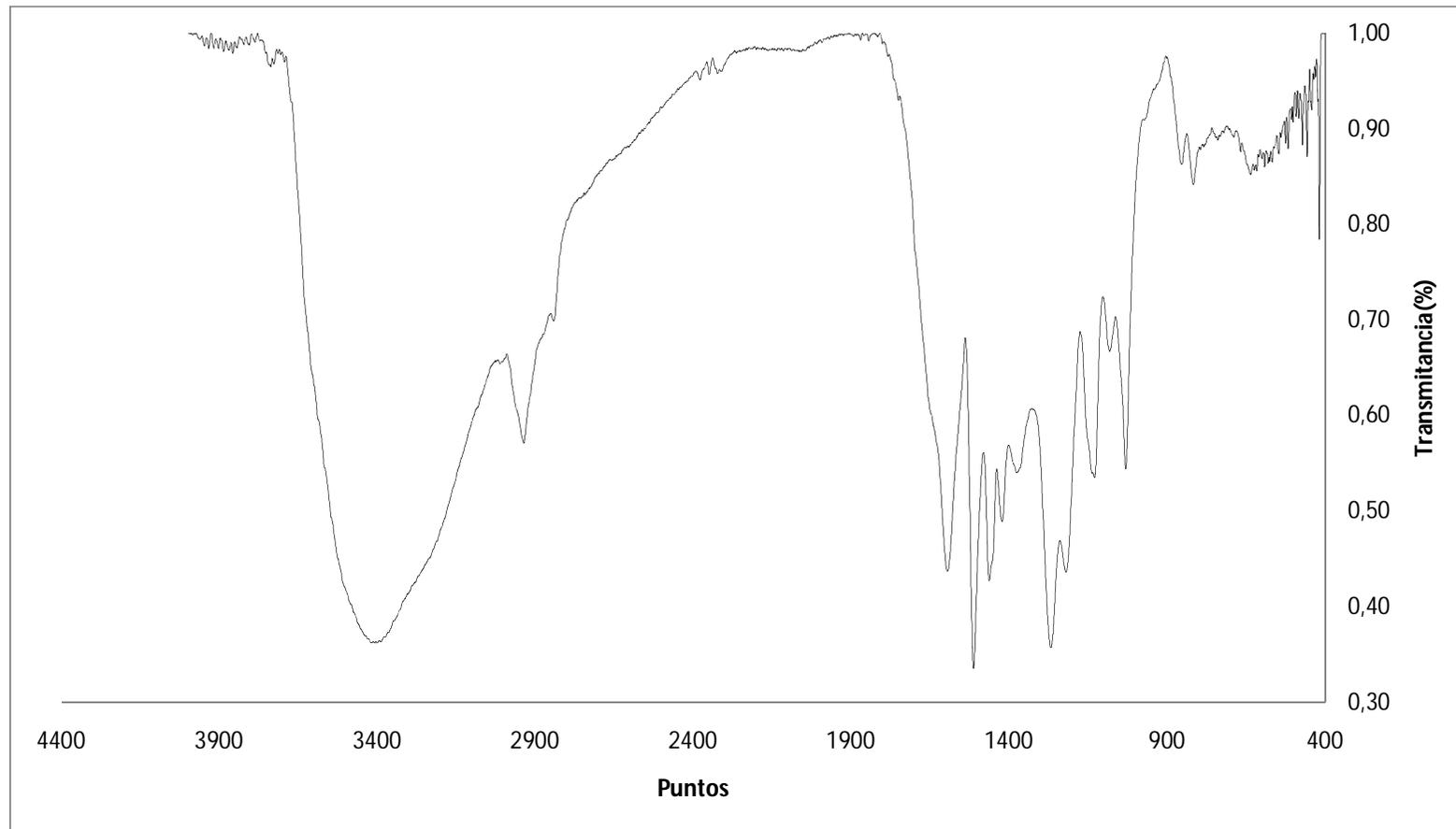


Figura N°40. Espectro de IR de muestra E

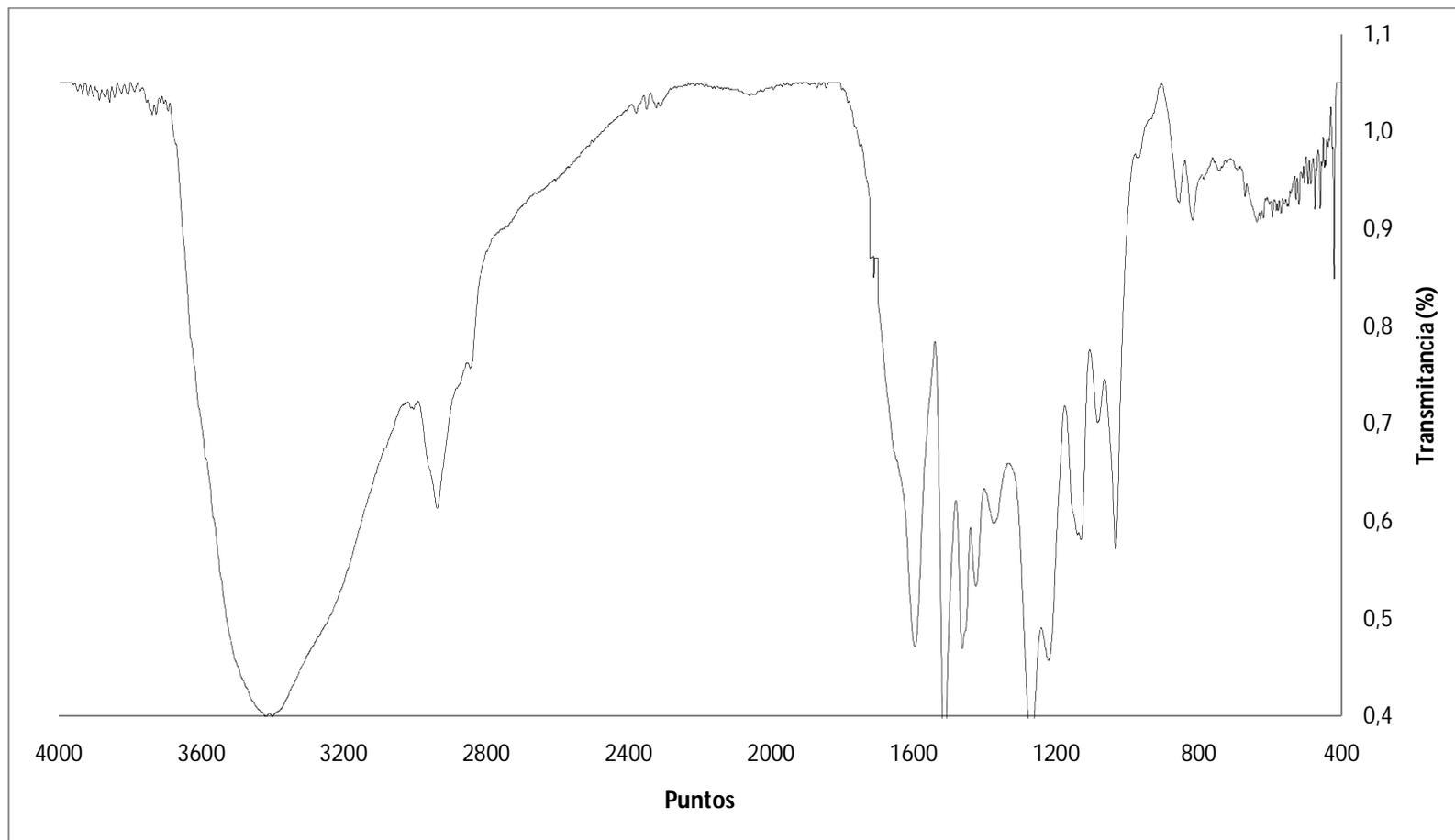


Figura N°41. Espectro de IR de muestra F

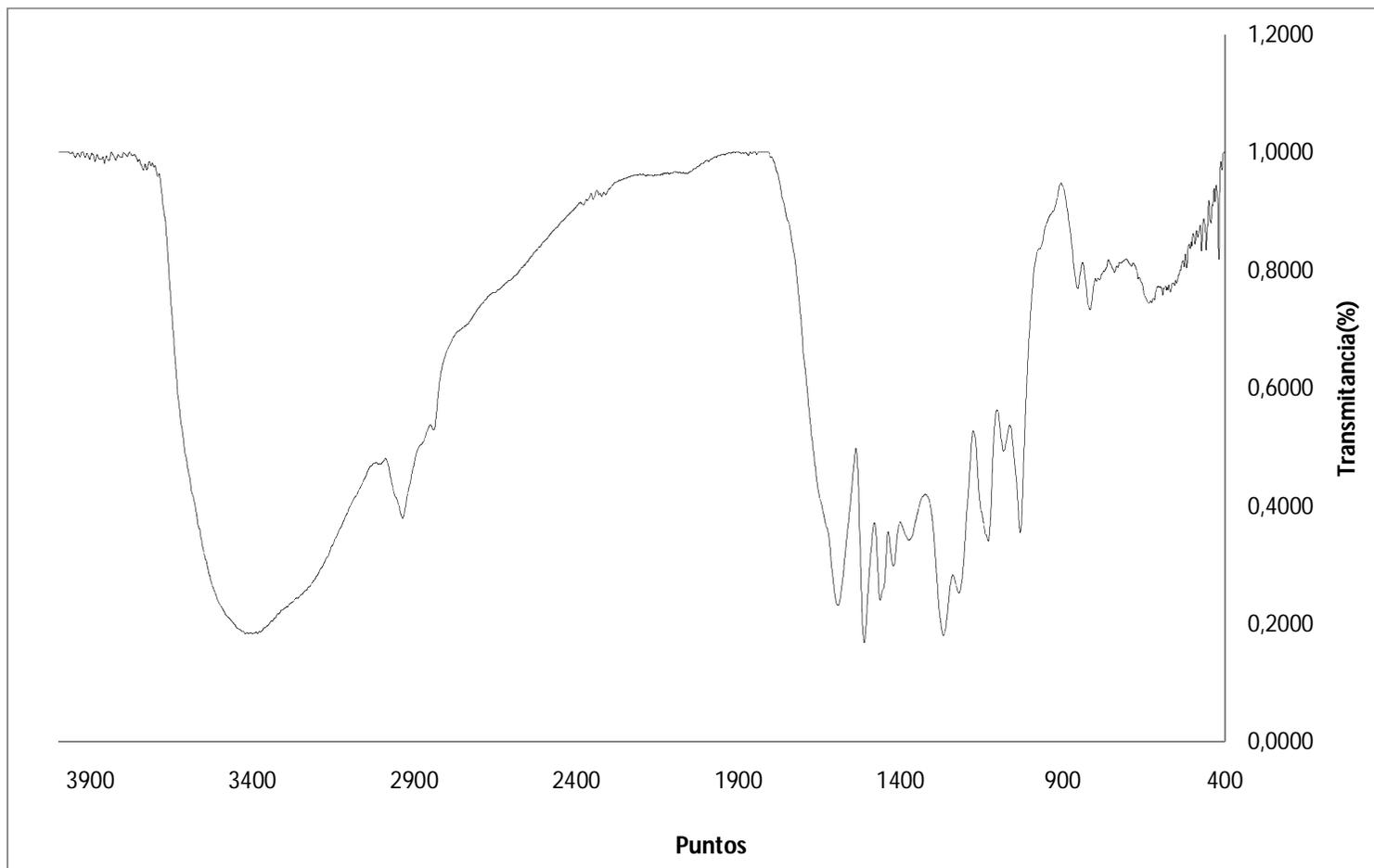


Figura N°42. Espectro de IR de muestra G

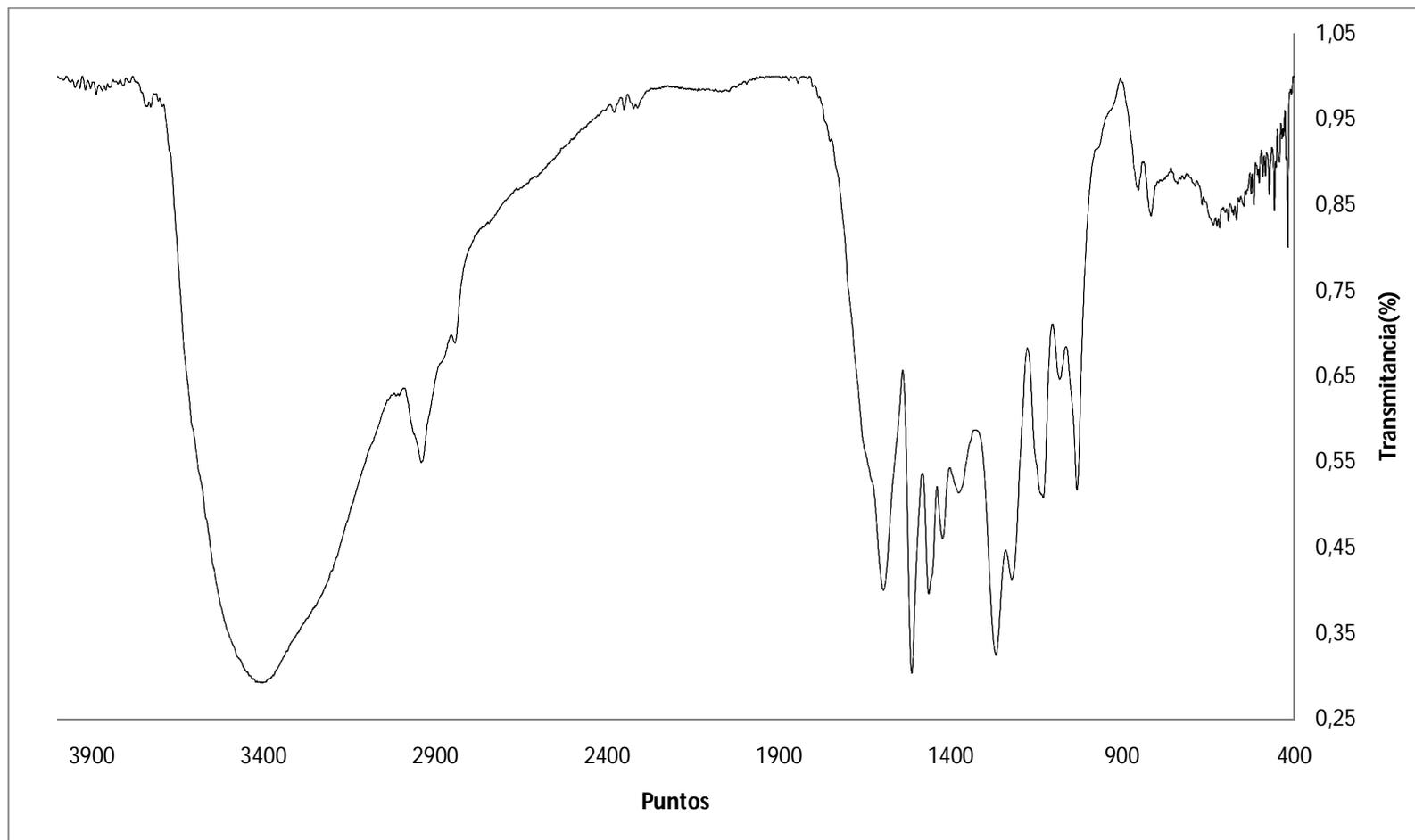


Figura N°43. Espectro de IR de muestra H

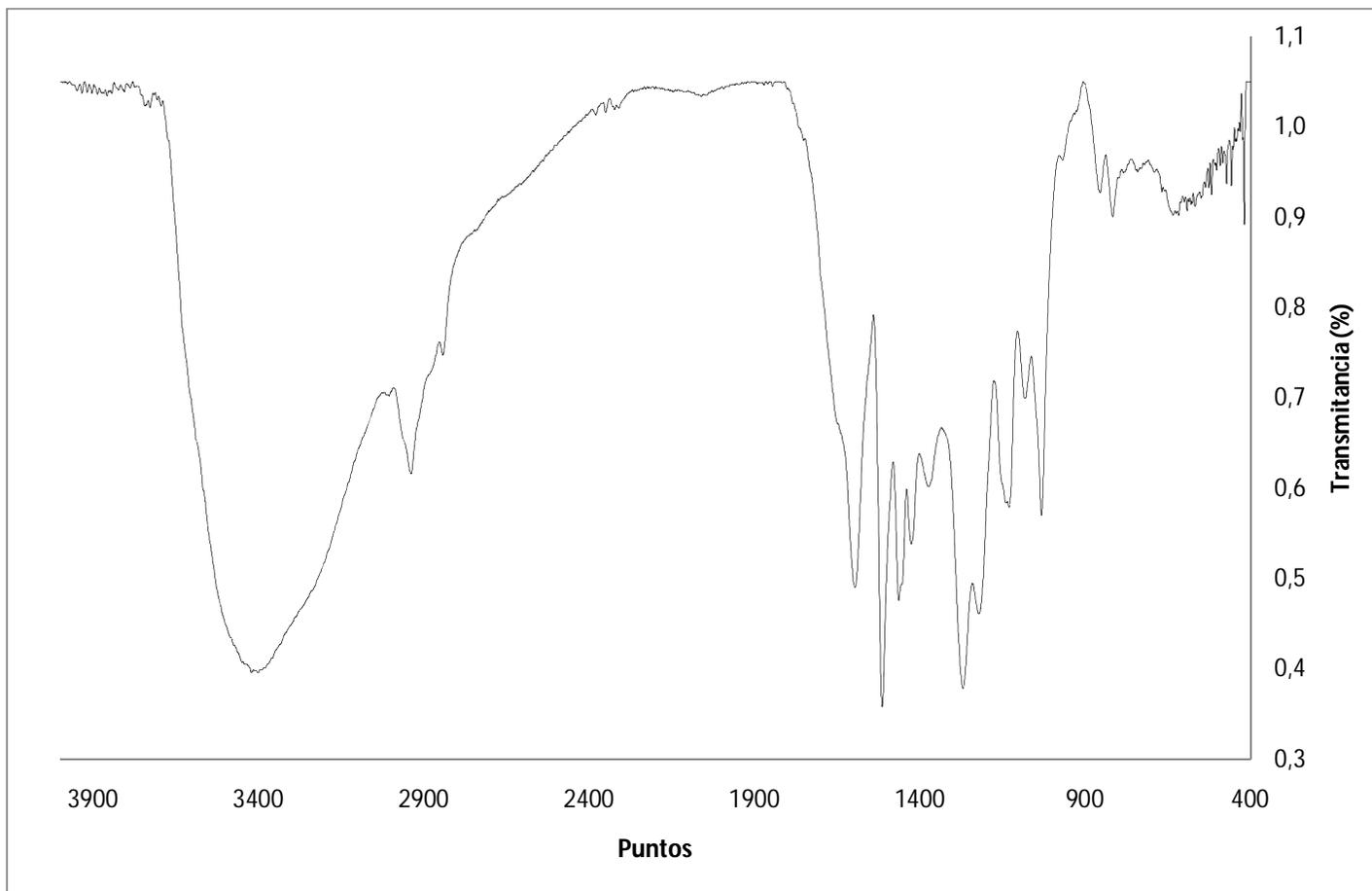


Figura N°44. Espectro de IR de muestra I

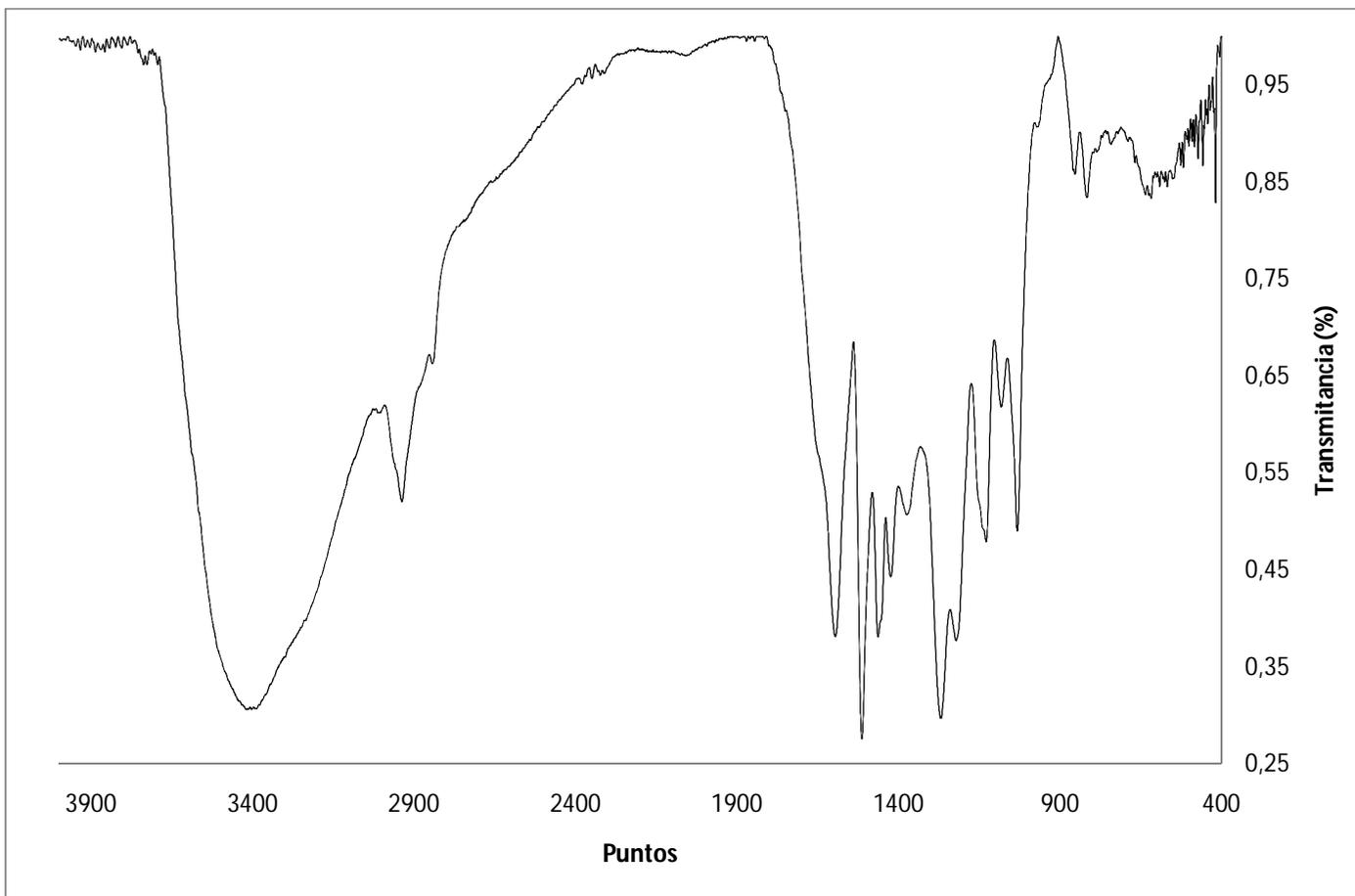


Figura N°45. Espectro de IR de muestra J

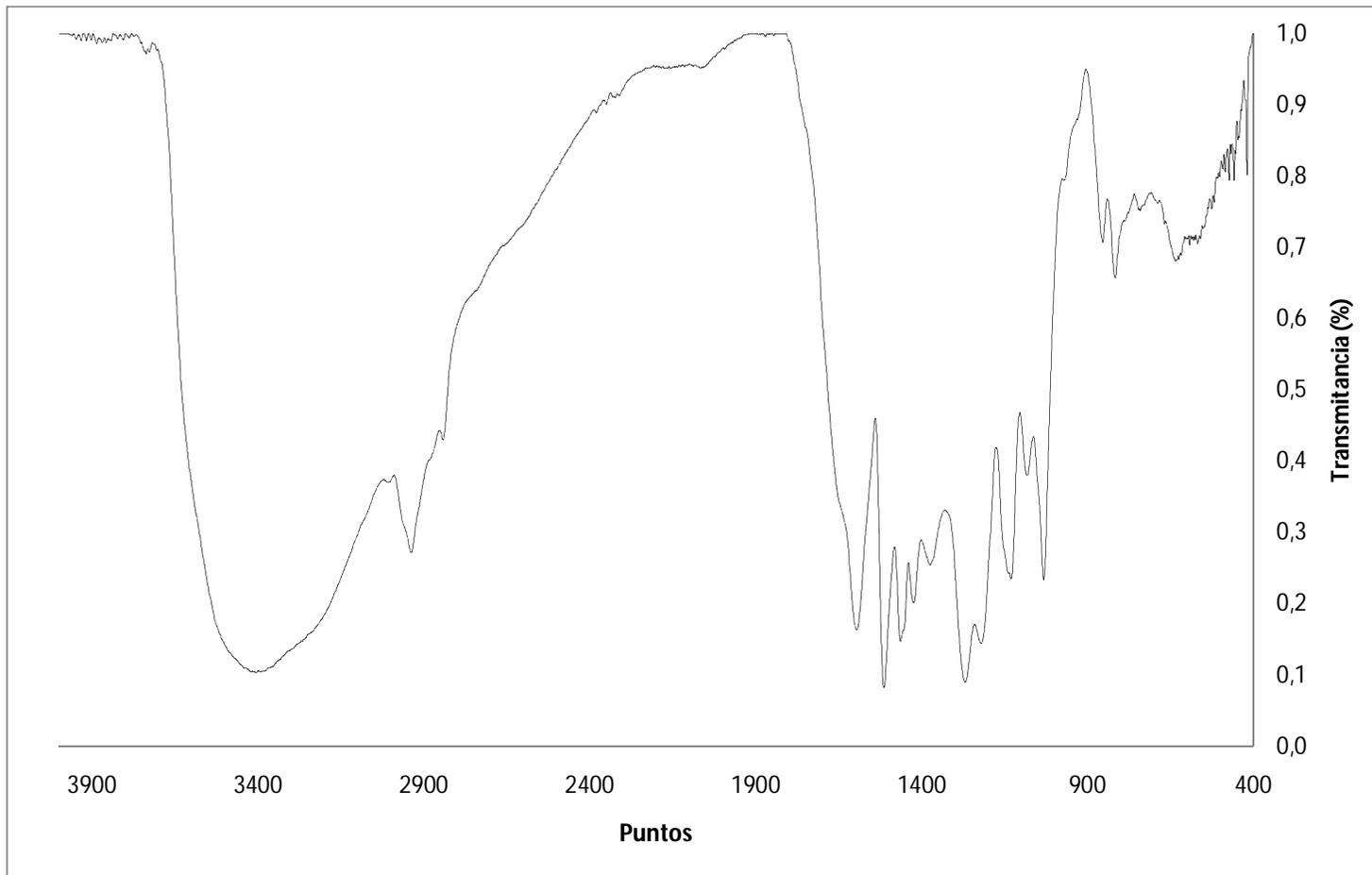


Figura N°46. Espectro de IR de muestra K

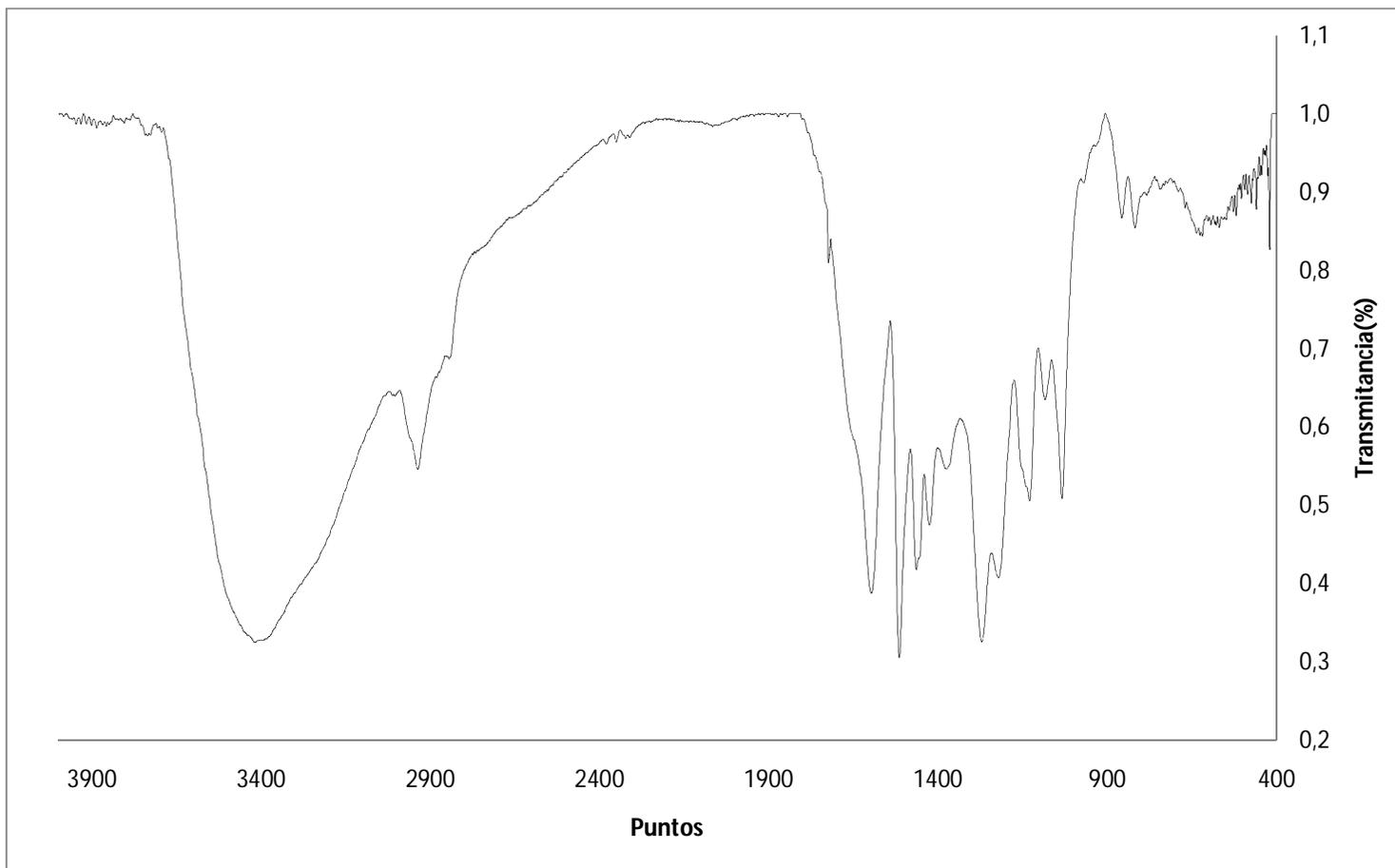


Figura N°47. Espectro de IR de muestra L

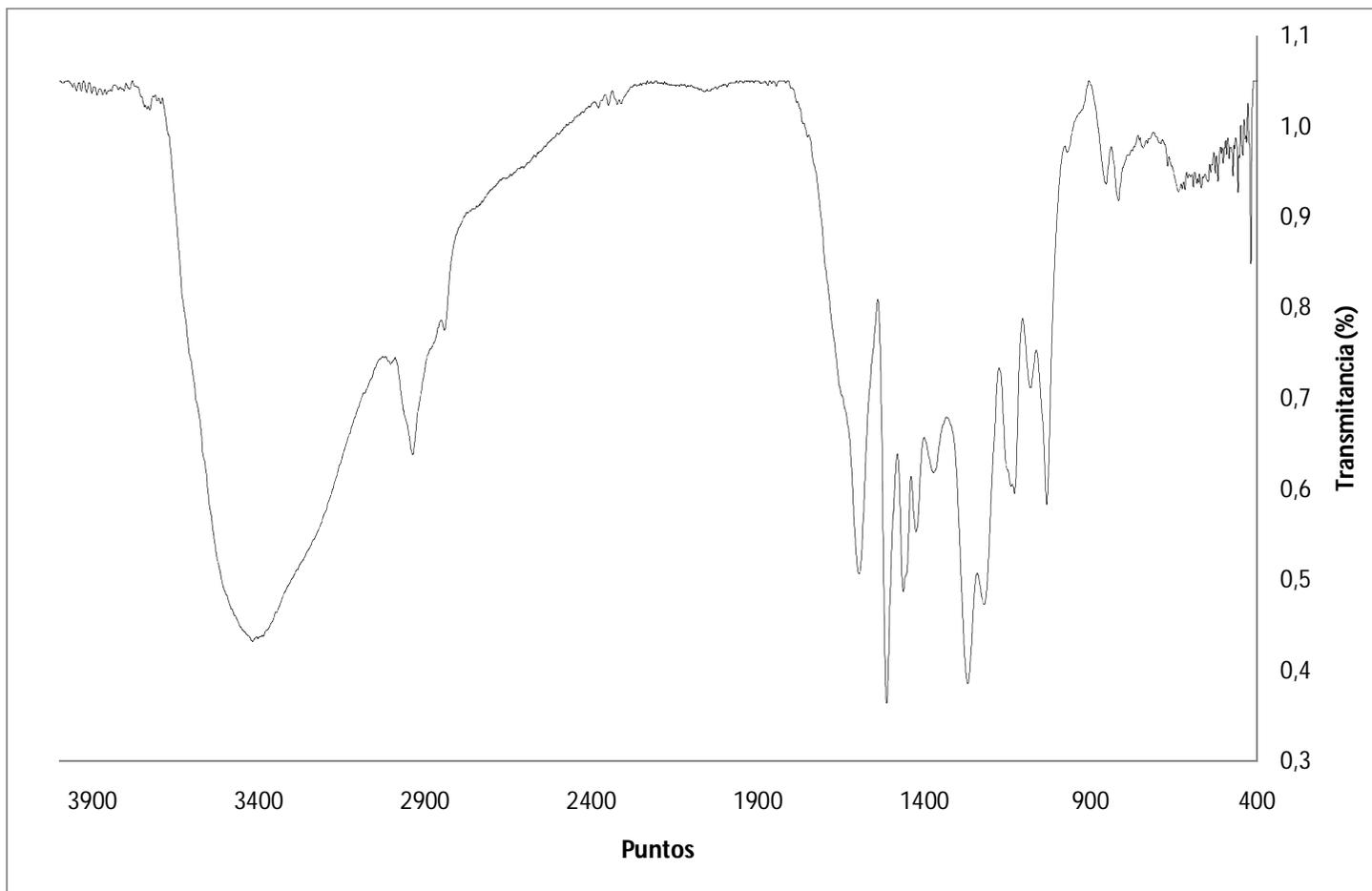


Figura N°48. Espectro de IR de muestra M

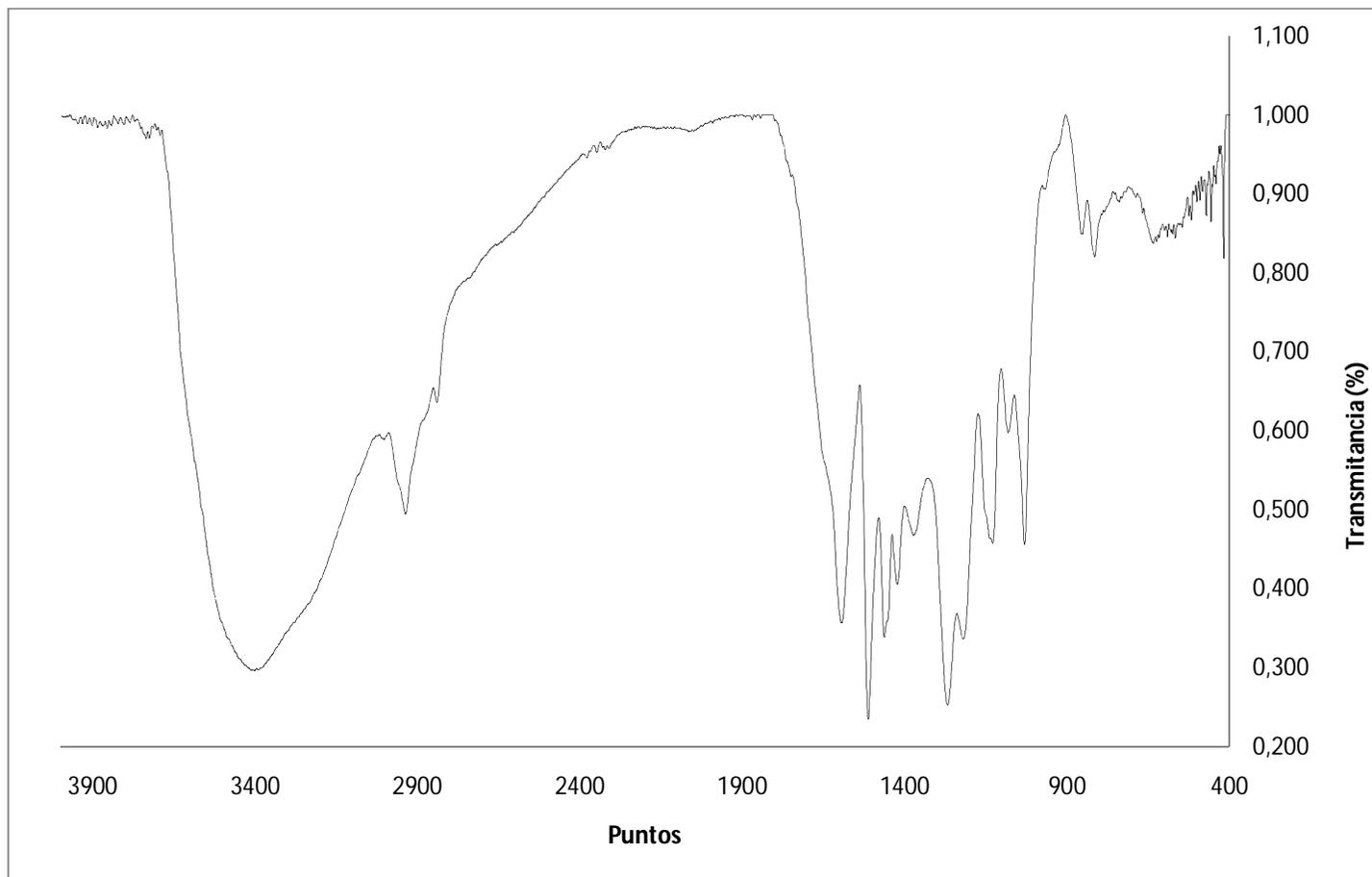


Figura N°49. Espectro de IR de muestra N

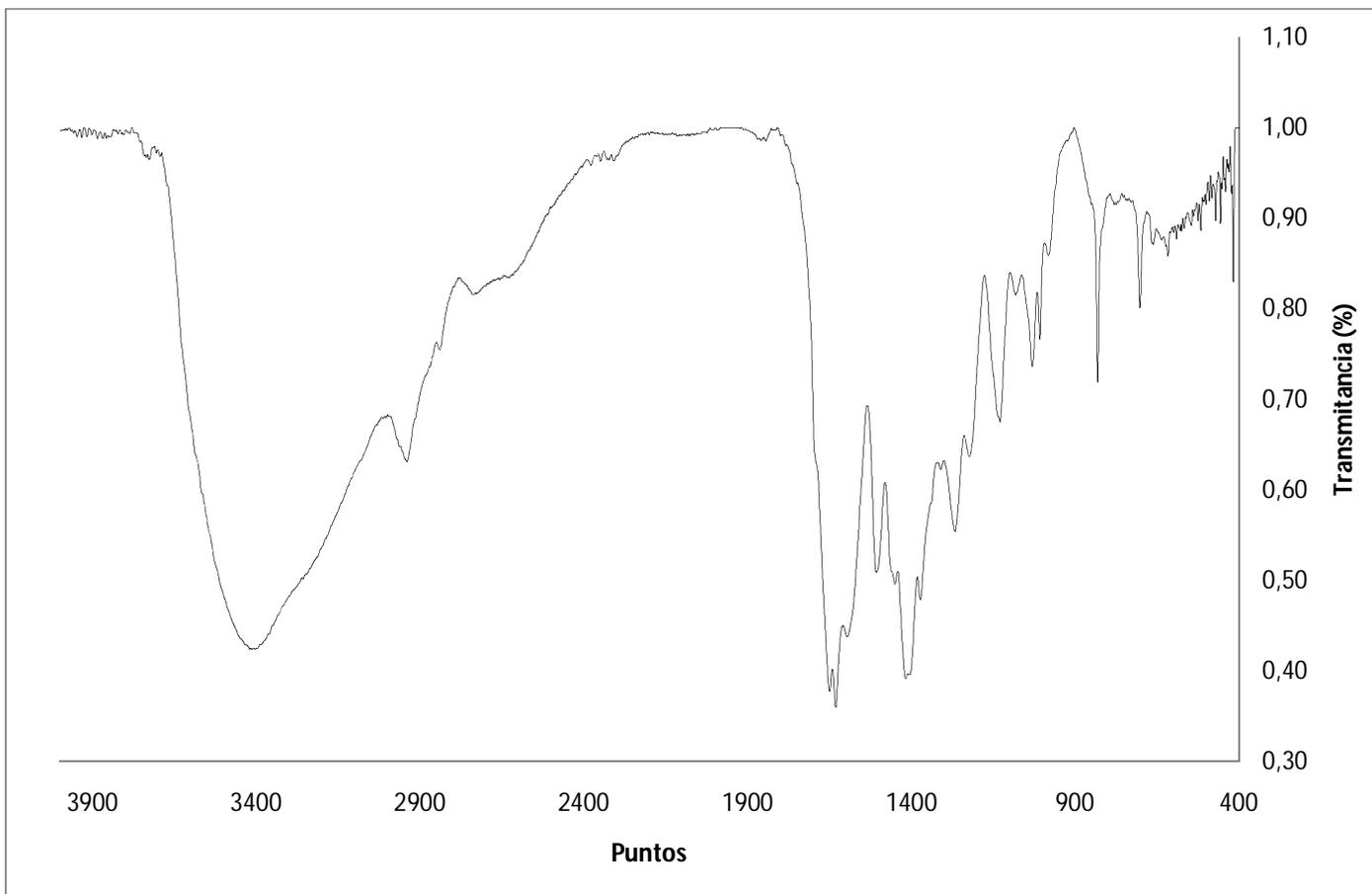


Figura N°50. Espectro de IR de muestra O

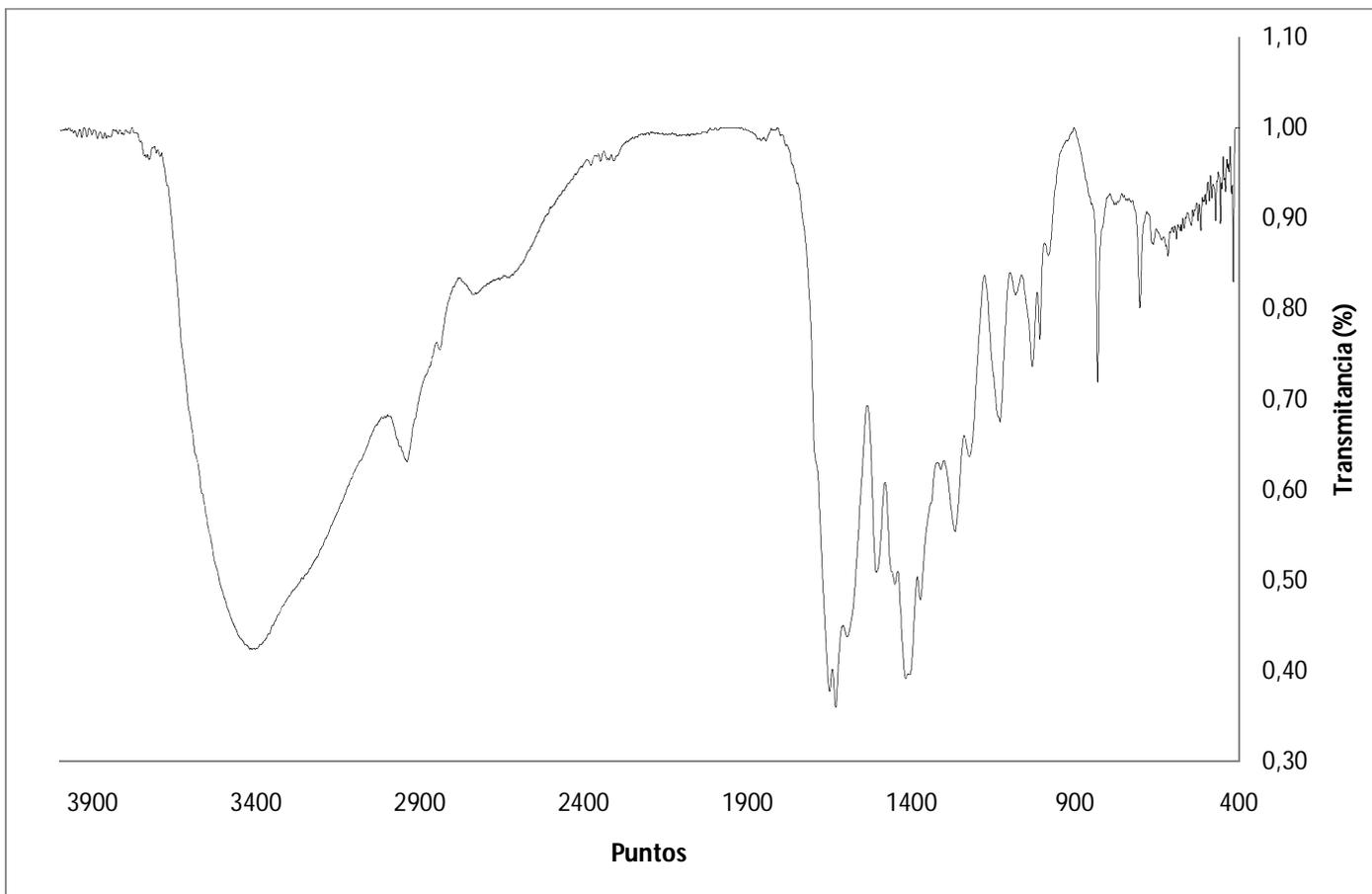


Figura N°51. Espectro de IR de muestra P