

# **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

## **OBTENCIÓN DE LIGNINAS A PARTIR DE LICOR NEGRO KRAFT NACIONAL CON CAPACIDAD DE ADSORBER NÍQUEL Y VANADIO**

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por los Brs. Adrián M. José F.  
Camacaro U. Omaira M.  
Para optar al Título de  
Ingeniero Químico

Caracas, Abril 2009

## **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

# **OBTENCIÓN DE LIGNINAS A PARTIR DE LICOR NEGRO KRAFT NACIONAL CON CAPACIDAD DE ADSORBER NÍQUEL Y VANADIO**

TUTOR ACADÉMICO. Prof. Ing. Alejandra Meza  
TUTOR INDUSTRIAL. Prof. MSc. Ing. Narciso Pérez

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por los Brs. Adrián M. José F.  
Camacaro U. Omaira M.  
Para optar al Título de  
Ingeniero Químico

Caracas, Abril 2009

Caracas, mayo 2009

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por los Bachilleres José Adrián y Omaira Camacaro titulado:

**“OBTENCIÓN DE LIGNINAS A PARTIR DE LICOR NEGRO KRAFT NACIONAL CON CAPACIDAD DE ADSORBER NÍQUEL Y VANADIO”**

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por los autores, lo declaran APROBADO.



Prof. Trino Romero

Jurado



Prof. Francisco Yáñez

Jurado



Prof. Alejandra Meza

Tutor Académico



Prof. Narciso Pérez

Tutor Académico

## DEDICATORIA

Quiero dedicar este trabajo especial de grado a mi abuelita Ana, de quien afortunadamente herede la fortaleza y perseverancia, que han servido para llegar hasta aquí y para continuar hasta muy lejos.

A mis padres, Juan y Omaira, por ser la inspiración en todo este tiempo y la vez la piedra angular de mi vida.

Oma.

Dedico mi trabajo y esfuerzo a mi familia, la unión que nos caracteriza me ayudó a seguir adelante y no solo en mi carrera universitaria sino también en mi vida; especialmente a mis padres, Nelson y Rosalba, quienes me han formado como persona y con su apoyo me han permitido pasar muchos obstáculos, para mí es un orgullo ser su hijo y todos mis logros siempre serán gracias a ustedes y dedicados a ustedes.

Chico.

## AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Central de Venezuela por hacernos parte de ella y por formarnos como profesionales, a los profesores Narciso y Alejandra por su apoyo, colaboración y dedicación; a los profesores Francisco y Trino, quienes de manera desinteresada nos ayudaron en la realización de este trabajo, al igual que las profesoras Olgioly y Adriana, gracias por sus consejos y apoyo. A Jean González por su ayuda y por guiarnos a lo largo de éste trabajo y a Diego y Gilberto por su colaboración y por hacer nuestra estadía en el laboratorio de carbón, amena, agradable y responsable; y por sobre todo, gracias por su amistad.

Más allá de la sabiduría humana está la infinita presencia de Dios, le doy gracia por dotarme de capacidades intelectuales y por permitirme estar en el lugar donde quiero estar.

A mis hermanas y sus esposos por ser el apoyo incondicional en esta aventura. A Juan Carlos por recordarme que nuestra voluntad trasciende a nuestras limitaciones.

A Rudy en quien veo reflejadas mis ilusiones, eres un pedacito de cielo en la tierra.

Deseo expresar mi especial agradecimiento a Blanca y a Patricia, las hermanas que la vida me permitió escoger. A chico quien fue mi aliento en los momentos más difíciles de este trabajo y por trabajar sin desmayar. Carolina, Francis, Reinaldo, Vanessa, Iralis, Carmen, Luis Felipe, Vicente, Daniel F, Dalia, Kevin, Nelson, el turco y claro Mon.

Finalmente a las Profesoras Mariluz Alonso y María Rodríguez, por su enseñanza pedagógica y su calidad humana. Gracias a todos.

Oma

Agradezco los tropiezos, golpes y desilusiones sufridas a lo largo de mi carrera, sin ellos no sería quien soy ahora. A quienes me ayudaron a dar mis primeros pasos en la universidad, gracias por enseñarme a jugar truco y acompañarme en el comienzo de

mi camino (Simón, Pepe, las chinas, Arnaldo y Gabo). Agradezco a las personas que conocí antes de entrar a la escuela por su presencia y amistad (Daniel, Walter, Winy, Chino y Josué). A mis compañeros y amigos en la escuela, gracias a ustedes sobreviví y llegué hasta el aula magna (Yosmi, Caro, Vania, Cocho, Bianca, Tupa, Carlitos, Negro, Nacho, Arlene, Kelly, Andru, Albert, Miguel, Ini, Patricia, Blanca, Carolina, Francis, Vasos comunicantes, Jonamet, Gaby, Ángela, Toto, EL TURCO, Husse, Laurent...). A quienes conocí al final de mi carrera, gracias por su compañía y gracias por no permitir que me sintiera extraño con tantos nuevos en la escuela, jaja (Tere, Mariellys, Bárbara, Ramón, Andrea, Oscar y Richard) A mi combo de rochela y estudio, gracias por todo, estuvimos juntos en las buenas y en las malas y siempre seguirá siendo así (Mon, Yankee, Bam Bam, Vicente y Benito). A mi compañera Oma, gracias por tu paciencia, ayuda, regaños y sobre todo tu amistad; fue un honor hacer la tesis contigo. Y a Iralis, gracias por estar siempre a mi lado, por apoyarme cuando más lo necesito, gracias por tu cariño y tu comprensión; y por sobre todas las cosas, gracias por tener mal gusto... eres muy especial para mí, te quiero mucho...

Chico.

**Adrián M. José F.  
Camacaro U. Omaira M.**

**OBTENCIÓN DE LIGNINAS A PARTIR DE LICOR NEGRO KRAFT  
NACIONAL CON CAPACIDAD DE ADSORBER NÍQUEL Y VANADIO**

**Tutores Académicos. Prof. Alejandra Meza. Prof. Narciso Pérez**

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

**Año 2009, 134 p.**

**Palabras Claves.** Pulpeo, Licor negro Kraft, lignina, adsorción.

**RESUMEN**

En el presente estudio se plantea el uso como adsorbentes de ligninas provenientes de licores negros nacionales.

Las ligninas obtenidas fueron tratadas con  $\text{KMnO}_4$  y con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Al evaluar la capacidad adsorptiva de los materiales obtenidos se observó la remoción de los metales en la lignina sin modificar de 56% para el níquel y 48,3% para el vanadio. La adsorción de níquel se incrementa al modificar el material con  $\text{KMnO}_4$  hasta un 98%, pero disminuye la adsorción de vanadio hasta un 19%. El material modificado con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  disminuye en forma significativa la capacidad adsorptiva de níquel y vanadio hasta 9% y 12% respectivamente.

Se realizaron ensayos de caracterización constituidos principalmente por técnicas espectroscópicas para la elucidación estructural, métodos químicos para la determinación del contenido de grupos ácido carboxílico y área superficial. Al disminuir el pH de precipitación de las ligninas aumenta la proporción de grupos carboxílicos. En los espectros se identificaron grupos funcionales característicos de la lignina y se observaron los cambios ocasionados por las modificaciones, al comparar los espectros de los diferentes materiales.

Posteriormente se procedió a elaborar las isotermas de adsorción, utilizando 7 modelos matemáticos. Freundlich, Langmuir, BET, Halsey, Sips, Flory-Huggins y finalmente Redlich – Peterson. De estos modelos y para ambos metales las curvas que mejor describen el comportamiento de los datos experimentales son las isotermas de Freundlich y Halsey.

Se realizó finalmente el estudio de la cinética para el proceso de adsorción de níquel y vanadio, para ligninas modificadas por oxidación; al comparar con lignina sin modificar se observó que la velocidad del proceso aumenta en la adsorción de níquel y disminuye en la adsorción de vanadio.

## ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO I- Consideraciones Generales	1
<b>I.2. Planteamiento del problema</b>	3
<b>I.3. Objetivos</b>	3
I.3.1. General	3
I.3.2. Específicos	3
CAPÍTULO II- Estudio del estado del arte sobre la obtención de adsorbentes de níquel y vanadio	5
<b>II.1. Lignina</b>	5
II.1.1. Tipos de lignina	7
II.1.2. Métodos de obtención industrial	8
II.1.3. Composición de los licores negros de Venezuela	9
II.1.4. Uso de ácidos como agentes precipitantes	9
II.1.5. Reactividad de las ligninas	10
II.1.5.1. Sulfonación	10
II.1.5.2. Oxidación	11
II.1.6. Agentes oxidantes	11
II.1.6.1. Aire	12
II.1.6.2. Peróxidos	12
II.1.6.3. Ácido Nítrico	12
II.1.6.4. Vapor de agua	12
II.1.6.5. Permanganatos	12
<b>II.2 Adsorción</b>	13
II.2.1. Tipos de adsorción	13
II.2.1.1. Adsorción física	13

II.2.1.2. Adsorción química	14
II.2.2. Biosorción	14
II.2.3. Condiciones óptimas de un adsorbente	15
II.2.4. Equilibrio de adsorción	16
II.2.4.1. Isoterma de Langmuir	16
II.2.4.2. Isoterma de Freundlich	17
II.2.4.3. Isoterma de BET	18
II.2.4.4. Isoterma de Flory-Huggins.	19
II.2.4.5. Isoterma de Halsey	19
II.2.4.6. Isoterma de Sips	20
II.2.4.8. Isoterma de Redlich-Paterson.	21
<b>II.3 Estudio de la lignina como agente adsorbente</b>	<b>23</b>
<b>II.4 Modificación de la Lignina</b>	<b>24</b>
Oxidación de Biopolimeros	24
<b>II.5 Métodos de análisis de grupos funcionales</b>	<b>24</b>
II.5.1. Espectroscopia Infrarroja	25
CAPITULO III- Antecedentes	27
<b>III.1 Capacidad adsortiva de la lignina</b>	<b>27</b>
<b>III.2. Precipitación de lignina a partir de licor negro kraft</b>	<b>27</b>
<b>III.3 modificación de la estructura de la lignina</b>	<b>28</b>
CAPITULO IV- Marco Metodológico	30
<b>IV.1. Estudio del estado del arte sobre la obtención de adsorbentes de níquel y vanadio.</b>	<b>30</b>
<b>IV.2. Procedimiento experimental</b>	<b>30</b>

IV.2.1 Obtención del material adsorbente	30
IV.2.1.1. Obtención de lignina con la mayor capacidad adsortiva para el Níquel.	31
IV.2.1.2. Obtención de lignina con la mayor capacidad adsortiva para el Vanadio.	31
IV.2.2. Modificación de la lignina precipitada.	31
IV.2.2.1. Modificación vía oxidativa (KMnO <sub>4</sub> )	32
IV.2.2.2. Modificación vía Sulfonación (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	32
IV.2.3. Caracterización de lignina.	32
IV.2.3.1. Determinación de grupos ácido carboxilos	32
IV.2.3.2. Ensayos de superficie	33
IV.2.3.2.2. Microscopia electrónica de barrido	33
IV.2.3.3. Caracterización por espectroscopia del infrarrojo (IR)	33
IV.2.3.4. Análisis termogravimétrico (TGA)	33
IV.2.4. Evaluación de la capacidad adsortiva	33
IV.2.4.1. Preparación de las soluciones de Ni y V	34
IV.2.4.2. Experimentos de adsorción	34
IV.2.4.3. Obtención del equilibrio de adsorción	34
IV.2.4.3.1. Simulación con modelos matemáticos de dos Parámetros	35
IV.2.5.3.2. Simulación con modelos matemáticos de tres Parámetros	35
IV.2.5. Obtención de la cinética de adsorción	36
CAPÍTULO V – Resultados y Discusión	37
<b>V.1. Obtención del material adsorbente.</b>	37
V.1.1. Selección de las condiciones de precipitación.	37
<b>V.2. Evaluación de la capacidad Adsortiva.</b>	39
V.2.1. Evaluación de la capacidad adsortiva de ligninas sin modificar	39
V.2.2. Ligninas Oxidadas	43
V.2.3. Ligninas tratadas con ácido sulfúrico	46

<b>V.3. Caracterización</b>	48
V.3.1. Determinación de los grupos carbonilo	48
V.3.2. Ensayos de superficie	49
V.3.2.1. Microscopia Electrónica	49
V.3.4. Análisis espectroscópico por Infrarrojo	51
V.3.4.1. Ligninas precipitadas sin modificaciones	52
V.3.4.2. Ligninas Oxidadas	54
V.3.4.3. Ligninas Tratadas con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	56
V.3.4.4. Ligninas antes y después de la adsorción	57
V.3.4.4.1. Ligninas sin modificar	57
V.3.4.4.2. Ligninas oxidadas	59
V.3.4.4.3. Ligninas tratadas con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	62
V.3.5. Análisis termogravimétrico (TGA)	64
<b>V.4. Obtención del equilibrio de adsorción</b>	66
V.4.1 Simulación con modelos matemáticos de dos parámetros para níquel	66
V.4.1.1. Langmuir	66
V.4.1.2. Freundlich	68
V.4.2 Simulación con modelos matemáticos de tres parámetros para níquel	70
V.4.2.1. Sips	70
V.4.2.2. Redlich-Peterson	71
V.4.3. Isotermas de adsorción	73
V.4.4 Simulación con modelos matemáticos de dos parámetros para vanadio	74
V.4.4.1. Langmuir	74
V.4.4.2. Freundlich	76
V.4.5 Simulación con modelos matemáticos de tres parámetros para vanadio	77
V.4.5.1. Sips	77

V.4.5.2. Redlich-Peterson	78
V.4.6. Isotermas de adsorción	79
<b>V.5. Obtención de la cinética de adsorción</b>	<b>82</b>
V.5.1. Adsorción de níquel	82
V.5.2. Adsorción de vanadio	87
CONCLUSIONES	91
RECOMENDACIONES	93
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94
ANEXOS	97
ANEXO 1. Proceso experimental	98
ANEXO 2. Cálculos tipo para la obtención del equilibrio de adsorción	107
ANEXO 3. Obtención de la cinética de adsorción	118

## ÍNDICE DE FIGURAS.

<i>Figura 1. Unidad Fenilpropánica (González, 2008)</i>	5
Figura 2. Unidades monoméricas (González, 2008)	6
Figura 3. Estructura de lignina (Rivas, 2007)	7
Figura 4. Esquema de un proceso de adsorción (Ruiz y Tahan, 2008)	13
Figura 5. Espectros Infrarrojos de lignina comercial (Qing, 2008)	26
Fig. 6. Gráfico comparativo de los % de rendimiento de ligninas precipitadas a partir de licor negro Kraft	38
Fig. 7 Gráfico comparativo de la capacidad adsortiva de ligninas precipitadas a partir de licor negro Kraft	40
Fig. 8. Mecanismo de adsorción propuesto para el ión níquel (Suárez, 2007)	41
Fig. 9. Variación del porcentaje de adsorción en función de la temperatura para ligninas con mayor capacidad adsortiva de níquel	41
Fig.10 Distribución V (V) como función del pH de las diferentes especies. (Guzmán, 2002)	42
Fig. 11. Mecanismo de formación del complejo vanadato con ácidos mono y di-carboxílicos. (Tracey et al 1990)	43
Fig. 12. Gráfica comparativa de los porcentajes de adsorción de ligninas modificadas con $\text{KMnO}_4$	44
Fig. 13. Gráfico comparativo del porcentaje de adsorción entre ligninas sin modificar y tratadas con $\text{H}_2\text{SO}_4$	46
Fig.14 Sustitución nucleofílica del grupo $\text{SO}_3$	47
Fig. 15. Gráfico comparativo del % de grupos carboxilo presentes en	

las ligninas sin modificar y tratadas con $\text{KMnO}_4$	48
Fig. 16. Superficie del adsorbente con mayor capacidad adsortiva de níquel	50
Fig. 17 Superficie del material que tiene mayor capacidad adsortiva de níquel, luego de someterse a la prueba de adsorción	50
Fig. 18 Superficie de una lignina oxidada con $\text{KMnO}_4$ .	51
Fig. 19 Superficie de una lignina tratada con $\text{H}_2\text{SO}_4$ .	51
Fig. 20. Espectros IR de los adsorbentes sin modificar	53
Fig. 21. Espectros IR de los adsorbentes sin modificar y oxidado con mayor capacidad adsortiva de níquel	54
Fig. 22. Espectros IR de los adsorbentes sin modificar y oxidado con mayor capacidad adsortiva de vanadio	55
Fig. 23. Espectros IR de los adsorbentes sin modificar y sulfonado con mayor capacidad adsortiva de níquel	57
Fig. 24. Representación gráfica de los espectros IR del adsorbente sin modificar con mayor capacidad adsortiva de níquel, antes y después del proceso de adsorción.	58
Fig. 25. Espectros IR del adsorbente sin modificar con mayor capacidad adsortiva de vanadio, antes y después del proceso de adsorción.	58
Fig. 26. Espectros IR del adsorbente oxidado con mayor capacidad adsortiva de níquel, antes y después del proceso de adsorción.	60
Fig. 27. Espectros IR del adsorbente oxidado con	

mayor capacidad adsortiva de vanadio, antes y después de la adsorción.	61
Fig. 28. Espectros IR del adsorbente sulfonado con mayor capacidad adsortiva de níquel, antes y después del proceso de adsorción.	62
Fig. 29. Espectros IR del adsorbente sulfonado con mayor capacidad adsortiva de vanadio, antes y después de la adsorción	63
Fig.30. Representación gráfica del análisis termogravimétrico	64
Fig.31. Datos experimentales de las pruebas de adsorción de níquel	66
Fig.32. Datos experimentales mediante la ecuación linealizada de Langmuir.	67
Fig. 33. Comparación de los valores de $q_{max}$ de éste trabajo con el de Suárez (2007). Obtenidos con la ecuación de Lagmuir para LON	68
Fig.34. Representación gráfica de los datos experimentales mediante la ecuación linealizada de Freundlich.	68
Fig. 35. Comparación de los valores de KF de éste trabajo con el de Suárez (2007). Obtenidos con la ecuación de Freundlich para LON	70
Fig.36. Representación gráfica de los datos experimentales mediante la ecuación de Sips.	70
Fig.37. Representación gráfica de los datos experimentales mediante la ecuación de Redlich-Peterson.	71
Fig.38. Representación gráfica de las isotermas de adsorción de níquel.	73
Fig.39. Representación gráfica de los datos experimentales de las pruebas de adsorción de vanadio	74

Fig.40. Representación gráfica de los datos experimentales mediante la ecuación linealizada de Langmuir.	75
Fig 41. Comparación de los valores de $q_{max}$ de éste trabajo con el de Suárez (2007). Obtenidos con la ecuación de Lagmuir para LON	76
Fig.42 Representación gráfica de los datos experimentales mediante la ecuación linealizada de Freundlich.	76
Fig.43. Representación gráfica de los datos experimentales mediante la ecuación linealizada de Sips.	77
Fig.44. Representación gráfica de los datos experimentales mediante la ecuación linealizada de Redlich-Peterson	78
Fig.45 Representación gráfica de las isotermas de adsorción de vanadio.	80
Fig. 46. Representación gráfica de la medición de la concentración con respecto al tiempo.	82
Fig. 47. Representación gráfica de la medición de la concentración con respecto al tiempo de González (2005)	82
Fig.48. Representación gráfica de los puntos experimentales mediante la ecuación linealizada de la velocidad de reacción.	83
Fig.49. Representación gráfica de los puntos experimentales de González (2005), mediante la ecuación linealizada de la velocidad de reacción.	84
Fig. 50 Representación gráfica de los datos experimentales mediante la ecuación de diseño de un RPC linealizada	85
Fig. 51. Representación gráfica de los datos experimentales,	

mediante la ecuación de diseño de un RPC linealizada con los datos de González (2005).	86
Fig. 52. Líneas de tendencia en las pruebas de tiempo para los ensayos de adsorción de vanadio	87
Fig. 53 Puntos experimentales mediante la ecuación linealizada de la velocidad de reacción	88
Fig. 54. Datos experimentales, mediante la ecuación de diseño de un RPC linealizada ( $n \neq 1$ )	89
Fig. 55. Datos experimentales, mediante la ecuación de diseño de un RPC linealizada ( $n=1$ )	89

### CAPÍTULO I

#### I.1. INTRODUCCIÓN

Venezuela es un país que basa gran parte de su economía en la exportación de petróleo y sus derivados. Debido a que el crudo producido posee alto contenido de metales, alta viscosidad y densidad, se requiere de un proceso denominado coquificación retardada que permite obtener fracciones más livianas que aumenten su valor agregado. Un subproducto del proceso de coquificación retardada es el coque, el cual, es vendido como un material combustible de bajo poder calorífico.

El coque venezolano es rico en Níquel y Vanadio, lo que disminuye su calidad comercial, ya que éstos son considerados como contaminantes; debido fundamentalmente a su persistencia en el medio ambiente. Kraüter, (1992) demostró la factibilidad de extraer estos metales a través de un proceso de digestión ácida vía microondas, llegando de esta manera a una solución para el beneficio económico de las ventas de combustible; sin embargo, los metales extraídos por la digestión del coque, quedan atrapados en la solución ácida, generando un pasivo ambiental del cual no es posible disponer fácilmente. Por tanto, es necesaria la limpieza y recuperación de los metales pesados en dichas corrientes líquidas.

El uso de materiales biológicos, ha demostrado ser factible tanto técnica como económicamente por medio del proceso de adsorción (González 2005), ya que, debido a la gran variedad de grupos funcionales que poseen estos materiales, los mismos tienen la capacidad de retener ciertas especies iónicas, promoviendo de esta manera, su capacidad adsortiva.

Uno de los materiales biológicos (biosorbentes) utilizados para el estudio de la limpieza de las corrientes ácidas de desmetalización del coque, es la lignina; ya que ésta no posee un uso concreto y es considerada un desecho de las industrias papeleras. Anteriormente se ha estudiado la capacidad adsortiva de la lignina (Fernández 2006) y se le han hecho modificaciones con la intención de mejorar dicha capacidad

## CAPÍTULO I CONSIDERACIONES GENERALES

aumentando la cantidad de quelatos entre el oxígeno presente en la superficie de la molécula y los metales, dando resultados favorables.

Sin embargo, la lignina que fue materia de estudio fue adquirida comercialmente y traída del exterior, es por ello que el objetivo principal de este trabajo fue realizar la modificación y el estudio de la capacidad adsortiva de la lignina proveniente de una corriente de desecho de una industria papelera nacional. Se obtuvieron resultados promisorios al igual que la lignina comercial; aprovechando de esta manera una corriente de desechos como materia prima, para mayor rentabilidad.

Para el cumplimiento de dicho objetivo, se tomaron muestras de licor negro proveniente de una industria papelera nacional (Smurfit Kappa) y las mismas se trataron a condiciones ya establecidas en trabajos previos (Hernández 2007 y González 2008) para la precipitación de la lignina, ya que, dependiendo de dichas condiciones, la capacidad adsortiva de la misma depende del metal a adsorber; luego de precipitada la lignina, se realizaron tratamientos en busca de la modificación de su estructura, los cuales fueron analizados mediante el uso de técnicas espectroscópicas de IR, y relacionados con los cambios en su capacidad adsortiva de los metales estudiados.

### **I.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.**

El aumento de la capacidad adsorptiva de la lignina puede lograrse aumentando el área superficial disponible para la adsorción o incrementando la cantidad de grupos capaces de adsorber los metales estudiados. La estructura química de la lignina posee grupos funcionales como fenólicos, además del tipo ácido carboxílico y oxidrilos entre otros. Según trabajos de investigación (Rivas 2007) la adición de oxígeno a la superficie de la lignina podría aumentar su capacidad adsorptiva, ya que, aumentar la cantidad de grupos oxidativos en dicha superficie, pueden producir más centros activos de adsorción de iones.

Es necesario hacer estudios con moléculas diferentes a la comercial, para evaluar la reproducibilidad de los resultados obtenidos con dicha lignina. Es por ello que se propone en este trabajo el estudio de la capacidad de adsorción de una lignina obtenida a partir de efluentes de la industria papelera nacional, con el fin de compararla con los resultados obtenidos en trabajos anteriores donde se emplea la lignina comercial. Se precipitó la lignina a partir del efluente, luego se procedió a modificarla vía oxidación y sulfonación de la molécula. Alternativa que ha demostrado mejorar la capacidad de la lignina en algunos casos (Rivas 2007), llevándola, por último al proceso de adsorción de los metales a partir de una solución ácida de los mismos.

### **I.3. OBJETIVO(S)**

#### **I.3.1. General**

Comparar el rendimiento de adsorción sobre Níquel y Vanadio de la lignina modificada proveniente de efluentes de desechos de las industrias papeleras nacionales con la lignina modificada comercial.

#### **I.3.2. Específicos**

- Obtener por precipitación la lignina presente en el licor residual de una industria papelera nacional (Smurfit Kappa).

## CAPÍTULO I CONSIDERACIONES GENERALES

- Modificar la lignina precipitada por vía oxidativa y por sulfonación, para acondicionarla como adsorbente sólido de iones de metales pesados.
- Identificar los grupos funcionales presentes en la lignina modificada.
- Evaluar la capacidad adsorptiva de la lignina modificada sobre el Níquel y el Vanadio.
- Comparar la capacidad adsorptiva de la lignina antes y después de ser modificada.

## CAPÍTULO II

## ESTUDIO DEL ESTADO DEL ARTE SOBRE LA OBTENCIÓN DE ADSORBENTES DE NÍQUEL Y VANADIO.

A continuación se desarrollarán los fundamentos teóricos que rigen los fenómenos a estudiar, se explicará la adsorción de los metales pesados (como el Níquel y el Vanadio) sobre materiales bioadsorbentes como la lignina, su obtención a partir del licor negro, así como también las distintas vías de modificación de este material que permitan un aumento en su capacidad adsorptiva.

## II.1. LIGNINA.

Las ligninas son polímeros fenólicos que se forman en la pared celular de las plantas. Constituye el segundo biopolímero más abundante de la naturaleza después de la celulosa, son responsables de dar rigidez a la pared celular y poseen también un importante papel en el transporte de agua, nutrientes y metabolitos. (González, 2005)

La lignina se puede identificar de dos formas; primero desde el punto de vista químico, y segundo desde la funcionalidad e importancia para la vida de las plantas. Desde el punto de vista químico, por 50 años hasta ahora, la lignina ha sido reconocida como un material polimérico compuesto por unidades tipo fenilpropano, en las cuales se encuentra el grupo hiroxilo sustituido en el carbono  $\gamma$ , tal y como se muestra a continuación. (González, 2008)

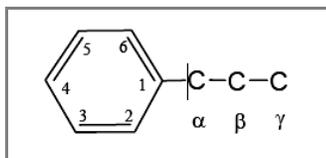
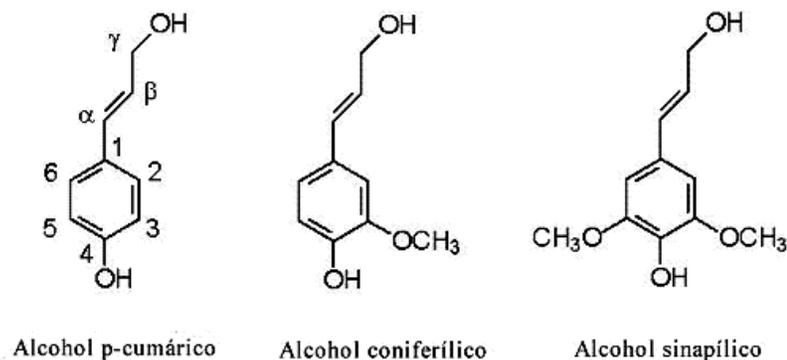


Figura 2. Unidad Fenilpropánica (González, 2008)

Estas unidades fenilpropánicas se consideran derivadas de tres alcoholes hidroxicinámilicos (o monolignoles) denominados; alcohol p-cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico (figura 2), cuya nomenclatura según La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) sería respectivamente. (González, 2008)

- 3-(4-hidroxifenil)-2-propen-1-ol
- 3-(3-metoxi-4-hidroxifenil)-2-propen-1-ol
- 3-(3,5-dimetoxi-4-hidroxifenil)-2-propen-1-ol



*Figura 3. Unidades monoméricas (González, 2008)*

Los radicales correspondientes a los monómeros son llamados p-hidroxifenilo, guayacilo y siringilo, respectivamente. Estas estructuras son de importancia, pues sirven para identificar los grupos funcionales en el análisis espectroscópico.

El término lignina se usaba ya en los comienzos del siglo XIX, pero este término se empleó primero para referirse a la sustancia de la madera misma y después a toda la porción que no era celulosa. Al progresar los conocimientos y la destreza de los químicos, se identificaron y separaron diversas sustancias en la parte no celulósica de la madera, carbohidratos, taninos, resinas, alcoholes y otros compuestos orgánicos. (Pearl, 1967)

Investigaciones de la química de la lignina han demostrado que ésta es una sustancia de gran complejidad estructural. La estructura de la lignina esta basada en unidades moleculares del tipo fenilpropano ( $C_6-C_3$ ), derivada de la polimerización de diversos alcoholes fenilpropilicos, cumarílicos, coniferílicos y sinapílicos (figura 2) y su complejidad es consecuencia de la manera en la cual, estas unidades, que no son químicamente idénticas se enlazan entre si. (González, 2005). Está constituida por

grupos funcionales como metóxilos, alcoholes (fenoles, alifáticos) y grupos esteres que contienen oxígeno, que se considera fundamental para lograr mejor adsorción de los metales. (Rivas, 2007)

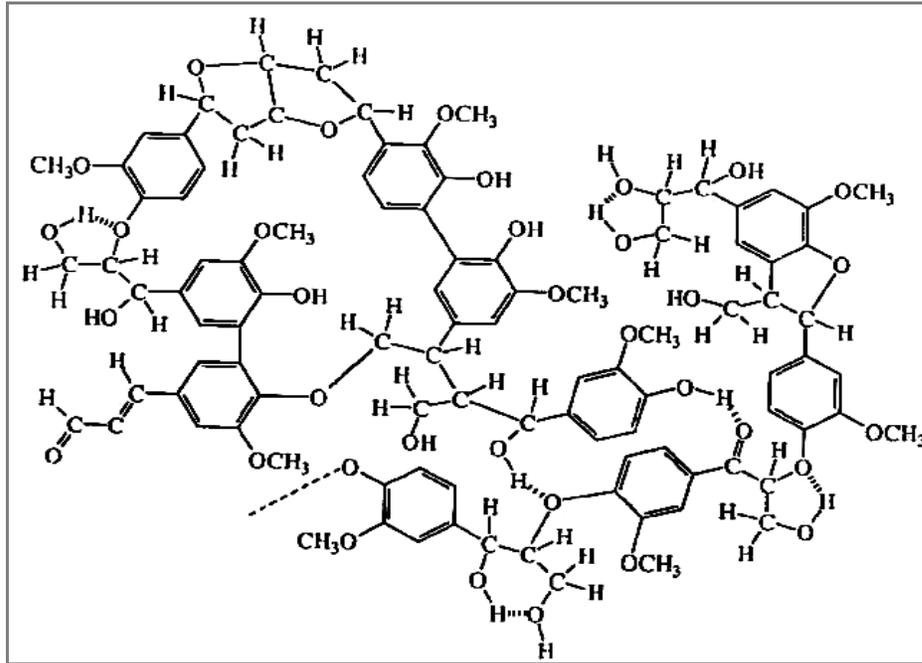


Figura 4. Estructura de lignina (Rivas, 2007)

### II.1.1. Tipos de ligninas.

Una vez aisladas las ligninas son normalmente clasificadas según el procedimiento de aislamiento, algunos de estos tipos son. sulfonatos de lignina o lignosulfonatos (incluye maderas duras o suaves) que son obtenidos de la industria de pulpa de celulosa, la cual usa sulfitos (comúnmente llamado “al sulfito”), ligninas kraft (también llamadas lignina “de sulfato” o “tio”) que es obtenida de la industria de la pulpa de celulosa “kraft” (o también llamado “al sulfato”), y lignina de madera molida. (Hernandez, 2007).

Otro criterio para la clasificación de las ligninas es según el tipo de planta del cual provienen (Martínez, 2002). Las maderas de coníferas (maderas blandas) suelen contener más lignina en promedio (28%) que las maderas de los árboles de hojas caducas (maderas duras), que en promedio tienen 24% (Pearl, 1967).

La mayor parte de la lignina de la madera se encuentra en la sustancia incrustante que está entre las fibras, la lignina se encuentra dentro de las fibras y en las paredes de las células. La cantidad de lignina varía según la especie de árbol y aún en árboles de la misma especie. (Pearl, 1967)

### **II.1.2. Métodos de obtención industrial.**

La lignina se obtiene del licor negro en un proceso de dos fases. En la primera, se reduce la elevada alcalinidad del líquido de desecho a un punto en el cual se separa una cantidad suficiente de lignito de sodio. En la segunda fase, el lignito de sodio separado es refinado o más acidulado para dar lignina. (Nuñez, 2006)

El licor negro contiene entre 1,25 y 1,7 toneladas de sólidos por tonelada de pulpa (base, 10% de humedad). Se presenta con una concentración de sólidos de 15-18% o más, antes de la evaporación. Este líquido puede usarse directamente para obtener lignina o se evapora hasta que su contenido sea 50-55% de sólidos. Para reducir el pH del líquido de desecho, se emplea dióxido de carbono llevando el valor de 12 a 10,0.

Esto provoca la precipitación del 50 al 75% de la lignina como lignito de sodio y así se obtienen 200-250 kg de lignina por tonelada de pulpa. El rendimiento depende del pH, de la clase de madera, de la concentración del licor negro, de la temperatura y de algunos otros factores. (Nuñez, 2006)

El lignito de sodio precipitado tiene una estructura de gel y encierra gran cantidad de licor negro. Este gel es coagulado calentándolo y separado posteriormente por filtración o sedimentación, aunque recientemente se están utilizando centrifugas continuas con resultados muy superiores a los obtenidos mediante la filtración por gravedad o sedimentación. El líquido claro vuelve al ciclo de recuperación de productos químicos de la de pulpa. El lignito de sodio separado puede convertirse en lignina reduciendo su pH con ácido sulfúrico a un valor de 2-3. (Nuñez, 2006)

En Estados Unidos los principales fabricantes de ligninas comercialmente disponibles son. Benaloid; Binderine, Furafile; Glutrin; Goulac; Indulin; Isofil; Marasperse; Maratan; Maratex; Meadol; Silvacon; Tomlinit. (gtiuruguay, 2005)

**II.1.3. Composición de los licores negros de Venezuela.**

El licor negro que viene del proceso Kraft contiene en su mayoría la sustancia orgánica removida de la madera durante la cocción, así como los químicos inorgánicos colocados, principalmente sales con ácidos orgánicos. Este se caracteriza por la composición química que se muestran en la siguiente tabla. (Hernández, 2007)

*Tabla 1. Especies químicas y composición elemental del licor negro Kraft (Hernández, 2007)*

Especie Química		Composición Elemental			
HCOOH	3%	C	34-39%	Cl	0,2-2%
CH <sub>3</sub> OH	1%	H	3-5%	N	0,04-0,2%
CH <sub>3</sub> COOH	5%	O	33-38%	Otros	0,1-0,3%
Ligninas Alcalinas	30-45%	Na	17-25%		
Ácidos Carboxílicos	25-35%	S	3-7%		
Extractos	3-5%	K	0,1-2%		

**II.1.4. Uso de ácidos como agentes precipitantes.**

Estudios hechos por Hernández (2007) y González (2008), para la evaluación de las condiciones requeridas para la precipitación de ligninas, indican la posibilidad del uso de agentes ácidos como posibles agentes precipitantes. El licor negro Kraft es una dispersión coloidal de un sólido (lignina) en un líquido, se encuentra disperso debido a los grupos fenolatos. La repulsión de las partículas de lignina por la presencia de estos grupos hace que se mantenga en forma dispersa.

Por esta razón las partículas coloidales son susceptibles a coagular en partículas más grandes en presencia de compuestos que provean cationes para formar finalmente un precipitado. Según el poder ácido, se puede notar que los ácidos yodhídrico, bromhídrico y clorhídrico son los ácidos más fuertes. Esto permite tomarlos en cuenta como buenos candidatos para ser usados como agente precipitante o coagulante.

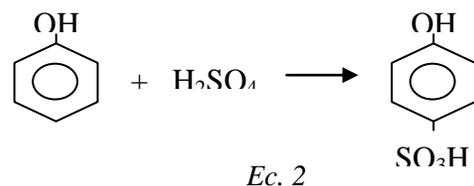
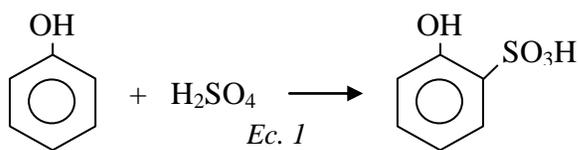
### **II.1.5. Reactividad de las ligninas.**

Existen diversos métodos para lograr la modificación de la molécula de lignina y algunos de ellos son patentes, pocos han sido solicitados a nivel industrial (Hernández, 2007). Uno de los objetivos fundamentales de este trabajo es el estudio de la modificación de ligninas por sulfonación y oxidación por lo que estos puntos serán tratados con detalle. Sin embargo entre las reacciones que pueden sufrir las ligninas se tienen.

- Desmetilación.
- Carboxilación y acilación.
- Metilación.
- Hidrogenólisis.
- Fenolación.
- Nitración.

#### **II.1.5.1. Sulfonación.**

La molécula de lignina es de gran complejidad, en ella se encuentran grupos fenólicos, que al ser tratados con  $H_2SO_4$  dan origen a grupos fenolsulfónicos. La ecuación 1 representa la reacción de sulfonación. Se puede obtener además un isómero con el grupo  $SO_3H$  en posición *para*, ecuación 2, debido a que el grupo OH del fenol es un orientador de estas posiciones en la sustitución nucleofílica aromática. (Wade, 1993)



En estudios anteriores (Qing et al, 2008), se plantea que las sustituciones, en la molécula de lignina, ocurren en las cadenas alifáticas y no en el anillo aromático, por lo que se espera que no hayan cambios significativos en la misma. La incorporación de estos grupos puede influir en la capacidad adsorptiva de la lignina en la adsorción de Níquel (II) y Vanadio (V).

#### II.1.5.2. Oxidación.

La lignina tiene grupos funcionales que están en diferentes formas. Para modificar estos grupos se emplean reacciones de oxidación y gracias a éstas se consiguen nuevos grupos funcionales. (Solomons, 1999)

La oxidación de alcoholes depende del tipo de alcohol y del oxidante empleado, los alcoholes se pueden convertir en aldehídos, o en cetonas o en ácidos carboxílicos (Rivas, 2007). Técnicamente, la lignina puede ser oxidada por oxígeno de aire en presencia del álcali, por peróxido de hidrógeno, permanganato de potasio y ácido crómico. La oxidación incrementa sus propiedades de hidrofílicas y su contenido de ácidos carboxílico. (Meister, 2002)

#### II.1.6. Agentes oxidantes.

Son compuestos químicos que oxidan a otra sustancia en reacciones de óxido-reducción, en donde cumplen el papel de aceptores de electrones, por lo que se dice que durante la reacción el agente oxidante se reduce (Skoog, 1994).

**II.1.6.1. Aire.** Es la manera más simple de oxidación, consiste en poner en contacto la lignina con el oxígeno del aire, estas reacciones son también llamadas de combustión, en éstas se libera gran cantidad de calor. En investigaciones previas (Rivas, 2007), se utilizó aire caliente (70 °C) y se demostró que la modificación no beneficia el proceso de adsorción de Níquel, además se sugirió tomar en cuenta consideraciones económicas debido a la complejidad de la experiencia.

**II.1.6.2. Peróxidos.** Son sustancias que presentan un enlace oxígeno-oxígeno y que contienen el oxígeno en estado de oxidación (-1), el peróxido de hidrógeno es el más común de estos compuestos. En general las sustancias con un poder oxidativo menor al H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> son oxidadas y las que tienen alta capacidad oxidativa son reducidas, por ejemplo cuando se emplea en combinación de sales de hierro oxida alcoholes a aldehídos. El peróxido de hidrógeno es capaz de adicionar grupos oxidrilos a sustancia orgánicas insaturadas, si se combina con trióxido de cromo. (Krik, 1998)

**II.1.6.3. Ácido Nítrico.** El ácido nítrico es un agente oxidante potente. Oxida alcoholes secundarios a cetonas y alcoholes primarios a ácidos carboxílicos. Este tipo de reacciones deben llevarse a cabo con suma cautela ya que si las condiciones son enérgicas se romperán los enlaces carbono-carbono adyacentes, puesto que dicha reacción es altamente exotérmica.

**II.1.6.4. Vapor de agua.** Mediante tratamiento térmico con vapor de agua Rivas (2007) demostró que no era posible la modificación de la lignina por ésta vía, debido a que cuando el vapor se ponía en contacto con la lignina, se formaba una pasta que impedía el paso del vapor a través de ella. Supuso que esto sucede debido a las propiedades hidrofílicas de la lignina.

**II.1.6.5. Permanganatos.** Son las sales del ácido permanganésico HMnO<sub>4</sub>. Su gran poder oxidante se debe a la presencia del ión permanganato (MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>). El permanganato de potasio resulta competitivo si se compara con los oxidantes de cromo, debido a su bajo costo. Una reacción muy común es la oxidación de un alcohol primario a su ácido carboxílico, se reduce el ión permanganato y se forma el

$\text{MnO}_2$  que es un sólido de color marrón. Cuando se trata alcoholes secundarios, éstos se transforman a cetonas. Las oxidaciones con permanganato deben ser controladas porque de otra manera el oxidante fuerte romperá los enlaces carbono-carbono. (Wade, 1993)

## II.2. Adsorción.

La adsorción es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase (generalmente sólida). Por ello se considera como un fenómeno superficial. La sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama "adsorbato" y el sustrato se llama "adsorbente". Por contra, la absorción es un proceso en el cual las moléculas o átomos de una fase interpenetran casi uniformemente en los de otra fase constituyéndose una "solución" con esta segunda. (Appelo, 1993)

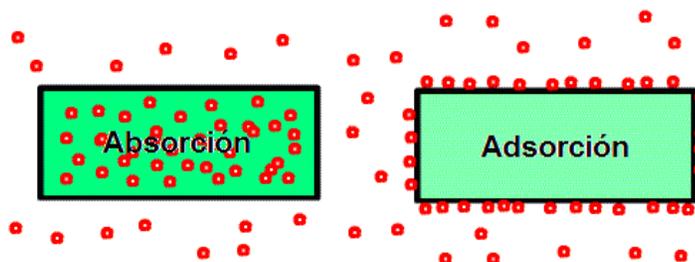


Figura 4. Esquema de un proceso de adsorción (Ruiz y Tahan, 2008)

### II.2.1. Tipos de Adsorción.

La adsorción se puede llevar a cabo a través de dos vías. la fisisorción y la quimisorción. La mayor parte de los procesos de adsorción comprenden probablemente una combinación de los dos.

#### II.2.1.1. Adsorción Física.

La adsorción física consiste en la unión de las moléculas a la superficie del adsorbente por fuerzas que son, esencialmente, del tipo de Van der Waals y las moléculas de la capa adsorbida es de suponer que se perturban tan sólo en la forma y extensión como les ocurre a las moléculas de un gas, cuando se condensa y pasa al estado líquido (Ruiz y Tahan, 2008).

### **II.2.1.2. Adsorción Química.**

La quimisorción, provoca cambios más profundos en la distribución electrónica y en la forma de enlazar las moléculas adsorbidas, ya que la unión de las moléculas a la superficie adsorbente se produce con la formación de un enlace químico normal, es decir, un enlace que se puede considerar como un auténtico enlace iónico o covalente. (Treybal, 1997)

A pesar de los hechos anteriormente demostrados, no se ha podido formular un principio general acerca de la naturaleza del enlace de adsorción, válido sobre cualquier adsorbente, ya que todo parece indicar que es necesario considerar en este problema gran variedad de matices (Hernandez, 2007). No sólo se deben tener en cuenta las características de la superficie del adsorbente, sino también la reserva o defecto electrónico que pueda existir en el sólido. De todo esto parece quedar claro que la quimisorción engloba una gran variedad de reacciones químicas y que estas reacciones no pueden comprenderse con sólo uno o varios procesos sencillos. (Ruiz y Tahan, 2008)

Los sitios de la superficie del adsorbente donde se lleva a cabo la adsorción física se denomina sitios activos, en cambio para la adsorción química se denominan centros activos. La cantidad adsorbida depende en gran medida de la naturaleza y del tratamiento previo al que se haya sometido la superficie de la adsorbente para de esta forma activar todos los posibles centros capaces de adsorber el adsorbato. (Ruiz y Tahan, 2008)

### **II.2.2. Biosorción.**

El proceso de biosorción puede ser definido como la captación de contaminantes (metales pesados en este caso) desde una solución acuosa por un material biológico a través de mecanismos fisicoquímicos metabólicos, debido a que los metales pesados pueden llegar a tener efectos letales en la biomasa viva, ésta tiene la capacidad de poner en funcionamiento ciertos mecanismos para contrarrestar los efectos tóxicos de los metales.

El proceso de biosorción involucra además una fase sólida (adsorbente o biosorbente; material biológico) y una fase líquida (solvente generalmente agua) que contiene disueltas las especies a ser adsorbidas (adsorbato, iones metálicos). Debido a la alta afinidad del adsorbente por el adsorbato, éste último es atraído y enlazado por los diferentes mecanismos. El proceso sigue hasta que el equilibrio es establecido entre la cantidad de adsorbato enlazado al sólido y la porción remanente en la solución. El grado de afinidad del adsorbente por el adsorbato está determinado por la distribución entre la fase sólida y líquida. El mecanismo de la biosorción es complejo, principalmente se puede llevar a cabo por intercambio iónico, quelación, adsorción por fuerzas físicas, difusión a través de la pared celular y membranas. (Ruiz y Tahan, 2008)

Un tipo de adsorción, importante para esta investigación es la bioadsorción, la cual es la unión de metales pesados de soluciones acuosas (regularmente en soluciones muy diluidas) por ciertas clases de biomasas inactivas, muertas o de origen microbacteriales. Una de estas biomasas inactivas es la lignina, por lo tanto es adecuado considerar que el comportamiento de la adsorción de metales sea similar a este. (Rivas, 2007)

### **II.2.3. Condiciones óptimas de un adsorbente.**

Las propiedades de un adsorbente ideal son las siguientes. presencia de numerosos sitios activos o fases de adsorción, insolubilidad en el agua para prevenir las pérdidas del adsorbente, facilidad de separación de sólido-líquido, posibilidad de regeneración para ser reusados y finalmente, costo bajo y facilidad de obtención. (Rivas, 2007)

Los parámetros claves de selección de un adsorbente (para adsorbentes tanto orgánico como inorgánico) son (Hernandez, 2007).

- Área superficial específica. La capacidad de adsorción es proporcional al área específica, es decir que con una mayor área específica la capacidad adsorptiva incrementaría.
- Porosidad. El área de superficie específica y parámetros de porosidad están a menudo relacionados.

- Química de superficie. Polaridad de la superficie (hidrofóbico o de naturaleza hidrofílicas), tipos de interacciones involucradas.

#### **II.2.4. Equilibrios de adsorción.**

Debido a que el equilibrio de adsorción es una propiedad fundamental, numerosos estudios han sido realizados para determinar la cantidad adsorbida de una especie bajo ciertas condiciones (concentración y temperatura) y para explicar cómo toma lugar la adsorción selectiva, cuando dos o más adsorbatos coexisten. Hay muchos enfoques teóricos y empíricos pero sólo pocas relaciones simples, estas relaciones resultan a veces insuficientes para predecir isothermas de adsorción bajo nuevas condiciones de operación. Nuevos procedimientos, cada vez más sofisticados, han sido propuestos por varios autores. (Suzuki, 1990)

Cuando un adsorbente esta en contacto con el adsorbato (los alrededores), a ciertas condiciones de operación, el fenómeno de adsorción toma lugar, después de un largo tiempo el sistema adsorbente-adsorbato se encuentra en equilibrio. Los equilibrios de adsorción para cualquier sistema adsorbente-adsorbato son generalmente cuantificados por medio de una isoterma de adsorción. Una isoterma define la distribución de soluto entre la fase fluida 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 equivalente a la tasa de desorción. (Suzuki, 1990)

Existe una variedad de modelos basados en condiciones y soportes determinados, la escogencia del modelo a utilizar dependerá de las características del sistema en estudio. (Nuñez, 2006)

##### **II.2.4.1. Isoterma de Langmuir.**

Está basada en la hipótesis de que cada uno de los sitios de adsorción existentes en la superficie del adsorbente sólo adsorbe una molécula, formándose así una sola capa de moléculas adsorbidas sobre la superficie del adsorbente (mono-capa) (González, 2005). Más aún, se asume que todos los sitios de adsorción tienen la misma afinidad

para las moléculas del adsorbato y que la presencia de las moléculas adsorbidas en un sitio determinado no afectará la adsorción de las moléculas en un sitio adyacente. La ecuación de Langmuir generalmente se escribe de la siguiente forma (González, 2005).

$$q_e = q_{\max} \left( \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \right)$$

Ec. 3

Donde  $C_e$  es la concentración en el equilibrio (mmol/L) y  $q_e$  la cantidad molar de iones adsorbidos en el equilibrio por gramos de adsorbente utilizados (mmol/g),  $X_m$  (mg/g) y  $K_L$  (g/L) son constantes relacionada con el máximo de capacidad de adsorción y la afinidad del metal hacia el adsorbente respectivamente. Si la adsorción sigue la isoterma de Langmuir se obtiene una línea recta al graficar los valores  $C_e/q_e$  vs.  $C_e$ , los valores de las constantes  $X_m$  y  $K_L$  pueden ser determinadas por medio la pendiente y el intercepto de la recta respectivamente. (González, 2005)

#### II.2.4.2. Isoterma de Freundlich.

Esta basada en la suposición de que el adsorbente tiene una superficie heterogénea compuesta por diferentes tipos de sitios de adsorción, y asumiendo que la adsorción en cada sitio sigue el modelo de Langmuir, Freundlich formuló la siguiente ecuación (González, 2005).

$$q_e = K C_e^{\frac{1}{n}}$$

Ec. 4

Donde  $C_e$  es la concentración en el equilibrio (mmol/L) y  $q_e$  la cantidad molar de iones adsorbidos en el equilibrio por gramos de adsorbente utilizados (mmol/g), y  $K$  y  $n$  constantes que deben ser evaluadas para cada soluto y temperatura.

La ecuación de Freundlich adquiere una forma más útil tomando a ambos lados el logaritmo, resultando. (González, 2005)

$$\log(q_e) = \log(K) + \frac{1}{n} \log(C_e)$$

Ec. 5.

Si la adsorción sigue la isoterma de Freundlich se obtiene una línea recta al graficar los valores  $\log q_e$  vs.  $\log C$ , los valores de las constantes  $1/n$  y  $K$  pueden ser determinadas por medio del intercepto y la pendiente. (Suzuki, 1990)

Un modelo en particular podría no ser válido en una situación en particular y en muchos casos, más de un modelo puede explicar los mecanismos de adsorción. Varios modelos, inicialmente desarrollados para la adsorción en fase gas pueden ser implementados para correlacionar procesos de biosorción de metales pesados. Estas ecuaciones contienen dos parámetros. Mientras que otras pueden tener más de dos parámetros. (Febrianto, 2008)

### II.2.4.3. Isoterma de BET.

Brunauer, Emmett, y Teller (1938) derivaron un modelo de adsorción basados en la suposición de que las moléculas podían ser adsorbidas en más de una capa sobre la superficie del adsorbente. Su ecuación, al igual que la de Langmuir, asume que la superficie del adsorbente esta compuesta por sitios de adsorción localizados uniformemente y que la adsorción en uno de los sitios no afecta la adsorción en los sitios vecinos. Más aún, se 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. La ecuación, conocida como la ecuación de BET, se escribe comúnmente como sigue. (Suzuki, 1990)

$$q_e = \frac{AC_e q_m}{(C_s - C_e) \left[ 1 + \left( A - \frac{C_e}{C_s} \right) \right]}$$

*Ec. 6.*

Donde  $C_e$  es la concentración en el equilibrio,  $q_e$  la cantidad molar de iones adsorbidos en el equilibrio por gramos de adsorbente utilizados,  $x_m$  es la cantidad de soluto que se encuentra formando completamente la primera mono-capa,  $C_s$  es la concentración de saturación del soluto y  $A$  es una constante que describe la energía de interacción entre el soluto y la superficie del adsorbente (Suzuki, 1990)

Rearreglando la ecuación de BET, queda.

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e)q_e} = \frac{1}{A(q_m)} + \frac{A-1}{A(q_m)} \times \frac{C_e}{C_s}$$

Ec. 7.

Los datos del proceso de adsorción que conforman la ecuación de BET, resultan en una línea recta al graficar  $C_e / (C_s - C_e) q_e$  vs  $C_e / C_s$ , la línea resultante tiene una pendiente igual a  $(A - 1)/Aq_m$  y un intercepto igual a  $1/Aq_m$ . (Suzuki, 1990)

#### II.2.4.4. Isoterma de Flory-Huggins.

Se formuló para medir la superficie cubierta por un sorbato sobre un sorbente, la isoterma tiene la forma.

$$\log\left(\frac{\theta}{C_o}\right) = \log(K_{FH}) + n_{FH} \log(1 - \theta)$$

Ec. 8

Con.

$$\theta = \frac{C_e}{C_o}$$

Ec. 9

Donde.  $\theta$ . Grado de cobertura de superficie.

$C_o$ . Concentración Inicial del metal.

$K_{FH}$ . Constante de equilibrio de adsorción.

$n_{FH}$ . Número de iones metálicos ocupando sitios de sorción.

$C_e$ . Concentración en el equilibrio.

Esta isoterma ha sido empleada para correlacionar los datos experimentales de biosorción del Níquel (II) sobre *sargassum wightii*<sup>1</sup>, se encontró que ambas constantes  $K_{FH}$  y  $n_{FH}$  aumentan alcanzando un máximo valor de 4,0. Este estudio se realizó con la finalidad de obtener las constantes y con ellas calcular la energía libre de Gibbs,  $\Delta G$ . Un valor negativo de  $\Delta G$  denota la factibilidad del proceso y la naturaleza espontánea de la biosorción del Níquel (II) sobre la *sargassum wightii*. (Febrianto, 2008)

#### II.2.4.5. Isoterma de Halsey.

<sup>1</sup> algas pardas que se encuentran en el Océano Atlántico en el mar de los Sargazos.

Halsey propuso esta ecuación para la condensación de una adsorción multicapas a una larga distancia de la superficie.

$$q_e = \left( \frac{K_H}{C_e} \right)^{\frac{1}{n_H}}$$

Ec. 10

Donde.  $q_e$ . Cantidad de soluto adsorbido a la condición de equilibrio.

$K_H, n_H$ . Constantes de Halsey.

$C_e$ . Concentración en el equilibrio.

Esta ecuación es muy empleada cuando se estudia la adsorción de humedad en diferentes tipos de polímeros (naturales o con base hidrocarbonada), sin embargo no es muy popular en el estudio del equilibrio de adsorción de metales pesados sobre biosorbentes.

Cuando las isotermas de dos parámetros no son suficientemente competentes para correlacionar los datos en el equilibrio, se requiere de isotermas de tres parámetros para predecir la data experimental de biosorción. (Febrianto, 2008)

#### II.2.4.6. Isoterma de Sips.

Para eludir el problema del continuo incremento de la cantidad adsorbida con un aumento de concentración que se observa con la isoterma de Freundlich, se propuso una expresión que tiene la forma general de ésta isoterma, que sólo difiere en el límite finito de cantidad adsorbida a concentraciones altas. (Febrianto, 2008)

$$q_e = q_{\max} \frac{(K_S C_e)^\gamma}{1 + (K_S C_e)^\gamma}$$

Ec. 11

Donde.  $q_e$ . Cantidad adsorbida en el equilibrio.

$q_{\max}$ . Capacidad adsortiva saturada monocapa

$K_S, \gamma$ . Parámetros de Sips

Esta ecuación tiene la forma similar de la isoterma de Langmuir. La característica que distingue estas dos expresiones es el parámetro  $\gamma$ , el cual caracteriza la heterogeneidad del sistema, por lo que proporciona una predicción razonablemente precisa de los resultados experimentales de la biosorción de metales pesados, con

altos valores de coeficientes de correlación ( $R^2$ ). Como regla general todos los parámetros  $q_{max}$ ,  $K_S$ ,  $\gamma$  son gobernados por las condiciones de operación, pH, temperatura, entre otras. (Febrianto, 2008)

#### II.2.4.7. Isoterma de Redlich-Peterson.

Esta es una ecuación empírica que representa equilibrios de adsorción en un amplio rango de concentraciones, esta ecuación tiene la siguiente forma.

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^\beta}$$

*Ec. 12*

Donde.  $q_e$ . es cantidad adsorbida en el equilibrio.

$K_{RP}$ ,  $a_{RP}$ ,  $\beta$ . Parámetros de Rendlich-Paterson

Esta ecuación es muy empleada en la predicción de los datos para el equilibrio de biosorción de metales pesados. Redlich y Paterson incorporaron las características de Langmuir y Freundlich en una sola ecuación. (Febrianto, 2008)

Tabla 2. Tabla comparativa de isotermas de adsorción

Isoterma	Función	Ventajas	Desventajas
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	Expresión simple con parámetro de superficie heterogénea	No cumple la ley de Henry, no tiene límite de saturación, no se aplica para amplios rangos de concentración
Langmuir	$q_e = q_{max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	Cumple la ley de Henry, tiene límite de saturación y aplica para amplios rangos de concentración	Se basa en la hipótesis de una sola capa
Flory – Huggins	$\log \frac{\theta}{C_0} = \log K_{FH} + n_{FH} \log(1 - \theta)$	Desde el punto de vista termodinámico o incluye la no idealidad del sistema	-

Tabla 3. Tabla comparativa de isothermas de adsorción (Cont.)

Isoterma	Función	Ventajas	Desventajas
Halsey	$q_e = \left(\frac{K_H}{C_e}\right)^{\frac{1}{n_H}}$	Calcula la energía de adsorción	-
Brunauer, Emmett and Teller (BET)	$q_e = q_{max} \frac{BC_e}{(C_e - C_s) \left[1 + (B - 1) \left(\frac{C_e}{C_s}\right)\right]}$	Adsorción multicapa	Solo válida a concentraciones moderadas
Sips	$q_e = q_{max} \frac{(K_s C_e)^\gamma}{(1 + (K_s C_e)^\gamma)}$	Tiene límite de saturación	No cumple la ley de Henry
Toth	$q_e = q_{max} \frac{b_T C_e}{(1 + (b_T C_e)^{n_T})^{1/n_T}}$	Cumple la ley de Henry y tiene capacidad de saturación finita	-
Redlich-Paterson	$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^\beta}$	-	No significativas

### II.3. ESTUDIO DE LA LIGNINA COMO AGENTE ADSORBENTE.

Las ligninas por sus propiedades adsorbentes, pueden ser utilizadas como matriz de adsorción/intercambio iónico, o pueden ser convertidas, mediante carbonización y pirólisis, para ser usadas como carbón activado o filtros de grafito, por lo cual es una alternativa ha considerar como material adsorbente. (Hernández, 2007)

En años recientes, se han logrado algunos progresos en la determinación de la habilidad de este material para adsorber metales tóxicos. Puede captar iones metálicos pesados tales Cr, Fe, Cu y Zn (González, 2005). Su capacidad de captar metales pesados es alta como resultado de su carga negativa superficial entonces se cree que

la remoción del catión metálico vía lignina está relacionada principalmente con la actividad de grupos fenólicos e hidroxílicos. (Nuñez, 2006)

#### **II.4. MODIFICACIÓN DE LIGNINAS.**

La lignina se ha sometido a una gran cantidad de reacciones químicas que permitieron definir su estructura asignándole diversas aplicaciones en proceso industriales, lo cual refleja un acercamiento a la comprobación de la síntesis de la estructura o en la búsqueda de nuevas estructuras para nuevas aplicaciones.

##### **Oxidación de Biopolímeros.**

En una molécula de lignina se encuentran grupos hidroxilos bajo diferentes formas, fenólicos, alcoholes primarios, secundarios y terciarios. Para poder modificarla se emplean reacciones de oxidación (sección 1.2.8) con estas reacciones se busca ampliar grupos funcionales. Se han demostrado en trabajos anteriores (Rivas, 2007) que se incrementa la adsorción de vanadio cuando se oxida lignina comercial con permanganato de potasio.

##### **II.5. Métodos de análisis de grupos funcionales.**

Existen diferentes métodos de análisis para observar la efectiva modificación de la lignina en su estructura. La mayoría de estos procedimientos se basan en la espectroscopia, es decir, en el estudio de los espectros que cada especie química tiene como característica propia. El espectro electromagnético es continuo y las posiciones exactas entre las distintas regiones es arbitraria. Hacia la parte superior del espectro se encuentran las frecuencias más altas, longitudes de onda más cortas y energías más altas. Hacia la parte inferior se encuentran las frecuencias menores, mayores longitudes de onda y menores energías. Las energías infrarrojas excitan las vibraciones moleculares, aunque los fotones infrarrojos no tienen suficiente energía para provocar transiciones electrónicas, pueden hacer que vibren grupos de átomos con respecto a los enlaces que los unen. La frecuencia de la vibración de tensión depende de las masas de los átomos y la rigidez del enlace. Los átomos más pesados vibran más lentamente que los ligeros, los enlaces más fuertes son por lo general más rígidos y necesitan de más fuerza para extenderlos o comprimirlos. (Wade, 1993)

Dependiendo de la región del espectro electromagnético que se estudia, se emplean diferentes instrumentos. Para la región ultravioleta y de rayos X se emplean espectroscopios de red de difracción. Para la sección visible las lentes del instrumento enfocan la luz, mientras que un prisma central la divide en el espectro de los colores que la constituyen. Los colores que aparecen en la pantalla representan las longitudes de onda no absorbidas por la muestra. (Skoog, 1994)

### II.5.1. Espectroscopia de infrarrojo.

Los compuestos orgánicos contienen en su mayoría enlaces carbono-carbono, carbono-hidrógeno, carbono-oxígeno. Aunque un espectro infrarrojo no proporciona suficiente información para identificar definitivamente una estructura, las frecuencias de estos enlaces pueden indicar la presencia de dobles y triples enlaces. Los enlaces más fuertes absorben por lo general en una proporción superior, a frecuencias más altas que los enlaces débiles, debido a la mayor rigidez asociada con el enlace. (Wade, 1993)

Los enlaces  $O - H$  de un alcohol absorben en un amplio margen de frecuencia, las moléculas de alcoholes siempre participan en puentes de hidrógeno y las diversas moléculas poseen varios arreglos instantáneos, las frecuencias de tensión  $O - H$  ocasionan por lo tanto absorciones muy anchas alrededor de los  $3300\text{ cm}^{-1}$ . Los compuestos con enlaces  $C - O$  (alcoholes y éteres) muestran por lo general absorciones fuertes en el rango de  $1000$  a  $1200\text{ cm}^{-1}$ , sin embargo, hay otros grupos funcionales que también absorben en esta región por lo que un pico fuerte en esta zona no necesariamente implica la presencia de un enlace  $C - O$  más bien la ausencia de absorción en esta zona indica que no hay enlace  $C - O$  en la molécula. (Wade, 1993)

### Espectro infrarrojo para la lignina.

A continuación se muestran un espectro infrarrojo de una lignina comercial (Indulin C) presentada por Qing (2008), en la que se señalan los principales grupos funcionales.

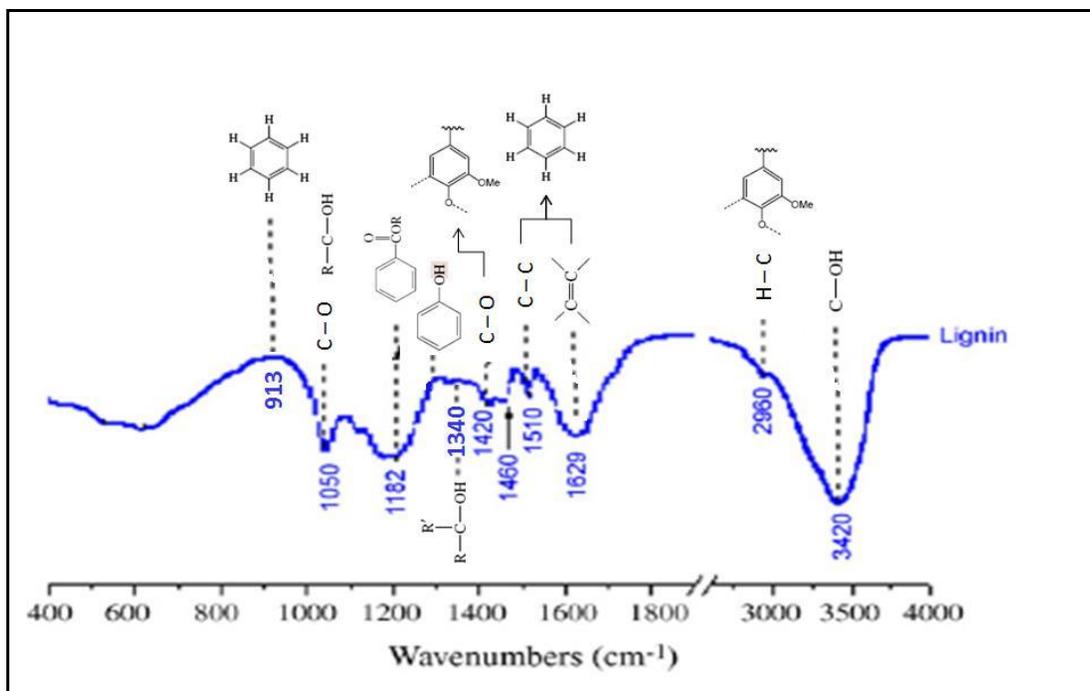


Figura 5. Espectros Infrarrojos de lignina comercial (Qing, 2008)

## CAPÍTULO III

### ANTECEDENTES

El presente trabajo representa una continuación y enlace de trabajos anteriores, donde se han realizado estudios de la capacidad adsortiva de la lignina, su precipitación y modificación. Dichos trabajos son la base de estudio que se han utilizado para el desarrollo de esta investigación y se presentan a continuación.

#### III.1 CAPACIDAD ADSORTIVA DE LA LIGNINA

##### **González, 2005.**

Estudió la adsorción de Níquel y Vanadio a partir de soluciones ácidas mediante ligninas, utilizando también un carbón activado comercial como referencia. Realizó un estudio de las características estructurales de las ligninas mediante técnicas espectroscópicas, volumétricas y equipos analizadores de superficie. Analizó las variables que afectan el proceso de adsorción de cada metal por separado, para finalmente realizar un estudio del comportamiento de adsorción frente a mezclas estandarizadas de Níquel y Vanadio con las condiciones óptimas encontradas.

##### **Pérez et al., 2006.**

Estudió 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, colocando en contacto directo las soluciones de Níquel y Vanadio con la lignina bajo condiciones establecidas de pH, a una temperatura fija. En este trabajo se logró establecer porcentajes máximos de adsorción, empleando soluciones ácidas estándar de los metales de interés.

#### III.2. PRECIPITACIÓN DE LIGNINA A PARTIR DE LICOR NEGRO KRAFT

### **Fernández, 2007.**

Su estudio se basó en la optimización del proceso de precipitación de lignina para emplearla en la remoción de Níquel y Vanadio, al variar las condiciones de operación, de precipitación, velocidad de agitación, tipo de agitación, disposición de reactivos, así como también el estudio de factibilidad del proceso precipitación-adsorción.

### **Hernández, 2007**

Estudió la influencia de diferentes condiciones de precipitación de lignina obtenida del licor negro kraft (LNK) nacional, llevando el LNK de un pH muy básico a un pH ácido para la obtención de un material adsorbente de metales Níquel (II) y Vanadio (V), con el fin de conseguir las condiciones apropiadas para que se genere el material con la mejor capacidad adsorbente de estos metales y produzcan la mayor cantidad de LGN posible.

### **González, 2008.**

Estudió la variación en los grupos funcionales de ligninas precipitadas bajo distintas condiciones, según especificaciones de trabajos anteriores. (Fernández, 2007) Una vez obtenida cada lignina determinó su porcentaje de rendimiento y su poder adsorptivo sobre cada ión. Además empleó técnicas espectroscópicas para identificar los grupos funcionales más importantes de la estructura molecular.

## **III.3 MODIFICACIÓN DE LA ESTRUCTURA DE LA LIGNINA**

### **Rivas, 2007.**

Propuso el empleo de lignina modificada por agentes oxidantes para mejorar la capacidad adsorptiva 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 oxidativos en la superficie que pueden reaccionar con los metales, se logró mediante la oxidación de las cadenas hidrocarbonadas con la ayuda de agentes oxidantes como  $\text{KMnO}_4$  y por tratamiento

térmico con aire, produciendo mas centros activos de adsorción de iones metálicos y por ende incrementando la capacidad adsortiva de la lignina.

### **Ruíz y Tahan, 2008.**

Trabajaron con agentes nitrogenados y probaron que la nitración puede ser una vía para aumentar la capacidad adsortiva de la lignina, tomando en cuenta las condiciones operacionales que permitan un escalamiento óptimo. Realizaron análisis espectroscópicos para determinar los cambios en la estructura de la lignina y como estos afectan la capacidad adsortiva de la misma comparando su rendimiento con el carbón activado.

Todos estos trabajos demuestran la factibilidad de precipitar lignina del proceso Kraft y que ésta se puede emplear como adsorbente de metales pesados (Níquel y Vanadio). Además determinan las condiciones óptimas para la experimentación del presente trabajo. Por otra parte se ha demostrado que la modificación de la estructura de la lignina aumenta la capacidad adsortiva de la misma y a pesar de que los trabajos que se basan en dicha modificación y en la adsorción de metales, la lignina utilizada es comercial, los resultados y conclusiones de dichos trabajos se convierten en un punto de comparación para los estudios que se realizarán en la presente investigación, donde se utiliza una lignina precipitada de una industria papelera nacional.

## CAPÍTULO IV

### MARCO METODOLÓGICO

En el presente trabajo se realizó el estudio de la capacidad adsortiva, de lignina precipitada proveniente del licor negro de industrias papeleras nacionales; para ello se efectuaron diversas pruebas de laboratorio, en las cuales se precipitó y modificó la lignina, se determinó su capacidad adsortiva y posteriormente se procedió a comparar los resultados con los trabajos anteriores, donde el estudio se basó en lignina comercial.

#### **IV.1. ESTUDIO DEL ESTADO DEL ARTE SOBRE LA OBTENCIÓN DE ADSORBENTES DE NÍQUEL Y VANADIO.**

Se realizó una investigación acerca de la precipitación de la lignina y su posible modificación de la estructura, su capacidad para adsorber níquel y vanadio y la definición de espectroscopía de infrarrojo, que permite determinar los grupos funcionales presentes en la lignina y su estructura.

#### **IV.2. PROCESO EXPERIMENTAL.**

Para el logro de los objetivos propuestos, se trabajó en función de ciertas etapas; éstas conforman la estructura de la presente investigación y son determinadas por: la obtención del material adsorbente, la evaluación de la capacidad adsortiva, la identificación de los grupos funcionales que conforman la molécula, obtención del equilibrio de adsorción y el estudio de la cinética de reacción.

##### **IV.2.1. Obtención del material adsorbente.**

La precipitación de la lignina puede variar según sus condiciones, y éstas, influyen de manera significativa en su capacidad adsortiva para diferentes adsorbatos. En trabajos previos, Hernández (2007) y González (2008), se determinaron las mejores condiciones para la obtención de ligninas con buena capacidad de adsorción de níquel y de vanadio. Estas condiciones son diferentes por lo que se tiene una lignina con capacidad para adsorber níquel y otra para adsorber vanadio. Basados en dichas

condiciones, se procedió a precipitar ligninas, garantizando obtener la cantidad suficiente de cada una, a fin de tener lo necesario para cada análisis de caracterización, los procedimientos de modificación y los ensayos de adsorción.

Debido a lo mencionado anteriormente se realizó la precipitación de la lignina por las siguientes vías.

### **IV.2.1.1. Obtención de lignina con la mayor capacidad adsortiva para el Níquel.**

Una alícuota de 50,00ml de licor negro Kraft de pH inicial 9,9-10,0 y bajo agitación magnética constante, se acidificó hasta  $\text{pH} = 4$  con una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con concentración 1 M. El pH se midió con un pHmetro y el proceso se realizó en un beaker sobre una plancha con agitación magnética. La agitación duró 10 minutos. Posteriormente se filtró por gravedad el precipitado en papel de filtro y se dejó escurrir a temperatura ambiente. El precipitado recuperado se colocó en una cápsula de petri y luego se secó bajo lámpara a una temperatura de 60-75°C por espacio de 90 minutos aproximadamente. (González, 2008)

### **IV.2.1.2. Obtención de lignina con la mayor capacidad adsortiva para el Vanadio.**

Una alícuota de 20,00ml de licor negro Kraft de pH inicial 9,90-10 y bajo agitación magnética constante y se acidificó hasta  $\text{pH} = 2$  utilizando una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , con concentración de 0,1 M. Se utilizó 20,00 ml de licor negro Kraft ya que con soluciones de ácido a estas concentraciones se necesita usar mucho volumen de ácido lo cual hace difícil su manejo en el laboratorio. Se dejó de agitar luego de 10 minutos. Posteriormente se filtró por gravedad en papel de filtro y se dejó escurrir el sólido a temperatura ambiente. Finalmente se secó el precipitado obtenido como en la sección anterior. (González, 2008)

### **IV.2.2. Modificación de la lignina precipitada.**

Se seleccionaron dos vías de modificación de la lignina; una de ellas basada en el trabajo de Rivas (2007) que consistió en la oxidación de la lignina empleando el contacto directo con  $\text{KMnO}_4$ . La segunda vía de modificación se basó en el trabajo de Dilling (1991), que consistió en poner en contacto directo el material adsorbente con

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado. Ambas vías fueron realizadas con la intención de aumentar la capacidad adsorptiva de la lignina en comparación con dicha capacidad, para la lignina sin modificar.

**IV.2.2.1. Modificación vía oxidativa (KMnO<sub>4</sub>).**

Se tomó una muestra de 1,5 g de lignina y se agregaron 50 ml de KMnO<sub>4</sub> 0,15M en una bureta. Luego se procedió a agitar la muestra mientras se agregó en forma controlada KMnO<sub>4</sub> por 60 min. Posteriormente se filtró por gravedad y se secó el residuo. (Rivas, 2007)

**IV.2.2.2. Modificación vía Sulfonación (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).**

Se disolvieron 20 g de lignina en 80 g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado (98%), manteniendo la temperatura de la solución por debajo de 40°C y preferiblemente por debajo de 20°C, mediante enfriamiento externo o por adición controlada de la lignina. Luego de 10 minutos la mezcla de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/lignina es sumergida en 500g de una mezcla de agua con hielo, para que la temperatura no exceda los 40 °C. El precipitado resultante es filtrado y lavado con suficiente agua de manera de remover el exceso de ácido pero con cuidado de no disolver la lignina. (Dilling, 1991)

**IV.2.3. Caracterización de las ligninas.**

**IV.2.3.1. Determinación de grupos ácidos carboxílico**

A cada lignina precipitada se le realizó la determinación de grupos ácidos carboxílico mediante una titulación ácido-base, con el fin de determinar diferencias notables en cuanto a la cantidad de éstos grupos. De manera que sustenten la diferencia de afinidad hacia los metales (Ni y V) en los procesos de adsorción.

Se disuelve 1g de lignina a base seca en 50ml de una solución de sosa 0,05 M y se deja agitar hasta disolución total de la lignina. El tiempo de agitación puede variar entre 1-4h según la procedencia de la lignina. Transcurrido este tiempo, se valorará la solución alcalina con ácido clorhídrico 0,1 M hasta un pH 7. Los grupos ácidos carboxílico son calculados a partir de la diferencia entre la sosa añadida y la valorada. (González, 2008)

#### **IV.2.3.2. Ensayos de superficie**

##### **IV.2.3.2.1. Microscopia electrónica de barrido**

A cada lignina precipitada se le realizó estudios de microscopía electrónica de barrido para obtener imágenes de superficies con alta resolución, Se empleó un microscopio electrónico marca: Hitachi, modelo: s2300.

##### **IV.2.3.3. Caracterización por espectroscopia del infrarrojo (IR).**

La caracterización de IR fue realizada para cada una de las ligninas de estudios (sin modificar y modificadas) con el fin de presenciar las diferencias en los grupos presentes de dichas ligninas. Se trituró finamente una pequeña cantidad de lignina con una sal especialmente purificada (usualmente bromuro de potasio) para remover efectos dispersores de los cristales grandes. El estudio se llevó a cabo en un espectrómetro marca Broker, modelo Tensor 27.

##### **IV.2.3.4. Análisis termogravimétrico (TGA)**

Los análisis de TGA son utilizados para determinar la descomposición de un material por medio de la temperatura y así demostrando la estabilidad térmica de dicho material. Estos análisis fueron realizados a la lignina sin modificar, la tratada con  $\text{KMnO}_4$  y la tratada con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , para determinar si existían diferencias notables entre ellas. El estudio se llevó a cabo en un equipo marca Mettler-Toledo, modelo

#### **IV.2.4. Evaluación de la capacidad adsortiva**

Luego de modificada la estructura de la lignina, se realizaron experimentos que pusieron a prueba la capacidad adsortiva de la misma, con respecto a la lignina sin modificar; el procedimiento realizado para las experiencias de adsorción se explica a continuación.

##### **IV.2.4.1. Preparación de las soluciones de Ni y V.**

Se prepararon dos soluciones de concentración 20 ppm de Ni y de V a partir de sus soluciones patrones de concentración 1000 ppm, se acidificaron hasta pH=4.

Ya alcanzado el pH deseado, la solución fue vertida en un balón aforado de 250ml. Luego de tener las soluciones de Ni y V a la concentración y pH requerido, se procedió a la realización de los experimentos de adsorción.

### **IV.2.4.2. Experimento de adsorción.**

Se tomaron muestras de 0,200g de cada una de las fracciones de lignina y se colocaron en fiolas de 250ml. junto con una pastilla de agitación cada una. Posteriormente, se tomaron 50ml de las soluciones de Ni y V que fueron preparadas anteriormente, y se agregaron en las fiolas por separado, teniendo en cuenta que la solución de Ni se agregó en la fiola que contiene la lignina precipitada con una mayor capacidad adsorptiva para el Ni y la solución de V en la fiola que tenía la lignina con la mayor capacidad adsorptiva de V. Las fiolas se colocaron sobre una plancha de agitación, manteniéndola a 300 rpm por un tiempo de 2h. (González, 2005)

Transcurrido el tiempo de la agitación, la solución fue filtrada al vacío. La lignina remanente en el filtro fue secada y pesada para determinar el porcentaje de pérdida de la misma, en el experimento de la adsorción y la solución resultante luego de la filtración fue trasladada para realizarle el análisis de ICP. Con la finalidad de medir la concentración inicial y final de cada uno de los metales. Por diferencia se calculó la cantidad de metal adsorbido en cada fracción de lignina precipitada. (González, 2005)

### **IV.2.4.3. Obtención del equilibrio de adsorción.**

Para la construcción de las isotermas se realizaron las pruebas de adsorción como se explica en la sección anterior variando la concentración del metal (5, 10, 20, 50, 100 y 200 ppm). Luego de que las soluciones fueron filtradas y trasladadas para su análisis de ICP, se obtuvieron los datos de concentración inicial ( $C_o$ ) y final ( $C_e$ ) de los metales en dichas soluciones. Partiendo de estos datos, se realizaron los ajustes a los diversos parámetros de los modelos matemáticos mencionados en la revisión bibliográfica con la finalidad de estudiar la naturaleza de la adsorción. (Suárez, 2007)

**IV.2.4.3.1. Simulación con modelos matemáticos de dos parámetros.**

Se realizaron las linealizaciones correspondientes para cada uno de los modelos matemáticos de adsorción (Freundlich, Langmuir, Halsey y BET) con excepción de la ecuación de Flory-Huggins que está representada linealmente. Con los datos obtenidos por el análisis de ICP se calculó la cantidad adsorbida en el equilibrio ( $q_e$ ) como se muestra posteriormente en los anexos. Teniendo los valores de  $q_e$  y de  $C_e$ , se procedió a graficar los puntos con las ecuaciones linealizadas anteriormente; luego, agregando una línea de tendencia para dichos puntos, se obtuvo la ecuación de la recta.

Posteriormente a la realización de las gráficas se obtuvieron los valores de corte con el eje “Y” (C) y la pendiente (m) de cada uno de los modelos matemáticos. Luego, con los valores de  $C_e$  otorgados por los análisis de ICP y con los parámetros obtenidos para cada modelo matemático, se procedió a calcular los valores de  $q_e$  con cada modelo, dichos valores se graficaron en función de  $C_e$  y se verificó la proximidad de éstos con los datos experimentales, para identificar cuáles de los modelos matemáticos se ajustan mejor a los datos obtenidos en las pruebas de adsorción.

**IV.2.4.3.2. Simulación con modelos matemáticos de tres parámetros.**

De igual manera que en la simulación de los modelos de dos parámetros, se realizaron las respectivas linealizaciones de los modelos de tres parámetros (Sips y Redlich-Peterson), sin embargo, el tercer parámetro adicional en el modelo de Sips corresponde al valor máximo de la cantidad adsorbida por la primera capa en la adsorción, este valor ( $q_{max}$ ) es hallado según la ecuación de Langmuir, puesto que es uno de sus parámetros funcionales.

En el caso de la ecuación de Redlich-Peterson, el tercer parámetro es un valor de ajuste que fue hallado de manera iterativa, logrando que el  $R^2$  de la línea de tendencia de los puntos graficados mediante las linealizaciones, fuese máximo. Posteriormente

se realizó el mismo procedimiento que el explicado anteriormente para hallar los parámetros restantes y los valores de  $q_e$  que determinaran las curvas de equilibrio.

#### **IV.2.5.4. Obtención de la cinética de adsorción**

Se realizaron pruebas de adsorción en diferentes intervalos de tiempo con las ligninas modificadas; con la finalidad de encontrar el tiempo necesario para la adsorción de los metales, ya que, en trabajos anteriores (González (2005), Núñez (2006)) se había realizado dicho experimento pero usando lignina sin modificar.

Con los datos de concentración y tiempo, se realizó una gráfica en la cual tomando diversas pendientes a lo largo de la curva, se obtuvieron valores de velocidad; estos datos fueron necesarios junto con los valores de concentración para realizar lo que se denomina el método diferencial en la cinética de reacción, con el objetivo de encontrar un valor semilla del orden de reacción, para posteriormente ser utilizado en el método integral y así obtener el valor de la constante cinética y el orden de la reacción.

## CAPÍTULO V

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

A Continuación se presentan los resultados de las experiencias realizadas en éste trabajo.

#### V.1. OBTENCIÓN DEL MATERIAL ADSORBENTE.

Mediante acidificación de licor negro Kraft, se obtuvieron dos materiales adsorbentes, empleando las mejores condiciones de operación, establecidas previamente.

##### V.1.1. Selección de las condiciones de precipitación.

Se obtuvieron dos materiales según condiciones ideales establecidas en trabajos anteriores. Las cantidades del sólido obtenidas en cada caso varían de acuerdo al pH final de la mezcla de licor negro con ácido.

*Tabla 5. Condiciones de precipitación para los adsorbentes*

Material	pH final	Concentración del H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (M)
LIN	4,00	1
LIIV	2,00	0,1

En el caso del licor acidificado a pH=2,00 con ácido sulfúrico la cantidad es sensiblemente mayor, debido a que las condiciones finales son más ácidas si se les compara con el caso del mismo licor acidificado hasta pH=4,00. Por esta razón Hernández (2007) y González (2008) definieron el parámetro de rendimiento para las ligninas precipitadas a partir de licor negro kraft, definida a partir de:

$$\% \text{ Rendimiento lignina} = \frac{\text{Masa de lignina producida (mg)}}{\text{Volumen de licor negro (mL)}} \times 100$$

*Ec. 13. Porcentaje de rendimiento, definido en trabajos anteriores, Hernández (2007) y González (2008)*

En la figura 8 se muestra el rendimiento de las ligninas de este trabajo y el de Hernández (2007) y González (2008). Se puede notar que existen coincidencias con

los resultados anteriores para el material que tiene mayor capacidad adsorbtiva de níquel, llamado LIN. Cabe destacar que González (2008) empleó un escalamiento en las cantidades de licor negro para obtener la lignina que necesitó en un único proceso de precipitación, mientras que Hernández (2007), empleó alícuotas de licor negro que fue acidificando hasta obtener la cantidad lignina requerida, tal y como se hizo en este trabajo.

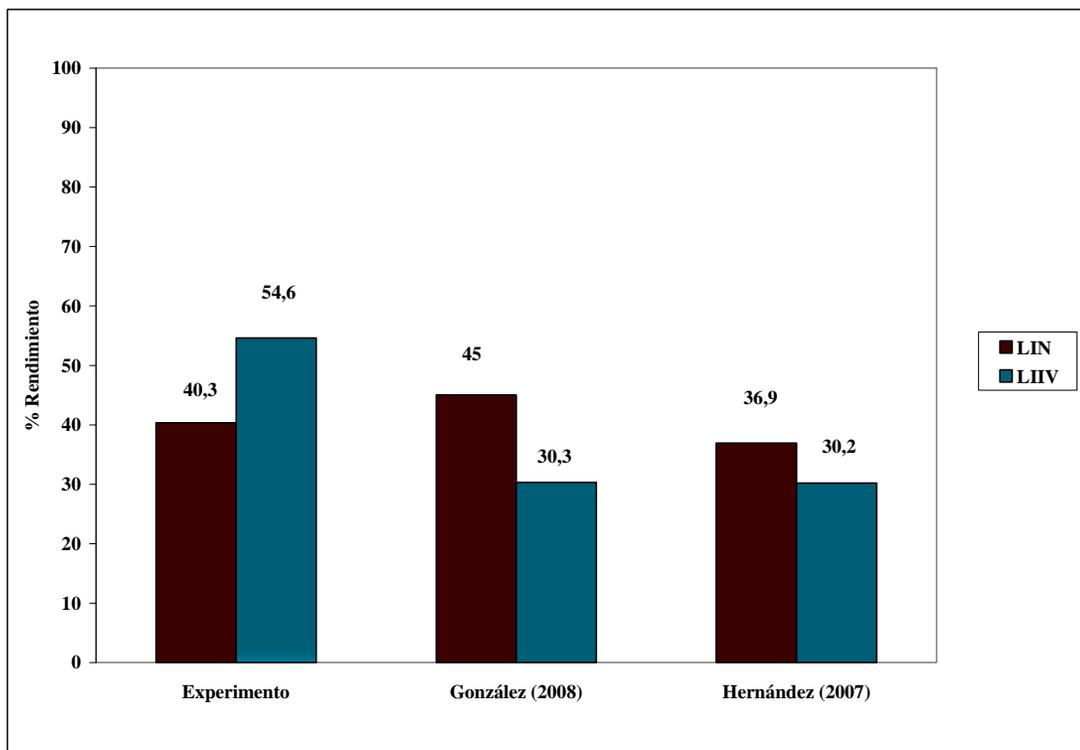


Fig. 6. Porcentajes de rendimiento de ligninas precipitadas a partir de licor negro Kraft

Se considera que las múltiples filtraciones que se realizaron contribuyeron a obtener un rendimiento menor al de González, pues la lignina que tiene mayor capacidad adsorbtiva de níquel esta formada por granos pequeños, si se compara con la de mayor capacidad adsorbtiva de vanadio, por lo que suele ser arrastrada al filtrado.

Si se contrastan los rendimientos del material que posee una mayor capacidad adsorbtiva de vanadio, llamada LIIV, se nota un incremento en el rendimiento obtenido en este trabajo, este hecho se puede explicar si se consideran las mejoras en el procedimiento de secado realizado en esta experiencia, pues se empleó una estufa a 60 °C y se tuvo especial cuidado en formar películas uniformes de la pasta húmeda,

sobre cápsulas de petri. Este procedimiento redujo al mínimo las pérdidas de material. Hernández (2007) y González (2008) emplearon lámparas de secado en las cuales el material de los bordes se carbonizaba con facilidad.

## **V.2. EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD ADSORTIVA.**

En esta sección se presentarán y discutirán los resultados obtenidos al poner en contacto cada material con las soluciones metálicas.

### **V.2.1. Evaluación de la capacidad adsortiva de ligninas sin modificar.**

En forma general puede observarse una mayor capacidad adsortiva de las ligninas para el níquel. Se obtuvieron porcentajes de adsorción para níquel y vanadio de 56% y 48,2%, valores semejantes a los obtenidos por González (2008) y Núñez (2006), tal y como se muestra en la figura 7, bajo las mismas condiciones establecidas anteriormente como las mejores para adsorber los metales. Las diferencias entre los resultados de Núñez (2006), para la adsorción de vanadio se deben a la influencia del pH en la adsorción y a la pureza y composición de la lignina aislada que a su vez depende entonces: del método de aislamiento (sea químico, mecánico, bioquímico etc.). Esto conduce a plantear la posibilidad de modificar el material obtenido para poder observar un posible incremento de éstos porcentajes de adsorción.

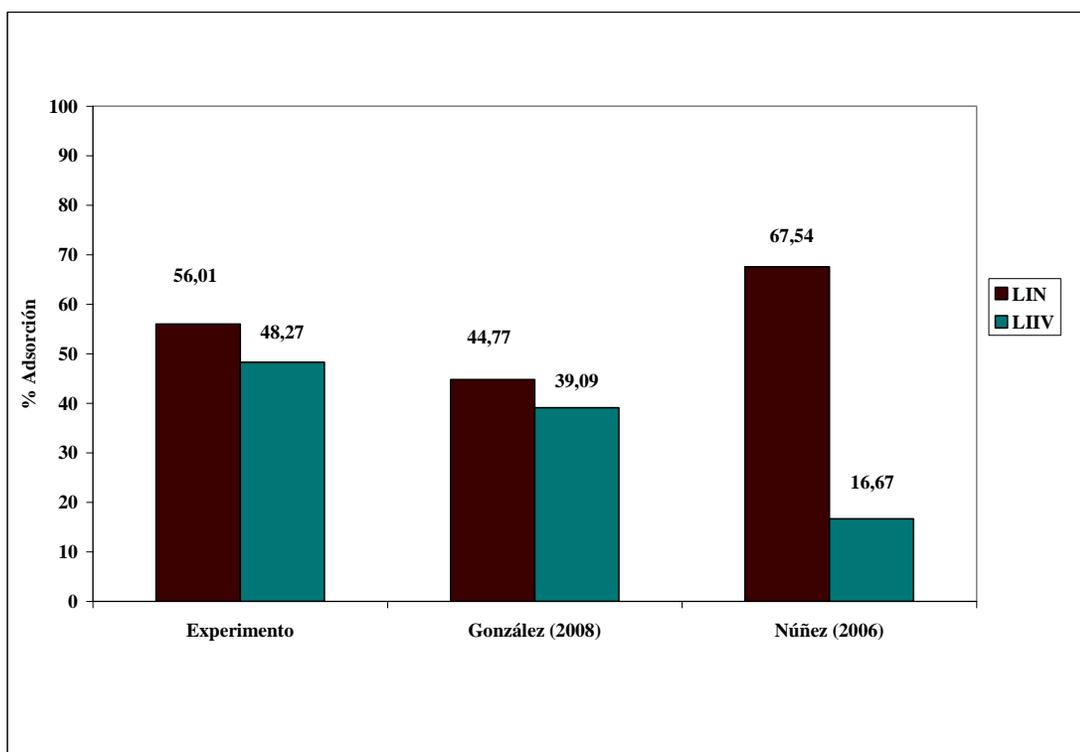


Fig. 7 Gráfico comparativo de la capacidad adsorptiva de ligninas precipitadas a partir de licor negro Kraft

La adsorción en el contexto de este trabajo esta referida al enlace de una especie iónica a los sitios libres que no están ocupados previamente por otro ión. Si los sitios de adsorción están inicialmente ocupados por otros iones y éstos son desplazados por un nuevo ión significaría que está ocurriendo un proceso de intercambio iónico (Núñez, 2006).

Sin embargo, Suárez (2007) plantea la existencia de interacciones entre las moléculas de oxígeno del adsorbente y el níquel, según el mecanismo propuesto en la figura 8. En el cual se contempla la posibilidad de formación de quelatos debido a la coordinación de los grupos metoxi con el metal.

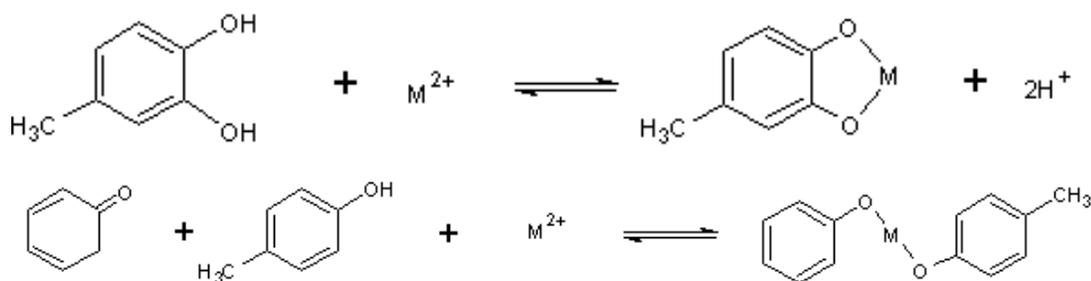


Fig. 8. Mecanismo de adsorción propuesto para el ión níquel (Suárez, 2007)

Aunque los sistemas heterogéneos que involucran a la lignina exhiben propiedades de intercambio iónico, al tratar datos experimentales de experiencias de intercambio iónico con la ecuación de Lagmuir, éstos no se ajustan al modelo matemático. (Kunin, 1985).

Por otra parte, los procesos de intercambio iónico son de carácter reversible y la constante de equilibrio del proceso, depende de la temperatura. A continuación se muestra el comportamiento de la capacidad adsortiva del níquel con respecto a la temperatura, como se observa la cantidad adsorbida no depende en forma significativa de esta variable. Entonces es posible pensar que la adsorción es vía formación de quelatos.

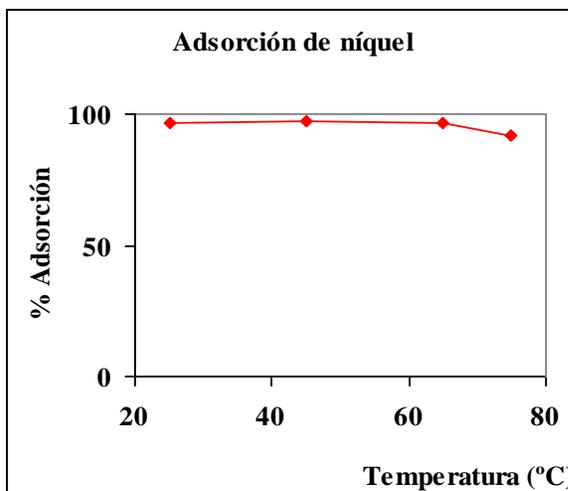


Fig. 9. Variación del porcentaje de adsorción en función de la temperatura para ligninas con mayor capacidad adsortiva de níquel

No existe base teórica o practica realizada anteriormente que pueda explicar la dualidad entre la formación de quelatos y el intercambio iónico, para una molécula

compleja. (Kunin, 1985). Por lo tanto, estudiar el equilibrio de adsorción se hace necesario para poder suponer un mecanismo de adsorción de un metal pesado.

Para el caso del vanadio debido a su alto estado de oxidación puede, dependiendo del pH, comportarse como catión o anión, (Hernández, 2007). De modo que determinar su especiación en cada caso es complicado, dadas las condiciones de pH en el proceso de adsorción según la figura 10:

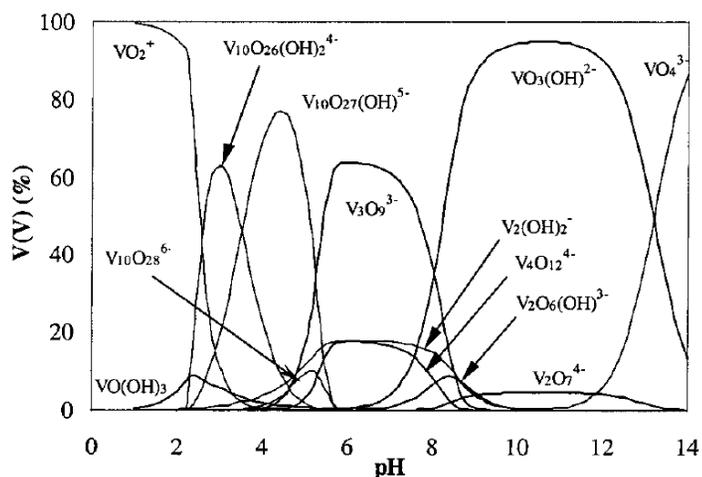


Fig.10 Distribución V(V) como función del pH de las diferentes especies. (Guzmán, 2002)

De esta manera las reacciones que ocurren a partir de pH 5 reducen la cantidad de especies libres de vanadio para su adsorción o bien producir especies que son menos propensas a ser adsorbidas por la lignina. Por otro lado, el comportamiento químico establecido para el vanadio determina que a pH alrededor de 3, la especie predominante en solución es  $\text{VO}_2^+$ , especie catiónica que es atraída por los sitios de adsorción cargados negativamente en la lignina.

El pH final después de la adsorción para la lignina sin modificar fue de 5,5. Considerado este por González (2005) como el pH óptimo para adsorber vanadio. González (2008) plantea un mecanismo de adsorción para el ión vanadato pues éste es capaz de formar complejos con ácidos mono y di-carboxílicos según como se muestra en la figura 11:

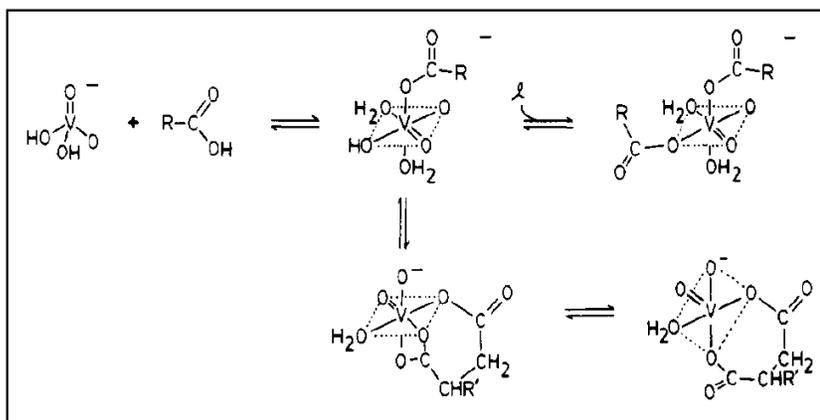


Fig. 11. Mecanismo de formación del complejo vanadato con ácidos mono y di-carboxílicos. (Tracey et al 1990)

### V.2.2. Ligninas Oxidadas

Para analizar la capacidad adsortiva de las ligninas oxidadas se realizarán dos comparaciones. En la primera, como se muestra en la figura 12, se contrastan las ligninas sin modificar con mayor capacidad adsortiva de níquel (LIN) y con mayor capacidad adsortiva de vanadio (LIIV), con sus correspondientes las ligninas tratadas con  $\text{KMnO}_4$  (LON, LOV).

La segunda comparación se realizó con el único antecedente que se tiene, Rivas (2007), quien estableció condiciones de modificación para ligninas con mayor poder adsortivo de níquel (LORN) y vanadio (LORV) pero empleando lignina comercial (Indulin AT).

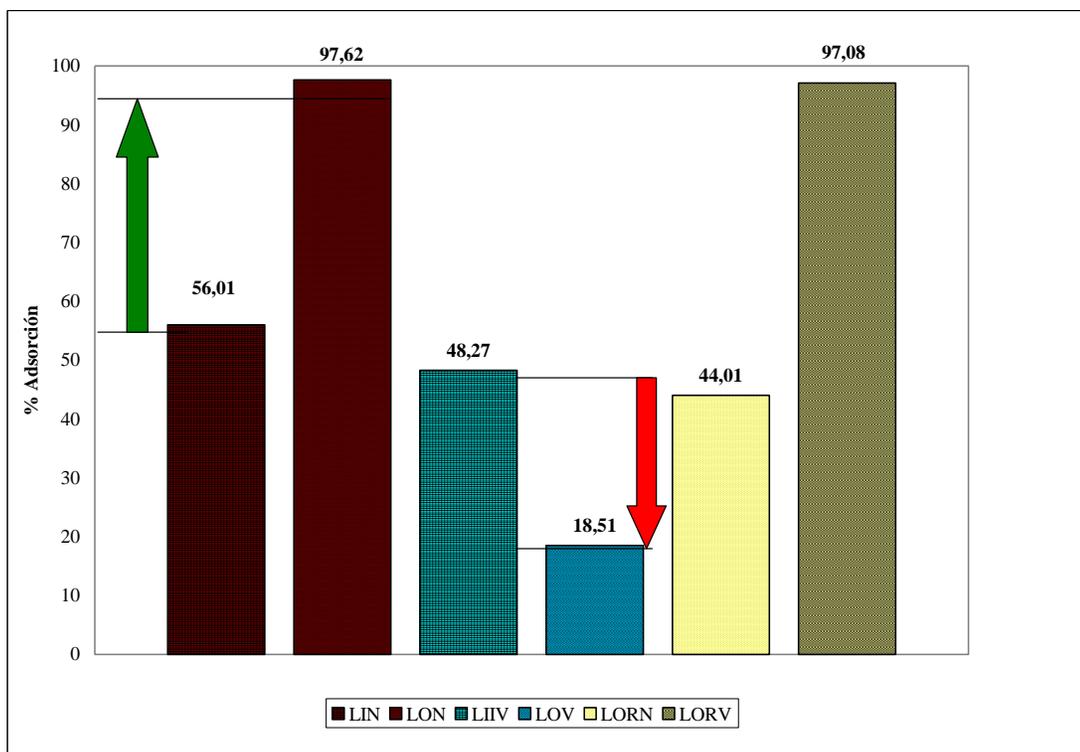


Fig. 12. Porcentajes de adsorción de ligninas modificadas con  $KMnO_4$

El aumento significativo de la cantidad adsorbida de níquel que se observa entre la lignina sin modificar (LIN) y la tratada con el oxidante (LON), ocurre debido a que cuando el pH está entre 6 y 7 tanto los grupos carboxílicos como los hidroxilos fenólicos están desprotonados o parcialmente desprotonados por lo cual se adsorbe más Ni para estas ligninas. (Núñez, 2006)

En este trabajo el pH después de la adsorción de los metales varía entre 6-7, debido a que la lignina empleada procede de un pulpeo Kraft y tiene un alto contenido de cenizas, entre 20 y 30 %, por lo que éstas aumentan el pH inicial de las soluciones de los metales en forma significativa. En cambio este hecho no ocurre con el material empleado por Rivas (2007) pues la lignina que ella empleó es de origen comercial, cuyo contenido de cenizas es entre 0 y 2%.

Si ahora se compara la capacidad adsorptiva de níquel de la lignina precipitada en este trabajo y que ha sido tratada con  $\text{KMnO}_4$  (LON) con la lignina de Rivas (2007) (LONR) se puede decir que la lignina de esta última tuvo un pH de 6 por lo que el porcentaje de adsorción es menor al obtenido en este trabajo.

En cuanto al vanadio, González (2008) sostiene que a medida que se incrementa la cantidad de grupos ácido carboxílico ocurre un aumento en la capacidad adsorptiva del ión, basándose en el mecanismo de adsorción anteriormente planteado.

Esto es válido para los resultados de Rivas (2007), pero deja de tener vigencia cuando se trata de la lignina tratada con  $\text{KMnO}_4$  de éste trabajo (LOV), pues al haber cambios significativos en el pH, podría suceder que las especies iónicas de vanadio tales como  $\text{V}_3\text{O}_9^{-3}$ ,  $\text{V}_4\text{O}_{12}^{-4}$ ,  $\text{VO}_3(\text{OH})_2^-$ ,  $\text{VO}_2(\text{OH})_2^-$  presentes en solución son menos propensas a ser adsorbidas por el material. (Núñez, 2006). La variación del pH entonces se ve traducida en una disminución importante del porcentaje de adsorción del vanadio con la lignina oxidada.

### V.2.3. Ligninas tratadas con ácido sulfúrico

El material obtenido por precipitación fue tratado con ácido sulfúrico, por primera vez en este trabajo. Por lo que se siguieron las instrucciones de una patente, Dilling (1991) quien estableció un procedimiento que se aplica a ligninas comerciales (Indulin AT e Indulin C). Se compararon entonces las capacidades adsorptivas del material sin modificar y luego de ser tratado con el ácido.

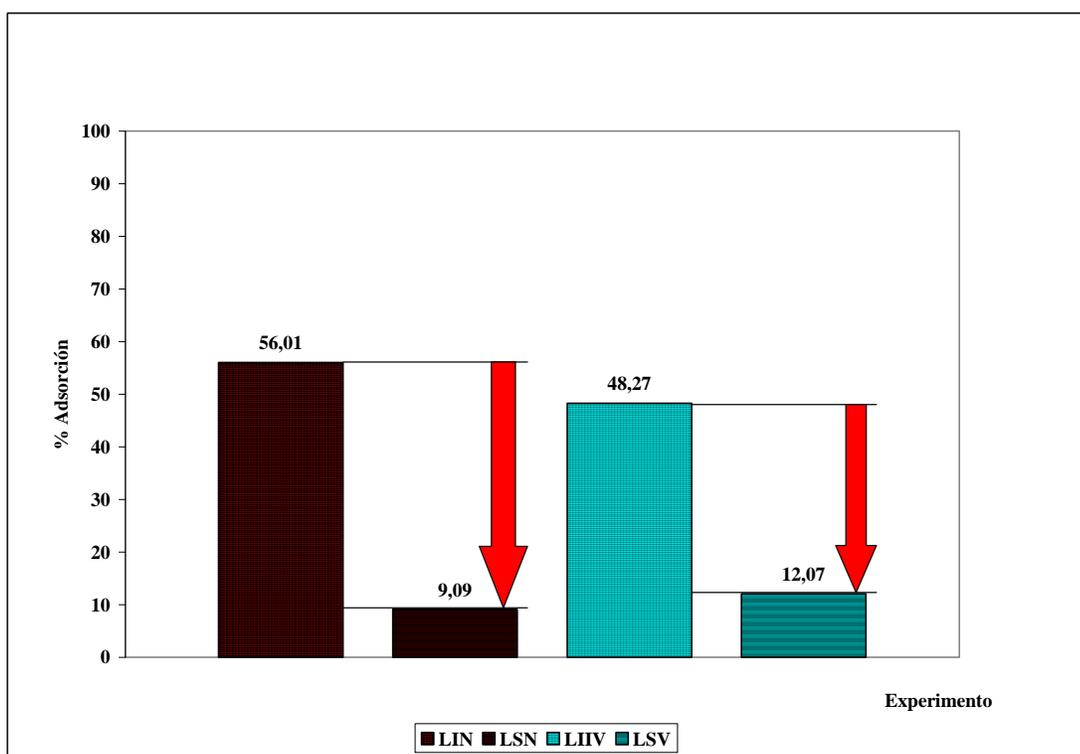


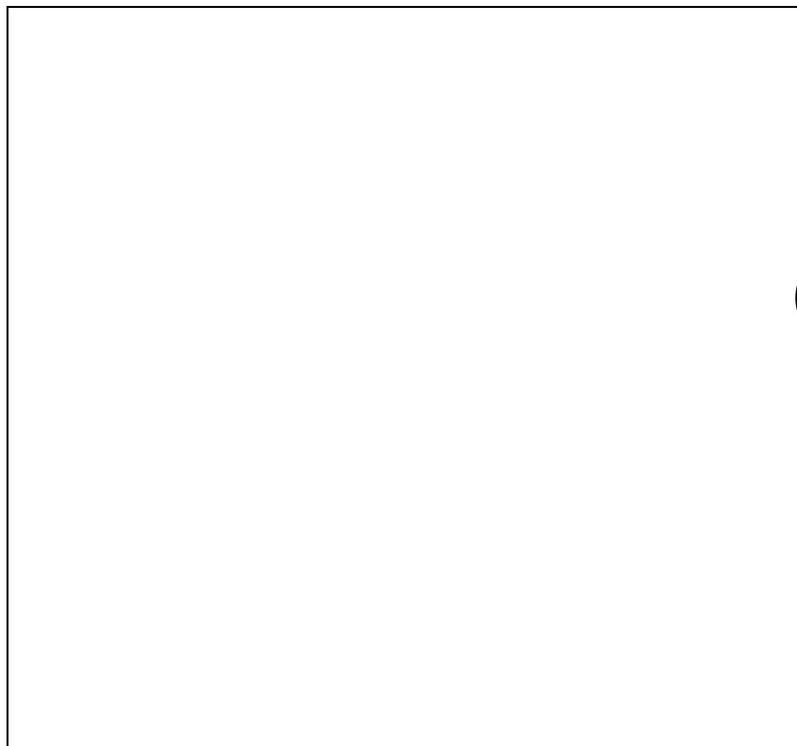
Fig. 13. Gráfico comparativo del porcentaje de adsorción entre ligninas sin modificar y tratadas con  $H_2SO_4$

Como puede observarse la modificación del material parece disminuir la capacidad adsorptiva de ambos metales, por otra parte se observó una disminución drástica del pH final de las soluciones, cada una de las cuales bajó hasta pH=1.

Una explicación para lo antes mostrado se tiene si se estudia la naturaleza de la sustitución que se lleva a cabo en la lignina. Xinpíng et al (2006) proponen que cuando se trata una lignina proveniente del pulpeo Kraft la sustitución ocurre en el carbono  $\alpha$  y no donde se encuentra el grupo hidroxilo.

El grupo  $\text{SO}_3^-$  que se supone debe ser un nuevo sitio activo para la adsorción de metales, presenta características, de lo que llama Wade (1993), un buen grupo saliente de sustituciones nucleofílicas. Estos son grupos que deben ser estables cuando se quedan con el par enlazante de electrones. En general, los buenos grupos salientes son las bases conjugadas de ácidos fuertes. (Wade, 1993)

Otro aspecto que considera Wade es el efecto del solvente, es decir en solventes polares los grupos salientes suelen ser estabilizados por el medio, como es el caso que se estudia, pues se trata de soluciones acuosas. Todo esto conduce a la hipótesis de que al entrar en contacto el material con la solución metálica ocurre la siguiente reacción de sustitución nucleofílica.



*Fig.14 Sustitución nucleofílica del grupo  $\text{SO}_3^-$*

Esto último explicaría el cambio en el pH desde 4 hasta 1 y el poco poder adsorptivo de la lignina, pues a tan bajos valores de pH todos los centros activos, están protonados.

### V.3. CARACTERIZACIÓN

#### V.3.1. Determinación de los grupos ácido carboxílico.

Los grupos ácidos carboxílicos están presentes en concentraciones extremadamente pequeñas en las ligninas nativas, y en concentraciones significativas en ligninas sometidas a tratamientos biológicos o químicos por la ruptura de los anillos aromáticos de la lignina que lleva a un aumento de las entidades que poseen los ácidos carboxílicos, (González, 2008). De esta manera la cuantificación de dichos grupos proporciona información acerca del grado de su degradación y modificación. Aporta adicionalmente información acerca de su solubilidad. (Hernández, 2007)

A continuación en la figura 15 se muestran los resultados obtenidos para el contenido de ácidos carboxílicos en ligninas sin modificar y oxidadas.

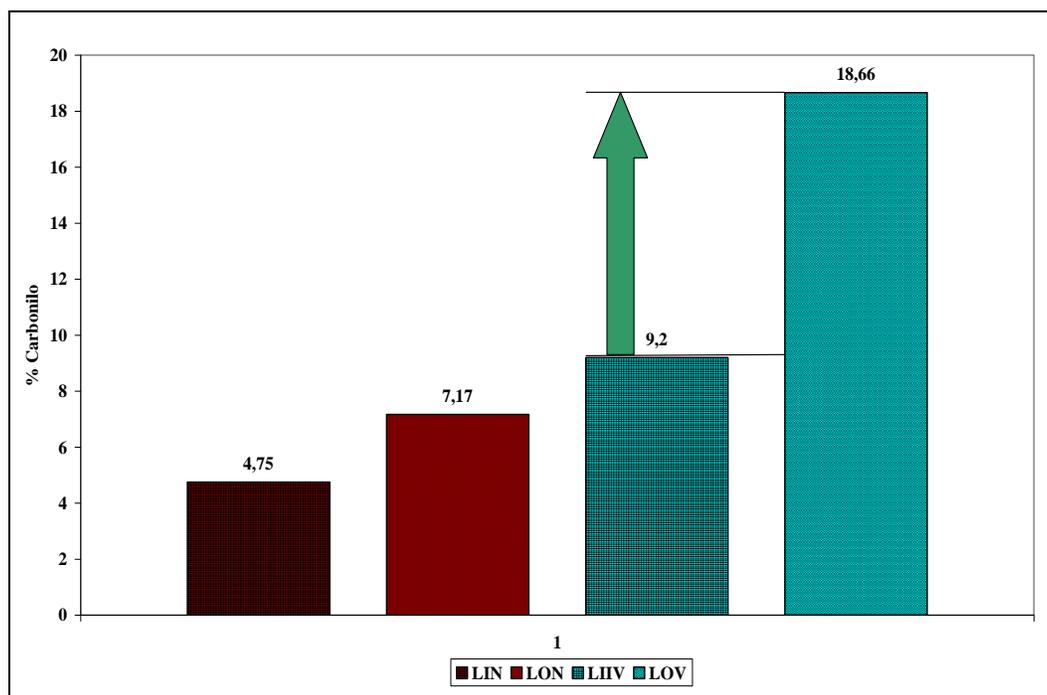


Fig. 15. Porcentaje de grupos ácido carboxílico presentes en las ligninas sin modificar y tratadas con  $KMnO_4$

A medida que disminuye el pH de precipitación, aumenta la cantidad de grupos ácido carboxílico en la estructura de las ligninas. Así pues LIN, el material que se obtuvo por acidificación del licor negro Kraft, hasta pH=4 posee un 4,75% de grupos ácido

carboxílico, y LIIV que proviene de la acidificación del licor negro hasta pH=2 posee un mayor contenido de éstos grupos funcionales con un 9,2 %.

Esto explicaría las capacidades adsortivas para las ligninas sin modificar que se obtuvieron en éste trabajo, debido a que un incremento de grupos ácido carboxílico en la estructura del adsorbente LIIV confiere a éste material mayores sitios activos para adsorber vanadio, según el mecanismo propuesto anteriormente, en el cual la especie presente en solución forma compuestos de coordinación con ácidos mono y di carboxílicos.

Al comparar el contenido de grupos ácidos carboxílicos de las ligninas sin modificar y los materiales sometidos a tratamiento con permanganato de potasio. Se observa un aumento de los grupos ácidos carboxílico en estos últimos. Por lo que podría estar ocurriendo la oxidación de los grupos hidroxilo en el material de partida. Este hecho conduce a esperar mayor capacidad adsortiva de vanadio para el material LOV, pero la especie que se encuentra, en mayor proporción, en las soluciones metálicas es otra, pues la presencia del ión vanadio depende estrechamente del pH.

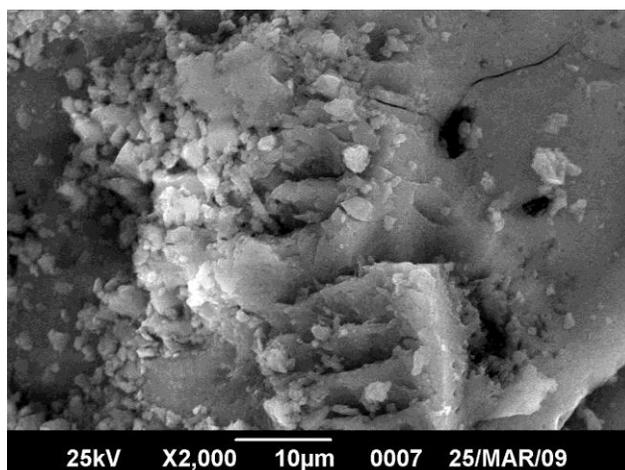
La capacidad adsortiva del ión níquel se incrementa, pues existen en el material LON más sitios activos, es decir grupos ácido carboxílico desprotonados.

### **V.3.2. Ensayos de superficie**

#### **V.3.2.1. Microscopia Electrónica**

Adicionalmente para sustentar estos resultados se realizó un análisis por microscopia electrónica con la intención, en este caso, de observar la posible presencia de poros en los materiales, y la presencia de los metales depositados en la superficie de los diferentes materiales.

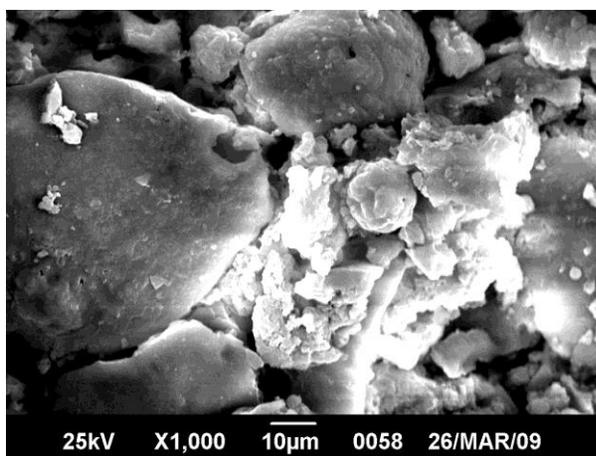
La primera fotografía corresponde a la lignina con mayor capacidad adsortiva de níquel.



*Fig. 16. Superficie del adsorbente con mayor capacidad adsortiva de níquel*

Como se puede apreciar en la figura, el material está aglomerado y la superficie es casi lisa con poca porosidad.

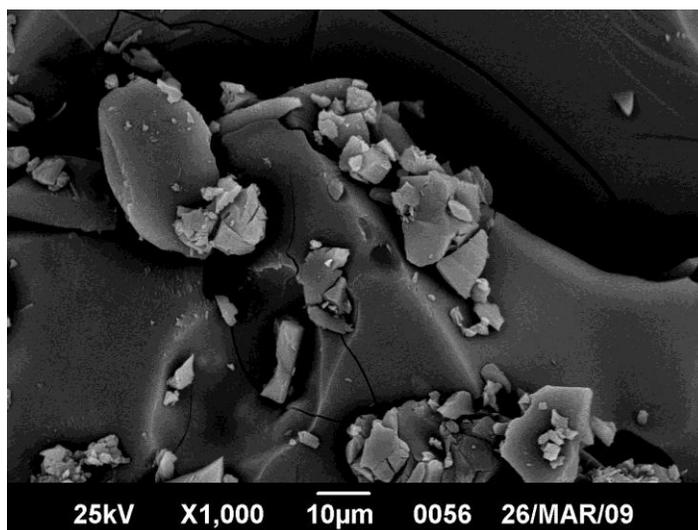
La siguiente imagen es de la lignina con mayor capacidad adsortiva de níquel después de ponerse en contacto con la solución metálica.



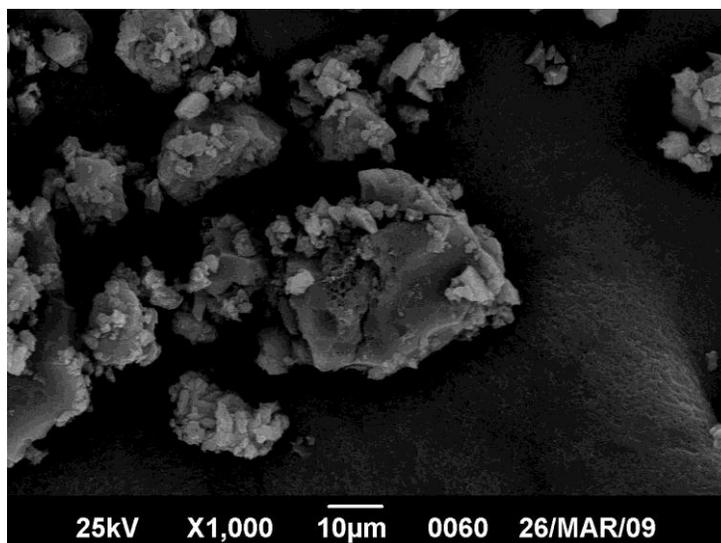
*Fig. 17. Superficie del material que tiene mayor capacidad adsortiva de níquel, luego de someterse a la prueba de adsorción*

Las partes más claras se deben a la presencia de níquel en la superficie del adsorbente. El contraste en las imágenes que se forman mediante la detección de electrones retrodispersados está basado en el número atómico, resolviendo de este modo las variaciones de composición a nivel microscópico a la vez que se proporciona información topográfica.

Por último se muestran las imágenes de los materiales con mayor capacidad adsortiva de níquel que fueron sometidos a modificación con permanganato y ácido sulfúrico respectivamente.



*Fig. 18 Superficie de una lignina oxidada con  $KMnO_4$ .*



*Fig. 19 Superficie de una lignina tratada con  $H_2SO_4$ .*

#### **V.3.4. Análisis espectroscópico por Infrarrojo**

En la sección de caracterización, es el análisis espectroscópico lo que aporta mayor información. Los grupos funcionales presentes son aportados por la espectroscopia infrarroja, que a pesar de no ser cuantitativa permite una aproximación cualitativa.

### V.3.4.1 Ligninas precipitadas sin modificaciones

En esta sección se realizará una comparación de las ligninas precipitadas y se compararán con las obtenidas por González (2008). En la siguiente tabla se muestran las asignaciones para las señales en común.

*Tabla 6. Asignaciones para las señales de los espectros IR de ligninas Kraft (González, 2008)*

<b>Señal (cm<sup>-1</sup>) Aproximada</b>	<b>Grupo Funcional</b>
3400	Elongaciones -OH
2930	Elongaciones -CH y Grupos metoxi -OCH <sub>3</sub>
1600	Vibraciones del esqueleto Aromático
1512	Vibraciones del esqueleto aromático Guayacilo
1460	Alargamiento C-H
1426	Vibraciones del esqueleto Aromático
1390	Elongaciones C-H alifático
1335	Anillo siringilo
1245	Anillo Guayacilo y Estiramiento C-O
1215	Enlaces C-O en estructuras Guayacil
1120	Enlaces C-O-C tipo éter
1050	Deformaciones C-H en el plano de anillos aromáticos
850	Vibraciones C-H fuera del plano de anillos aromáticos
620	Vibraciones de enlaces C-S

Las estructuras llamadas siringilo y guayacilo son los radicales de los alcoholes coniferílico y sinapílico, conocidos como monómeros de la lignina.

Se compararon los adsorbentes, el de mayor capacidad adsorptiva de níquel (LIN) con el de mayor capacidad adsorptiva de vanadio (LIIV). Como se muestra en la figura 20.

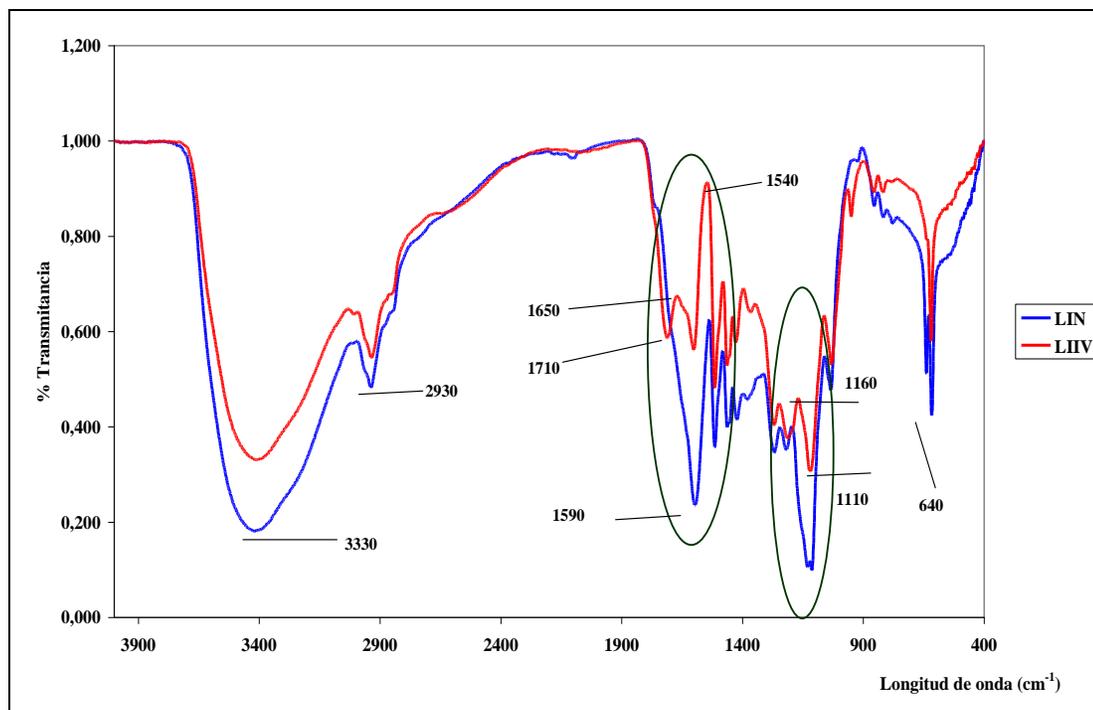


Fig. 20. Espectros IR de los adsorbentes sin modificar.

La diferencia más notable entre los dos materiales puede verse en el rango de 1710 y 1540  $\text{cm}^{-1}$  en el cual, se observa que el material utilizado para adsorber vanadio (LIIV) es la única que presenta 2 bandas marcadas, como se resalta en la figura. Estos valores corresponden a los grupos ácido carboxílico (C=O) no conjugados con cetonas y ésteres, y por otro lado corresponde también a la conjugación con aldehídos y ácidos carboxílicos sustituidos en posición para. (Suárez, 2008)

Otra diferencia marcada es alrededor de 1130  $\text{cm}^{-1}$ , en donde se presenta en el material para adsorber vanadio dos picos suficientemente separados, por otra parte la señal a 1160  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la deformación en el plano de enlaces C-H típico de unidades guayacilo y 1110  $\text{cm}^{-1}$  típico de unidades siringilo, así como de alcoholes

secundarios y grupos ácido carboxílico. Esto es debido a la degradación del material que se precipitó hasta pH=2. (González, 2008)

### V.3.4.2. Ligninas Oxidadas

Para identificar las estructuras más importantes presentes en estos materiales modificados, se compararon con el espectro del compuesto del cual provienen, es decir, en la figura 21 se compararon el material con mayor capacidad adsorptiva de níquel (LIN), con el que se obtuvo al tratar éste último con permanganato de potasio (LON).

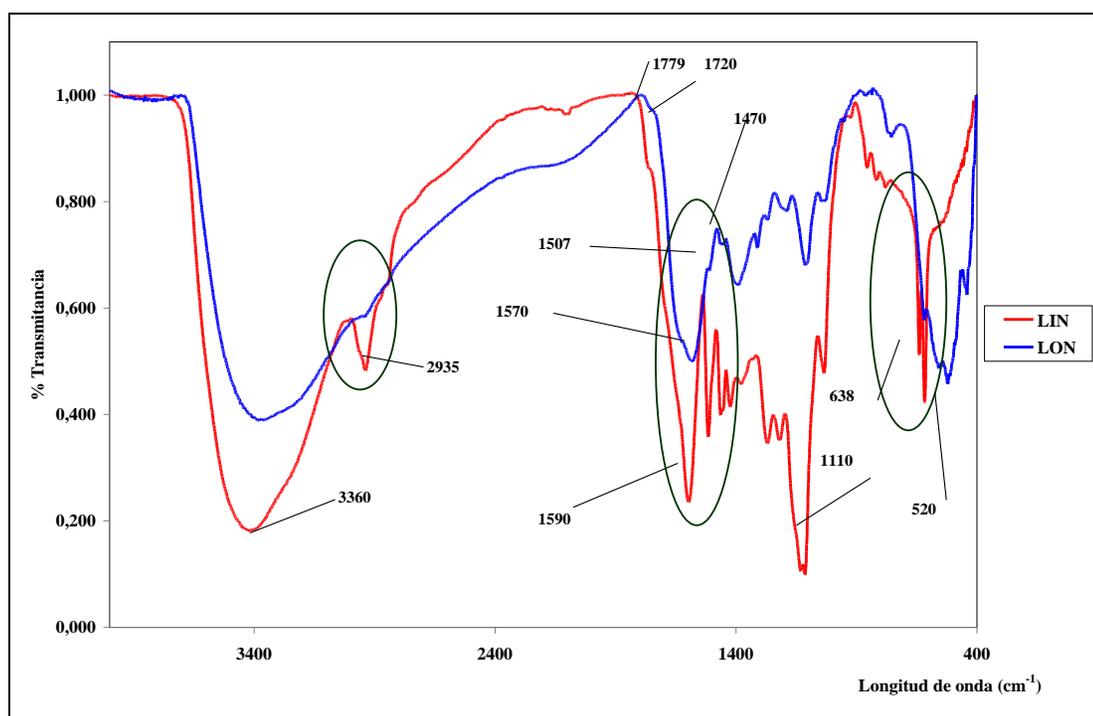


Fig. 21. Espectros IR de los adsorbentes sin modificar y oxidado con mayor capacidad adsorptiva de níquel.

La atenuación de la señal a  $2935\text{ cm}^{-1}$  es uno de los cambios más significativos entre estos dos materiales. En esta zona estaban ubicadas las estructuras del tipo metoxi. Alrededor de los  $1780\text{ cm}^{-1}$  aparecen dos señales que antes no se encontraban y pueden corresponder a las estructuras del tipo guayacil propanona, según asignaciones de Ahvazi (1997). Alrededor de los  $1600\text{ cm}^{-1}$  aparecen dos señales a  $1570\text{ cm}^{-1}$  y  $1470\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a estructuras tipo carboxi-vainillina, estas

estructuras son propias de la oxidación de la lignina. Finalmente en el extremo del espectro se observa un pico ancho a los  $520\text{ cm}^{-1}$  que puede corresponder a los enlaces metal-oxígeno, este hecho se deriva de la presencia en la estructura del material de óxidos de manganeso provenientes del tratamiento oxidativo.

Al comparar los espectros del material con mayor capacidad adsortiva de vanadio (LIIV) y su correspondiente tratado con permanganato de potasio (LOV), en la figura 22, se observa la atenuación de la señal a  $2939\text{ cm}^{-1}$ , asignada a las estructuras tipo metoxi.

A partir de los  $1800\text{ cm}^{-1}$  y hasta los  $1515\text{ cm}^{-1}$  se nota la desaparición de las señales correspondientes a los grupos del tipo ácido carboxílico, formándose un solo pico a  $1580\text{ cm}^{-1}$ . Por último se aprecia una señal a  $510\text{ cm}^{-1}$  de gran intensidad característico de los enlaces metal-oxígeno, solapando la señal a  $620\text{ cm}^{-1}$  que está asignada a los compuestos del tipo C-S. (Suárez, 2007)

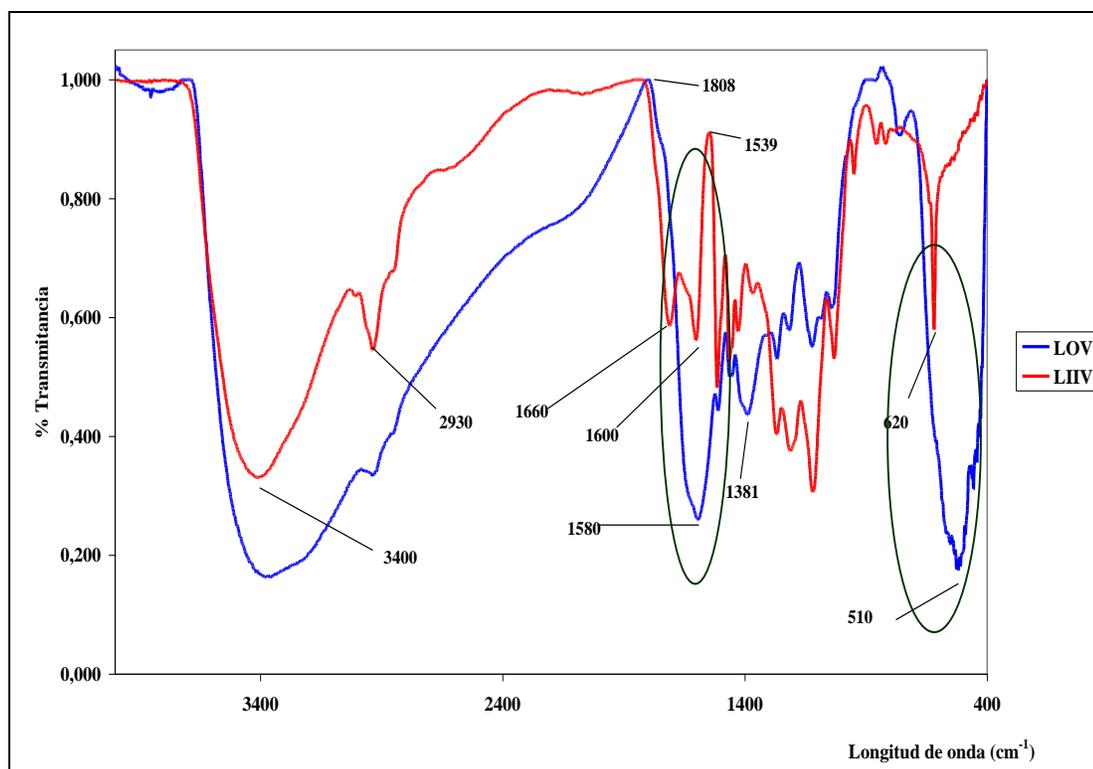


Fig. 22. Espectros IR de los adsorbentes sin modificar y oxidado con mayor capacidad adsortiva de vanadio

#### V.3.4.3. Ligninas Tratadas con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

De la misma manera en que se procedió en la sección anterior y como una forma de observar cambios en las estructuras de los materiales modificados se comparan a continuación los espectros de los materiales obtenidos por precipitación y sus correspondientes tratados con ácido sulfúrico.

La figura 23 muestra el material con mayor capacidad adsorptiva de níquel (LIN) y su correspondiente (LSN). A los 1700 cm<sup>-1</sup> y 1600 cm<sup>-1</sup> aparecen dos señales correspondientes a estructuras que contiene grupos ácido carboxílico, que en la señal del material sin modificar no aparecen, puede que solapados por un intenso pico característico de los compuestos aromáticos a 1590 cm<sup>-1</sup>. Se aprecia, además a 1279 cm<sup>-1</sup> una señal característica de las elongaciones C-O y una señal aguda a los 1149 cm<sup>-1</sup> que puede indicar los enlaces C-O de alcoholes secundarios. Estas últimas señales sustituyen al conjunto de señales que aparecen en el material LIN, y que se refieren a los grupos OH de alcoholes secundarios de las estructuras del tipo guayacil. Podrían entonces significar el cambio en la estructura de la molécula, al aparecer nuevos grupos funcionales.

Finalmente a los 884 cm<sup>-1</sup> y los 850 cm<sup>-1</sup>, se aprecian dos señales bien definidas y que corresponden a los enlaces S-O que son característicos de este material, y que se cree son los que se introdujeron en la molécula tras el tratamiento con ácido sulfúrico.

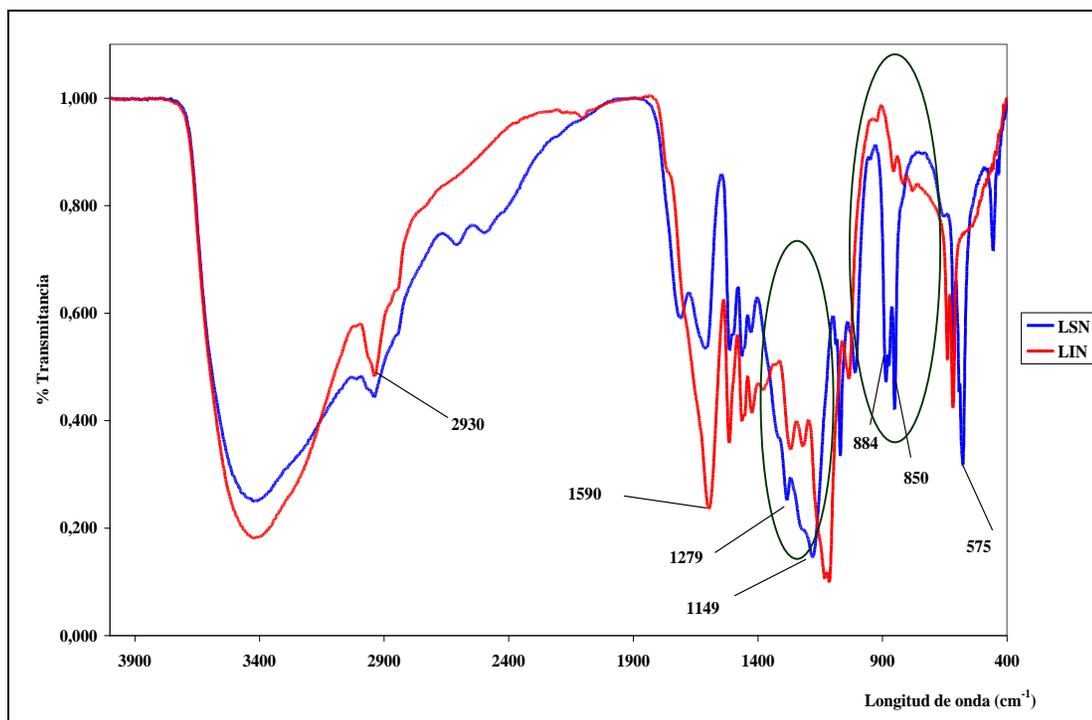


Fig. 23. Espectros IR de los adsorbentes sin modificar y sulfonado con mayor capacidad adsortiva de níquel

#### V.3.4.4. Ligninas antes y después de la adsorción

Para determinar si existen cambios en los espectros de los materiales luego de la adsorción, fueron comparados los adsorbentes obtenidos por acidificación y los modificados. En general se aprecia una disminución en la intensidad de los picos. Esto no significa que las bandas y picos disminuidos presenten este comportamiento por la adsorción. Considerando que las pastillas introducidas en el espectrómetro, contienen una relación de KBr y lignina diferentes entre sí, es de esperarse una atenuación general del espectro.

##### V.3.4.4.1. Ligninas sin modificar

La figura que a continuación se muestra es de los espectros de la lignina con mayor capacidad adsortiva de níquel (LIN) y su correspondiente luego de la adsorción (LINA). Los cambios más significativos se notan en la región de los  $1600\text{ cm}^{-1}$  hasta los  $1200\text{ cm}^{-1}$ , zona donde se encuentran las señales correspondientes a las elongaciones C=O y las deformaciones O-H. Esto demuestra la fuerte interacción del

metal con los grupos oxigenados, ya sean oxidrilos o ácido carboxílico. Además ocurre la desaparición de la señal característica de los enlaces del tipo C-S. (Suárez, 2007)

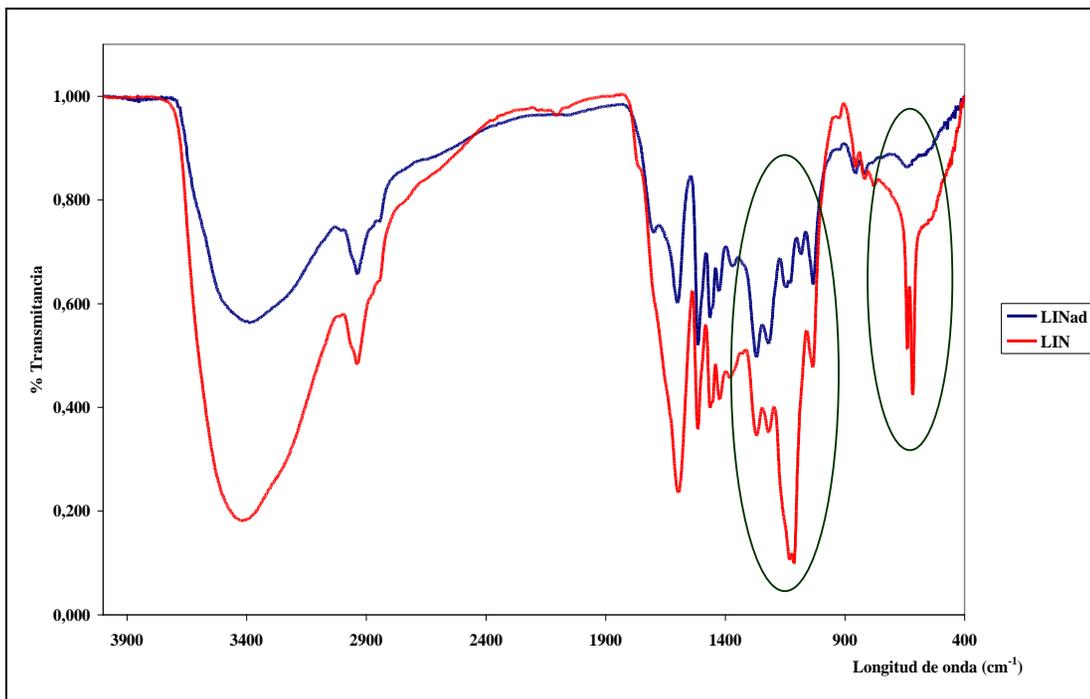


Fig. 24. Espectros IR del adsorbente sin modificar con mayor capacidad adsorptiva de níquel, antes y después del proceso de adsorción.

A diferencia del caso de la adsorción de níquel, cuando se comparan los espectros de adsorción de vanadio (LIIV y LIIVA), se observa que no hay cambios significativos, sólo en la región de los  $1200\text{ cm}^{-1}$ , zona correspondiente C=O y C-O, por lo que se cree que la especie iónica de vanadio ésta interactuando con estos grupos. Al igual que en el caso anterior se aprecia la desaparición del pico a  $620\text{ cm}^{-1}$ .

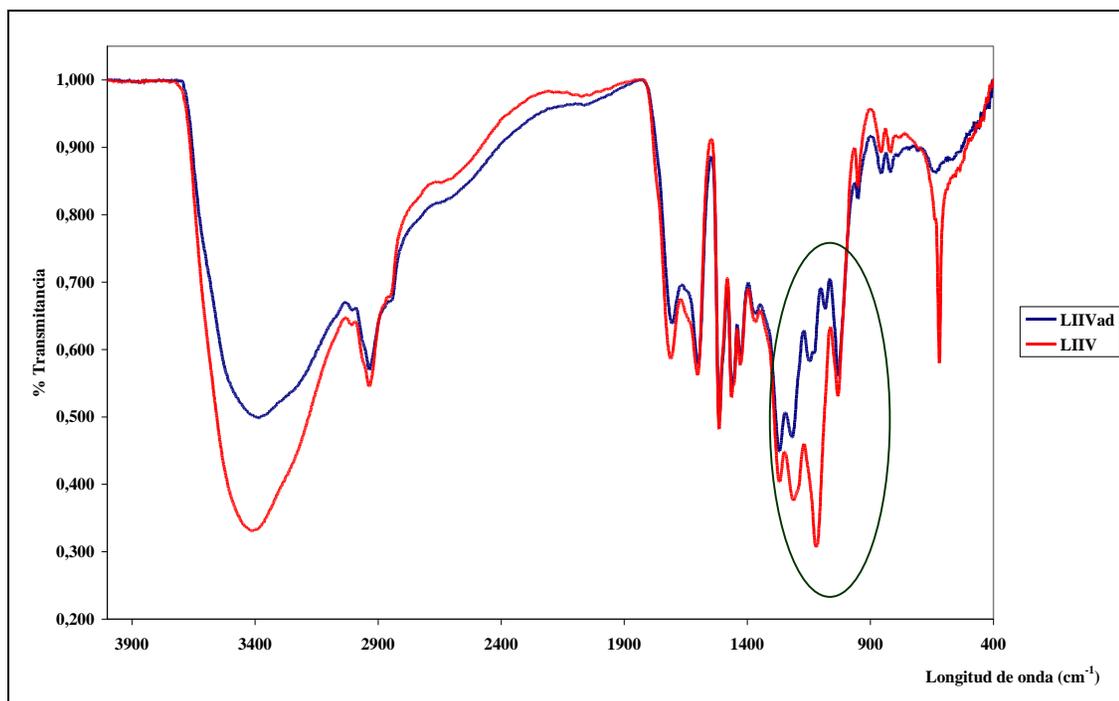


Fig. 25. Espectros IR del adsorbente sin modificar con mayor capacidad adsortiva de vanadio, antes y después del proceso de adsorción.

#### V.3.4.4.2. Ligninas oxidadas

Ahora al comparar, en la figura 26, el material con mayor capacidad adsortiva de níquel que fue sometido a modificación con permanganato de potasio (LON), se tiene que los cambios en el espectro luego de adsorber metal (LONA) se ven reflejados a los  $1200\text{ cm}^{-1}$ . Por lo que se puede decir que el metal interactuó con grupos funcionales del tipo C=O C-O y O-H. Permanece sin cambios el pico de gran intensidad que se encuentra alrededor de los  $500\text{ cm}^{-1}$  y que puede corresponder a los enlaces del tipo metal-oxígeno formados por el manganeso que quedó en el material luego del proceso de modificación.

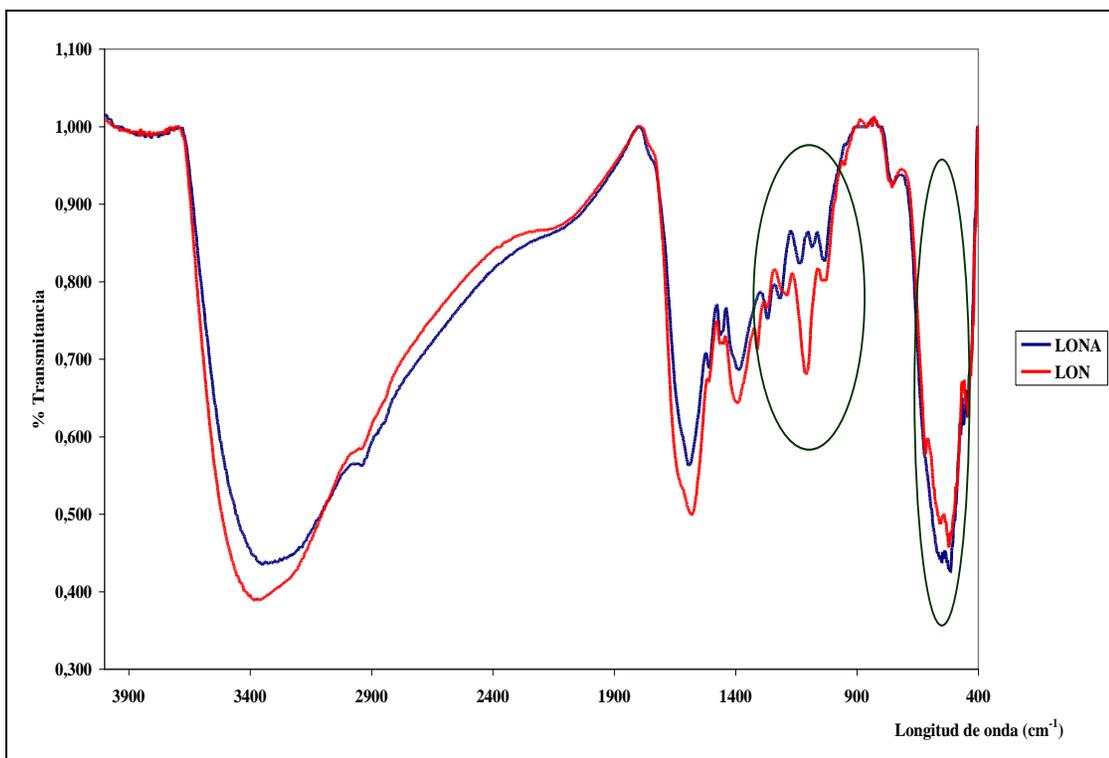


Fig. 26. Espectros IR del adsorbente oxidado con mayor capacidad adsorptiva de níquel, antes y después del proceso de adsorción.

Al observar la figura 27, correspondiente al adsorbente oxidado con mayor capacidad adsorptiva de vanadio (LOV), se percibieron notables diferencias en los espectros antes y después de la adsorción (LOVA) a  $1100\text{ cm}^{-1}$ , los cambios que ocurren son similares a los ocurridos en el espectro del adsorbente oxidado con mayor capacidad adsorptiva de níquel (LON)

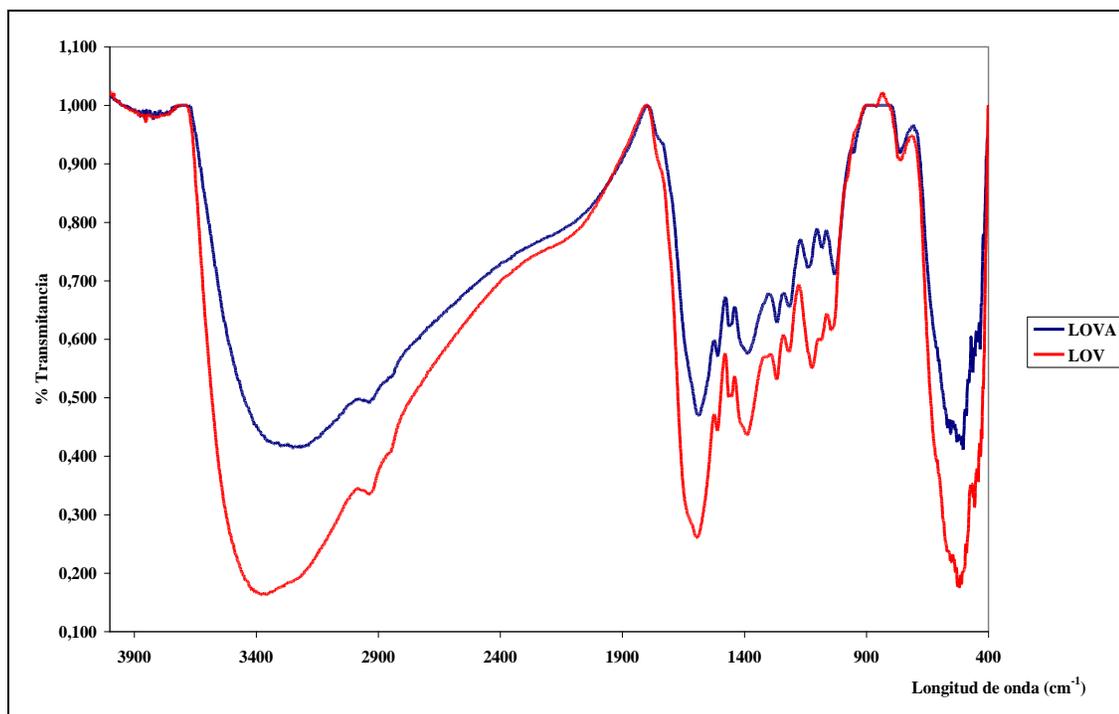


Fig. 27. Espectros IR del adsorbente oxidado con mayor capacidad adsortiva de vanadio, antes y después de la adsorción.

#### V.3.4.4.3. Ligninas Tratadas con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Los cambios más drásticos que pudieron observarse en esta sección de espectroscopia infrarroja, lo reflejaron los espectros de las ligninas modificadas con ácido sulfúrico (LSN y LSV), después de la adsorción de metales (LSNA y LSVA respectivamente). Tras la modificación con ácido sulfúrico de los materiales de partida se formaron dos picos uno a 884 cm<sup>-1</sup> y a los 850 cm<sup>-1</sup>, que se asignaron a los enlaces del grupo SO<sub>3</sub>. Estas dos señales intensas no se encontraron en el espectro de la lignina después de la adsorción, esto refuerza la razón por la cual la capacidad adsortiva de éste material no es buena

Al salir los grupos sulfónicos y formarse el ácido sulfúrico, los centros activos fueron ocupados por protones y la capacidad adsortiva disminuyó considerablemente. Pueden verse en el espectro, aun así, cambios en las señales entre 1400 cm<sup>-1</sup> y 1200 cm<sup>-1</sup>, pues aunque la adsorción fue menor, no dejó de ocurrir.

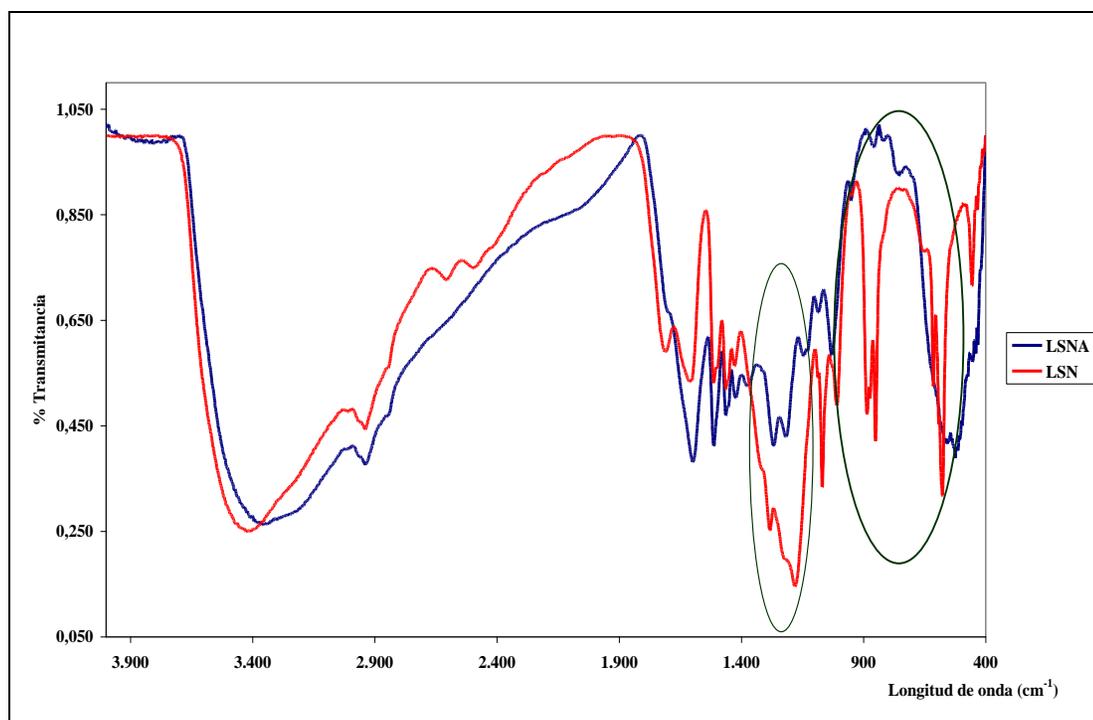


Fig. 28. Espectros IR del adsorbente sulfonado con mayor capacidad adsortiva de níquel, antes y después del proceso de adsorción.

La figura que se muestra a continuación representa los espectros de la lignina sulfonada con mayor capacidad adsorptiva de vanadio (LSV), antes y después de la adsorción. Los cambios ocurridos son similares al espectro que se analizó anteriormente.

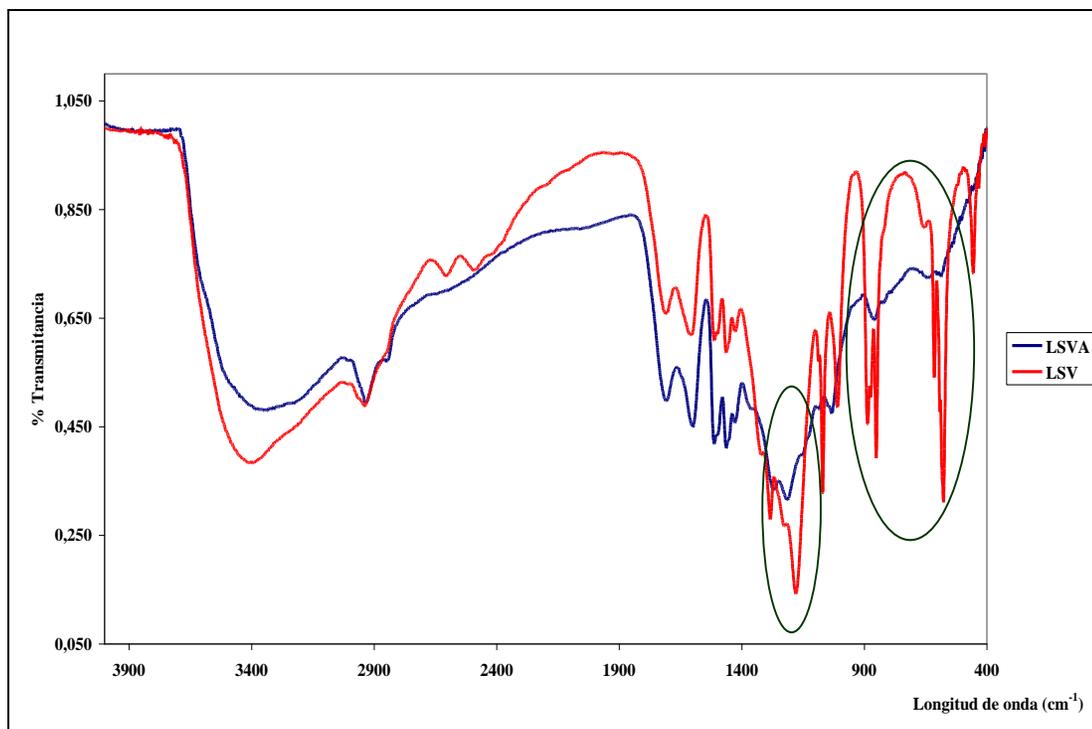


Fig. 29. Espectros IR del adsorbente sulfonado con mayor capacidad adsorptiva de vanadio, antes y después de la adsorción.

### V.3.5. Análisis termogravimétrico (TGA)

Las ligninas utilizadas en el presente trabajo para la adsorción de metales (níquel y vanadio) fueron sometidas a análisis de TGA, los resultados de este análisis muestran la degradación de material respecto a la temperatura, es decir, su descomposición. A continuación se muestra la gráfica resultante de los análisis termogravimétricos de las ligninas.

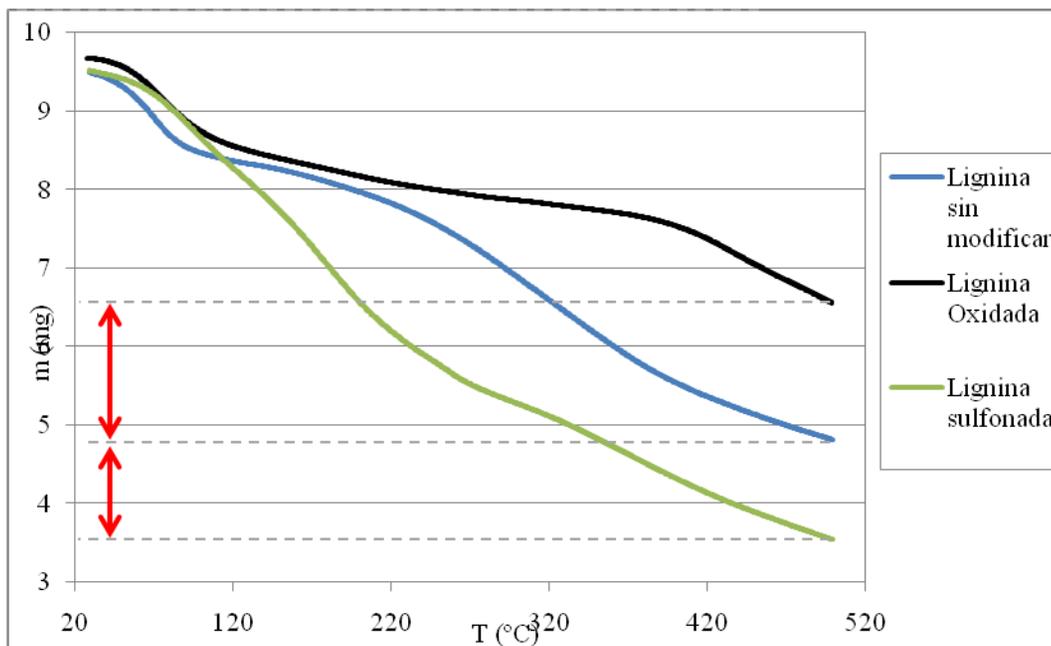


Fig.30. Análisis termogravimétrico

Como se puede apreciar en la figura 30, la lignina efectivamente fue modificada luego de los tratamientos de la misma con ácido sulfúrico concentrado y con  $\text{KMnO}_4$ , ya que, la degradación del material es distinta para los tres casos. La lignina oxidada (tratada con  $\text{KMnO}_4$ ) presenta una curva que se posiciona por encima de la curva de la lignina sin modificar y ésta última a su vez, se presenta en un nivel superior que la lignina sulfonada (tratada con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); esto demuestra la estabilidad térmica del material, siendo más estable el que se encuentre más arriba en la figura, ya que, su masa disminuye en una menor proporción al aumentar la temperatura.

Esto es debido a que en el tratamiento con  $\text{KMnO}_4$  se propone incluir oxígeno en la molécula y como se explicó anteriormente en los espectros de IR, se generan grupos ácidos carboxílico. Estos grupos presentan enlaces C-O y C=O, los cuales poseen una

energía de disociación de 352 KJ/mol y 711 KJ/mol respectivamente; que es superior a la energía de los enlaces de C-C que poseen una energía de 348 KJ/mol. Los enlaces C-C se encuentran en toda la estructura de la lignina, tanto en las modificadas como en las sin modificar, es por ello que al aumentar la cantidad de oxígeno en la estructura formando enlaces con el carbono, le proporciona a la lignina una mayor estabilidad térmica porque se necesitaría una mayor energía para descomponer la molécula.

De manera análoga ocurre con la lignina sulfonada, ya que ésta presenta enlaces C-S, los cuales poseen una energía de disociación de 272 KJ/mol, lo que indica que es más sencillo romper dichos enlaces, que romper los enlaces C-C o C-O; es por ello que la lignina con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se encuentra en la gráfica en una posición más baja que las otras ligninas.

Es importante destacar que la lignina tratada con KMnO<sub>4</sub> es la más estable, por lo que podría decirse que el manganeso que se encuentra en la superficie del material, interactúa de forma tal que da mayor resistencia a la degradación, si se compara con las otras ligninas obtenidas en este trabajo. El manganeso cuando es agregado a polímeros o cerámicas mejora las propiedades refractarias de éstos materiales. Sin embargo no es común encontrar estudios que hablen sobre el efecto de los metales en las propiedades mecánicas de los biopolímeros.

## V.4. OBTENCIÓN DEL EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN

### V.4.1 Simulación con modelos matemáticos de dos parámetros para níquel

Los datos utilizados para las construcciones de las isothermas que se mostrarán más adelante, fueron de las pruebas de adsorción de níquel, con la lignina precipitada hasta pH 4 y posteriormente modificada con  $\text{KMnO}_4$ . A continuación se muestra una figura, donde se representan los valores reales y su línea de tendencia.

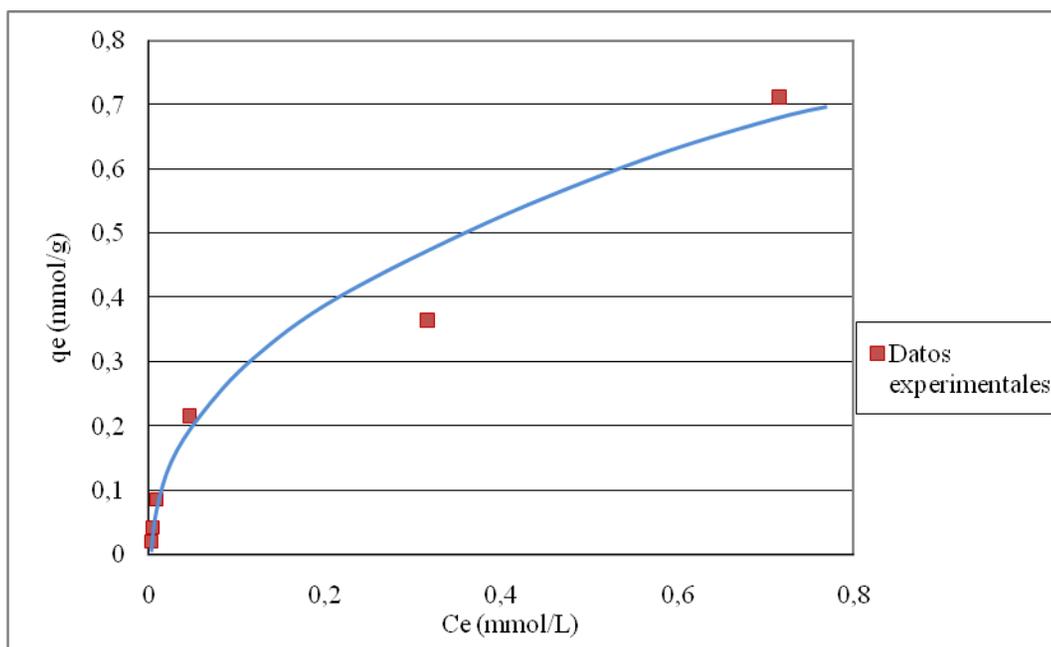


Fig.31. datos experimentales de las pruebas de adsorción de níquel.

A continuación se mostrarán los siete modelos matemáticos utilizados para describir el comportamiento del fenómeno de adsorción de éste trabajo, se mostrarán las representaciones gráficas de las linealizaciones de cada modelo junto con los valores de sus parámetros y las representaciones gráficas de las isothermas junto con los valores reales de la adsorción.

#### V.4.1.1. Langmuir

Luego de tomando el modelo de adsorción de Langmuir, el mismo fue linealizado; y con los datos reportados en las pruebas de adsorción se obtuvieron los siguientes puntos.

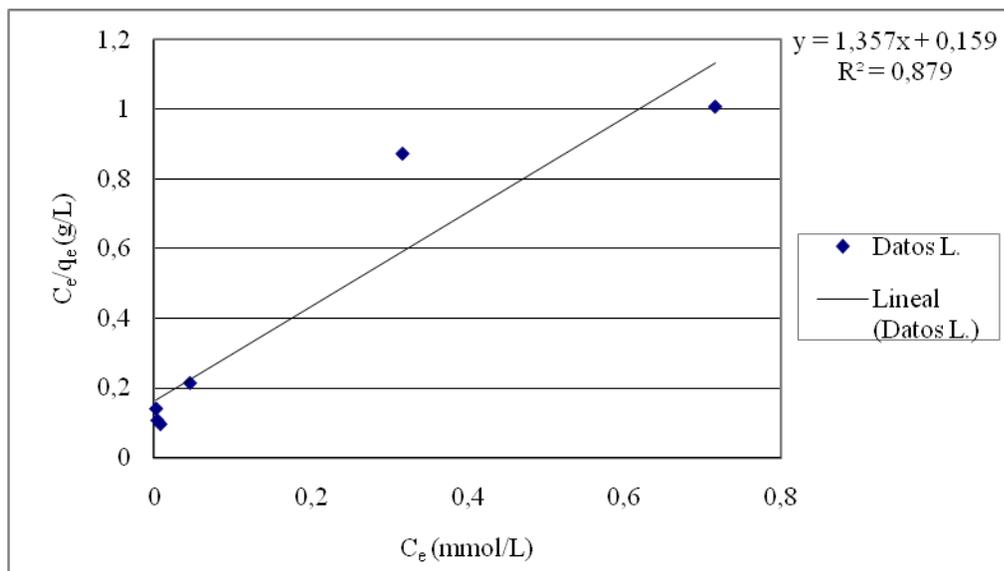


Fig.32. datos experimentales mediante la ecuación linealizada de Langmuir.

Los parámetros obtenidos a partir de la ecuación de la recta son los siguientes.

Tabla 7. Parámetros de la ecuación de Lagmuir para lignina modificada con  $KMnO_4$  (LON)

$K_L$ (L/mmol)	$q_{max}$ (mmol/g)
8,5156	0,7367

Donde  $q_{max}$  representa la capacidad máxima de metal adsorbido por la monocapa y  $K_L$  representa la afinidad del metal hacia el adsorbente, mientras mayor sea el  $K_L$ , mayor es la afinidad y fuerza de enlace en la adsorción.

Suárez (2007), halló éstos parámetros para una lignina sin modificar. Al comparar estos resultados con los obtenidos en éste trabajo, se observa que la constante de Lagmuir para ambas experiencias es muy parecida, el valor hallado por Suárez es  $K_L=8,6778$  L/mmol. Esto confirma que los materiales obtenidos poseen características de afinidad similares. Sin embargo si se comparan los valores de  $q_{max}$ , se nota un importante incremento en la capacidad adsortiva, producto de la modificación realizada, es importante recordar que el material que se está estudiando es la lignina modificada con  $KMnO_4$ .

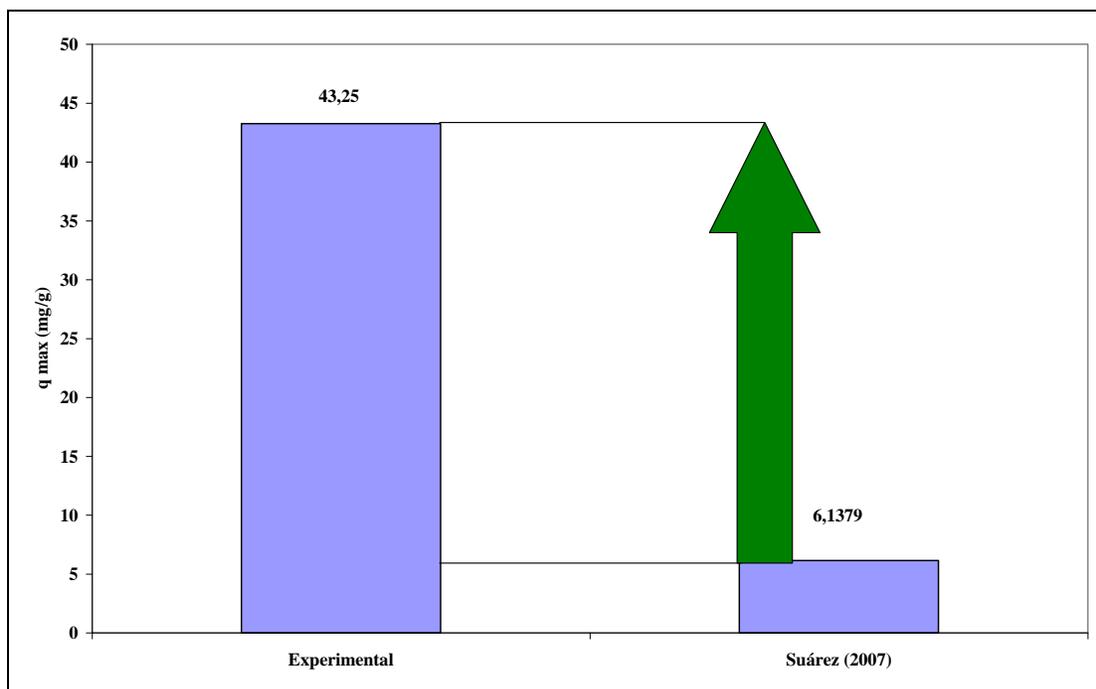


Fig. 33. Comparación de los valores de  $q_{max}$  de éste trabajo con el de Suárez (2007), obtenidos con la ecuación de Lagmuir para LON

#### V.4.1.2. Freundlich.

Se tomó el modelo de adsorción de Freundlich y luego de su respectiva linealización; y utilizando los datos de las pruebas de adsorción, se obtuvieron los siguientes puntos:

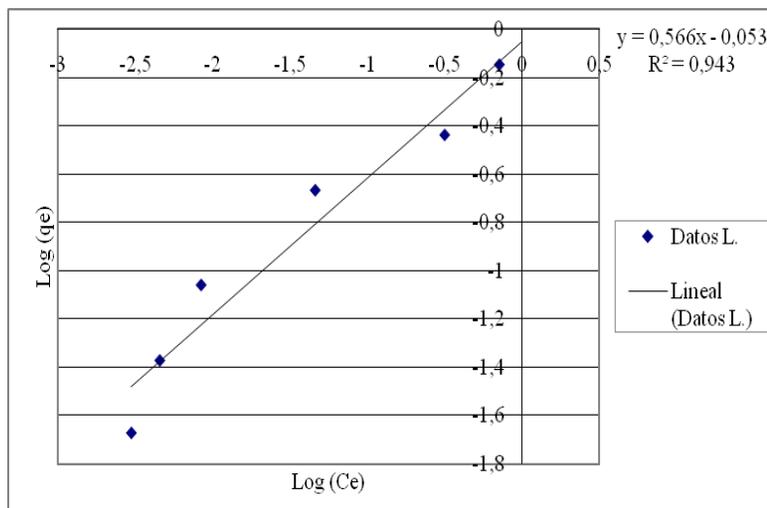


Fig.34. datos experimentales mediante la ecuación linealizada de Freundlich.

Los parámetros obtenidos a partir de la ecuación de la recta son los siguientes.

Tabla 8. Parámetros de la ecuación de Freundlich para lignina modificada con  $KMnO_4$  (LON)

$K_F$ (mmol/g)	n
0,8841	1,7667

Donde  $K_F$  representa la constante de Freundlich y se relaciona con la capacidad de adsorción o afinidad del adsorbente con el adsorbato; y el parámetro n, es el factor exponencial de Freundlich el cual puede acercarse a la unidad en soluciones diluidas, ya que, a bajas concentraciones la isoterma de adsorción es lineal.

Si se comparan los valores de los parámetros de Freundlich con los obtenidos por Suárez (2007), que fueron calculados para una lignina sin modificar. Se observa en primer lugar que el factor n es muy parecido, es decir, para Suárez  $n=1,7633$ , lo que indica similitud entre los materiales, pues éste parámetro describe en comportamiento lineal de las soluciones diluidas cuando su valor es cercano a la unidad. Por otra parte un aspecto muy importante surge cuando se comparan los valores de  $K_F$  pues el valor reportado por Suárez es mucho menor. Este notable incremento, podría deberse a la mayor capacidad adsortiva que se ha alcanzado con la modificación al material.

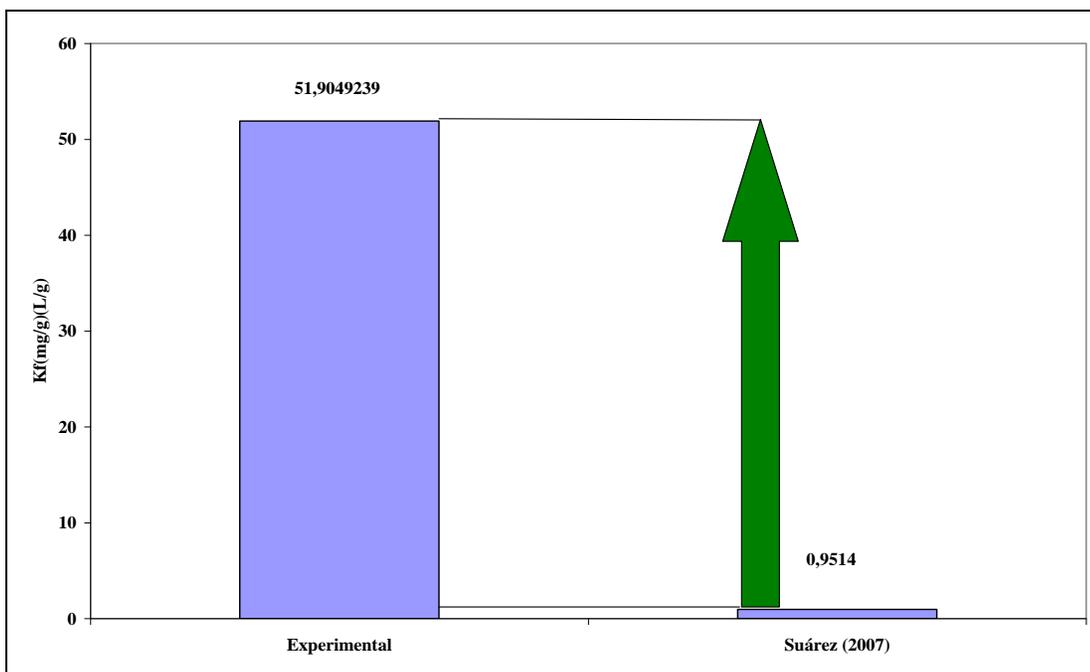


Fig. 35. Comparación de los valores de  $K_f$  del presente trabajo con el de Suárez (2007).  
Obtenidos con la ecuación de Freundlich para LON

#### V.4.2 Simulación con modelos matemáticos de tres parámetros para níquel

##### V.4.2.1. Sips.

De la misma manera se realizaron las gráficas para los modelos matemáticos de tres parámetros, en este caso para Sips, se muestran a continuación los puntos obtenidos de su linealización.

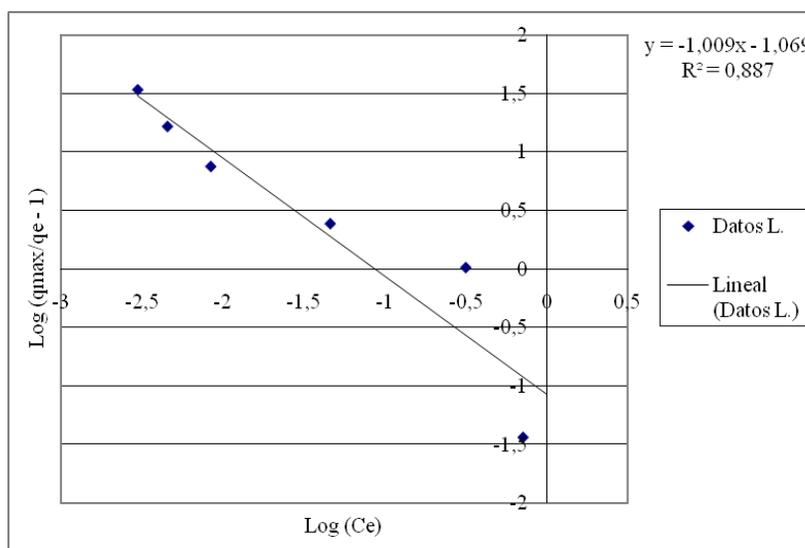


Fig.36. datos experimentales mediante la ecuación de Sips.

Los parámetros obtenidos a partir de la ecuación de la recta son los siguientes.

Tabla 9. Parámetros de la ecuación de Sips para lignina modificada con  $KMnO_4$  (LON)

$K_s$	$\gamma$
11,471	1,0096

Donde el parámetro  $\gamma$  determina la heterogeneidad del sistema. La isoterma de Sips provee una predicción exacta para datos de biosorción en metales pesados, ya que da valores altos de  $R^2$ . (Febrianto, 2008)

En la aplicación de esta ecuación sobre el sistema Pb (II) y el alga *Caulerpa lentillifera*. El valor de  $\gamma$ , indica que la adsorción tuvo lugar en los grupos funcionales de la superficie de las algas, es decir, un mol de iones metálicos por mol de sitio activo fue la forma en que ocurrió la adsorción, por lo que la isoterma de Lagmuir describe estos sistemas de forma más adecuada. (Febrianto, 2008)

#### V.4.2.2. Redlich-Peterson.

Luego de la linealización del modelo de Redlich-Peterson, se graficaron los puntos correspondientes a los datos de las pruebas de adsorción.

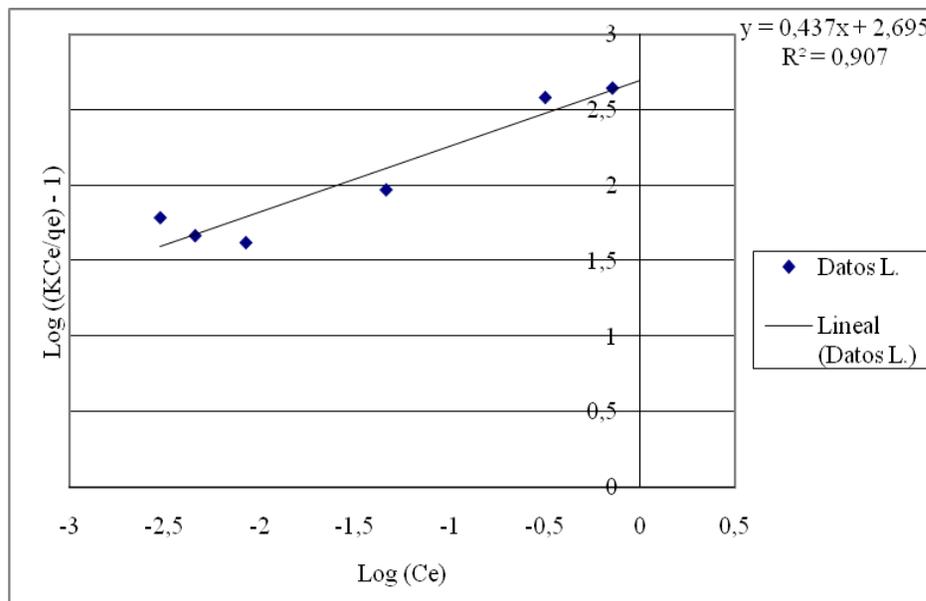


Fig.37. datos experimentales mediante la ecuación de Redlich-Peterson.

Los parámetros obtenidos a partir de la ecuación de la recta son los siguientes.

Tabla 10. Parámetros de la ecuación de Redlich-Peterson para lignina modificada con  $KMnO_4$  (LON)

$A_{RP}$	$\beta$
496,36	$4,3770 \times 10^{-1}$

Los cuales son parámetros empíricos y de ajuste de la ecuación de Redlich-Peterson. Este modelo es muy parecido al de Freundlich y por ello sus constantes características carecen de un sentido físico, sin embargo  $\beta$  puede ser tomado como un indicativo de la cercanía del proceso a sistemas que siguen la ley de Henry o en contraposición un sistema tipo Freundlich. Ésta ecuación es muy empleada para predecir los equilibrios de sistemas metal pesado-biosorbente. En el caso de Suárez (2007), obtuvo el parámetro  $\beta$  para lignina sin modificar y obtuvo un valor de  $\beta=0,8468$ , lo que indica que el comportamiento de este material en el equilibrio de adsorción se ajusta mejor al modelo de Lagmuir, que la lignina modificada que se simulo con ésta ecuación.

Tabla 11. Ecuaciones linealizadas y correlación de los modelos en la adsorción de níquel.

Modelo matemático	Ecuación linealizada	$R^2$
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = 1,3574 * C_e + 0,1594$	0,88
Freundlich	$Log(q_e) = 0,566 * Log(C_e) - 0,0535$	0,94
Halsey	$Log(q_e) = 0,566 * Log(C_e) - 0,0535$	0,94
BET	$\frac{C_e}{(C_s - C_e)q_e} = 1,7102 * \frac{C_e}{C_s} + 0,0427$	0,93
Flory-Huggins	$Log\left(\frac{\theta}{C_o}\right) = -0,8585 + 3,0508 Log(1 - \theta)$	0,14
Sips	$Log\left(\frac{q_{max}}{q_e} - 1\right) = -1,0698 - 1,0096 * Log(C_e)$	0,89
Redlich-Peterson	$Log\left(\left(K_{RP} \frac{C_e}{q_e}\right) - 1\right) = 0,4377 * Log(C_e) + 2,6958$	0,91

#### V.4.3. Isotermas de adsorción

En la figura que está a continuación, se presentan las diversas isotermas junto con los datos experimentales de las pruebas de adsorción de níquel con la lignina precipitada hasta pH4.

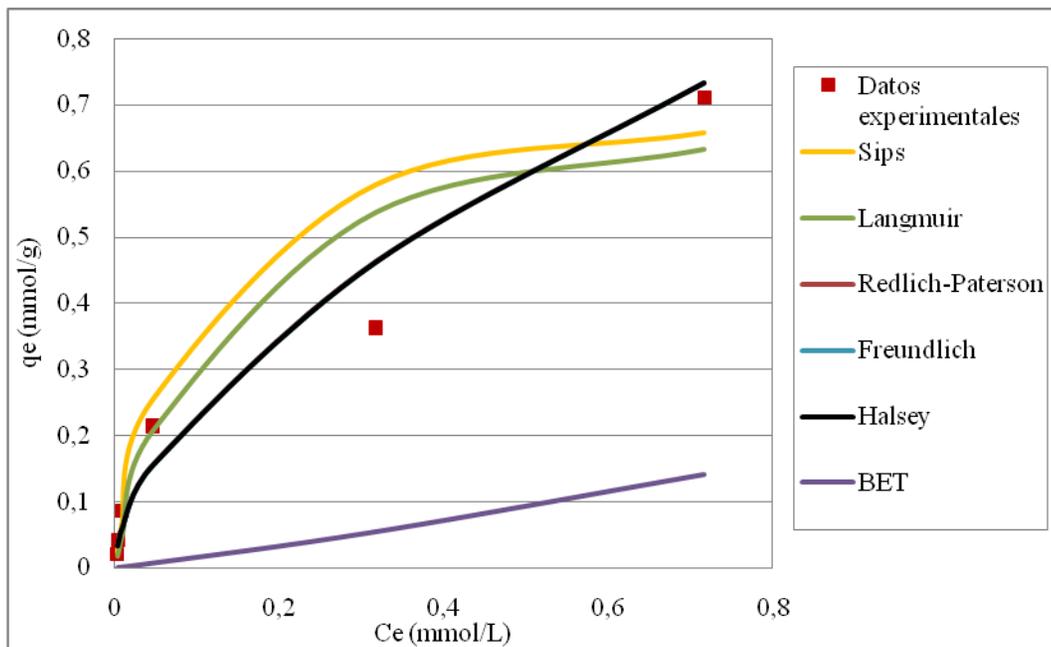


Fig.38. isotermas de adsorción de níquel.

En esta figura se pueden apreciar las diferentes tendencias de las curvas al momento de describir el proceso de adsorción de este trabajo. La diferencia más notable viene dada por la isoterma de BET (curva morada), la cual muestra una tendencia lineal en la adsorción, que se mantiene distante de los datos experimentales; esto viene dado a que el modelo matemático de BET es aplicado generalmente en adsorciones físicas y no químicas, que son las presentes en este trabajo. Además el valor de  $C_s$  supuesto, puede traer como consecuencia imprecisión, ya que su cálculo no se realizó por falta de datos.

Otro aspecto apreciable en la gráfica, es que las isotermas de Redlich-Paterson, Freundlich y Halsey, se encuentran solapadas (curva negra), estas isotermas no muestran una apreciable tendencia a la saturación y se mantienen menos distantes a los datos experimentales que las isotermas de Sips y Langmuir que si presentan una tendencia a la saturación.

#### V.4.4 Simulación con modelos matemáticos de dos parámetros para vanadio

A continuación se muestran gráficamente los datos experimentales obtenidos en las pruebas de adsorción de vanadio, junto con su línea de tendencia, describiendo el comportamiento real de los experimentos de adsorción con la lignina precipitada hasta pH 2 y posteriormente modificada con  $\text{KMnO}_4$ .

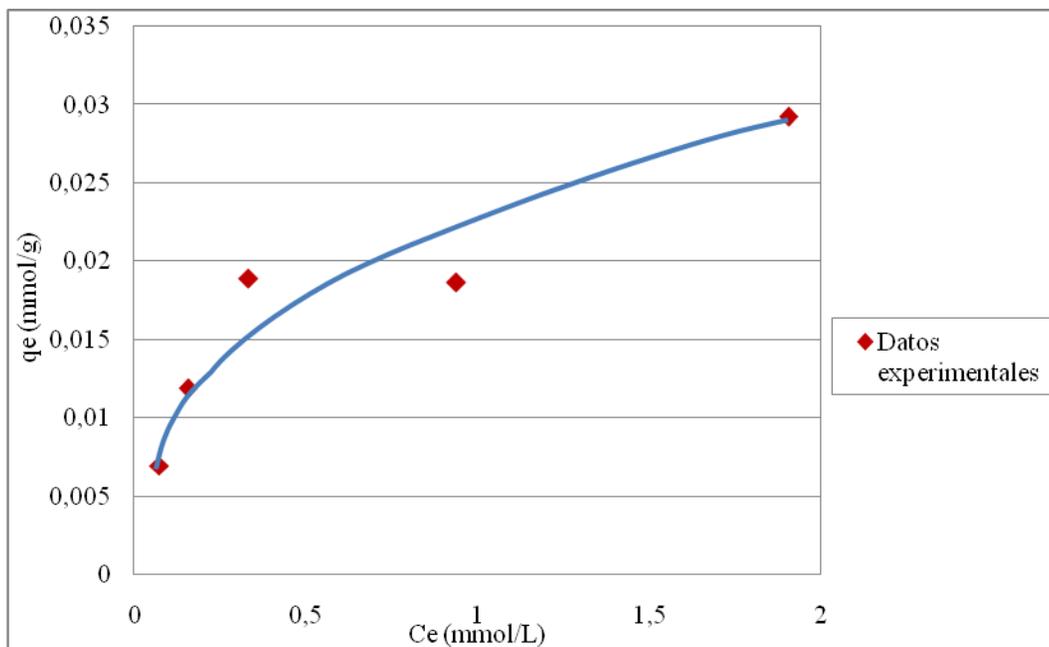


Fig.39. datos experimentales de las pruebas de adsorción de vanadio.

A continuación se les mostrarán los siete modelos matemáticos utilizados para describir el comportamiento del fenómeno de adsorción de éste trabajo, reportarán los valores calculados mediante gráficas, en las cuales se apreciarán las isothermas y los datos experimentales.

##### V.4.4.1. Langmuir

Seguidamente se representa la figura de los puntos obtenidos de la ecuación linealizada de Langmuir, a partir de los datos de  $C_e$  y  $q_e$  suministrados; y su línea de tendencia.

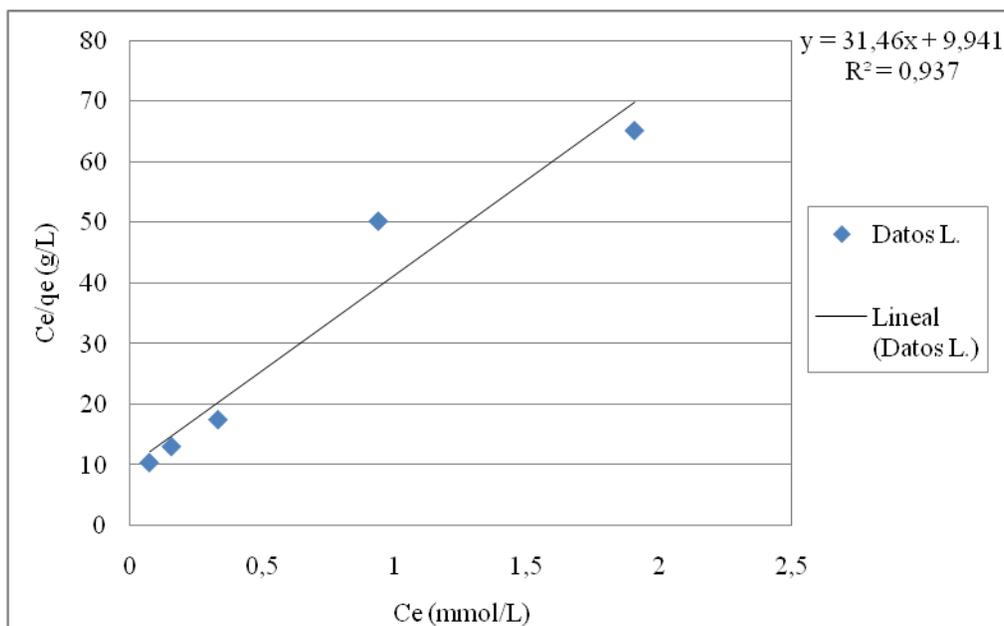


Fig.40. datos experimentales mediante la ecuación linealizada de Langmuir.

Los parámetros obtenidos a partir de la ecuación de la recta son los siguientes.

Tabla 12. Parámetros de la ecuación de Lagmuir para lignina modificada con  $KMnO_4$  (LOV)

$K_L$ (L/mmol)	$q_{max}$ (mmol/g)
3,1654	$3,1778 \times 10^{-2}$

Comparando estos parámetros con lo de la adsorción de níquel, se puede apreciar que el  $K_L$  aquí mostrado, es menor que en el de la adsorción de níquel y como se dijo anteriormente, representa la afinidad del metal con el adsorbente; es por ello que el  $q_{max}$  también es menor que en el caso anterior. Si ahora se comparan éstos valores con los obtenidos por Suárez (2007), para una lignina sin modificar se observa una disminución del  $q_{max}$ , esto comprueba que los resultados obtenidos en la parte de la capacidad adsortiva, en donde el porcentaje adsorbido de níquel es menor en una lignina oxidada si se compara con la lignina sin modificar.

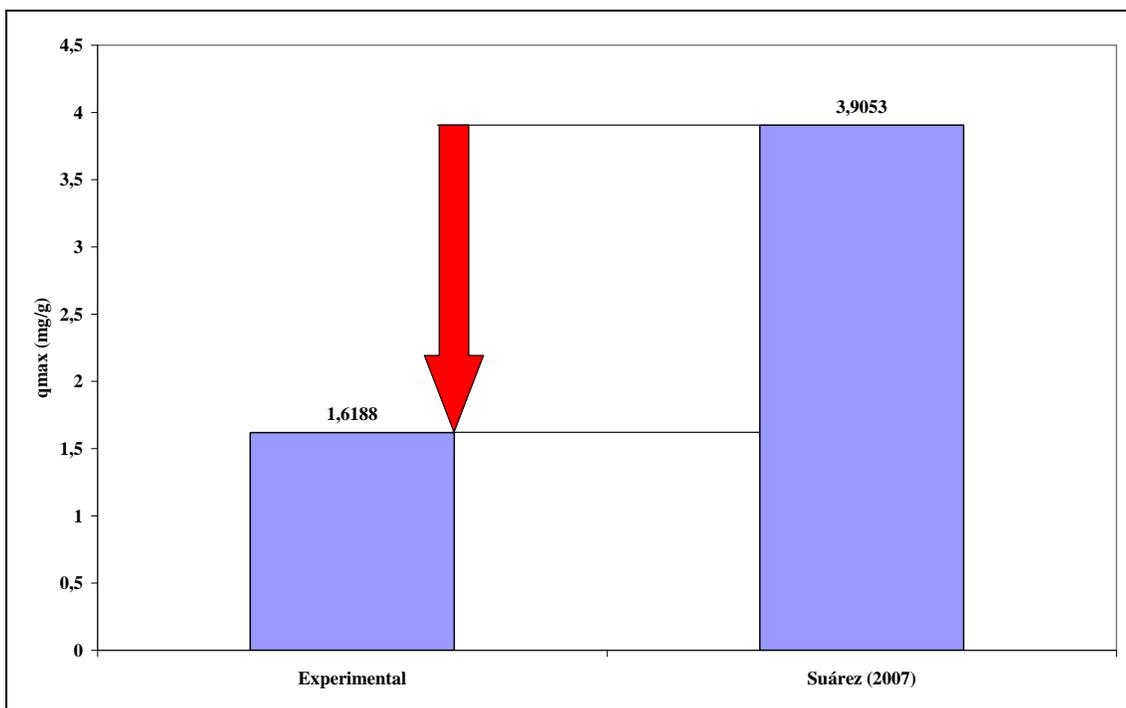


Fig 41. Comparación de los valores de  $q_{max}$  de éste trabajo con el de Suárez (2007).  
Obtenidos con la ecuación de Lagmuir para LON

#### V.4.4.2. Freundlich.

Se tomó el modelo de adsorción de Freundlich y luego de su respectiva linealización; y utilizando los datos de las pruebas de adsorción, se obtuvieron los siguientes puntos.

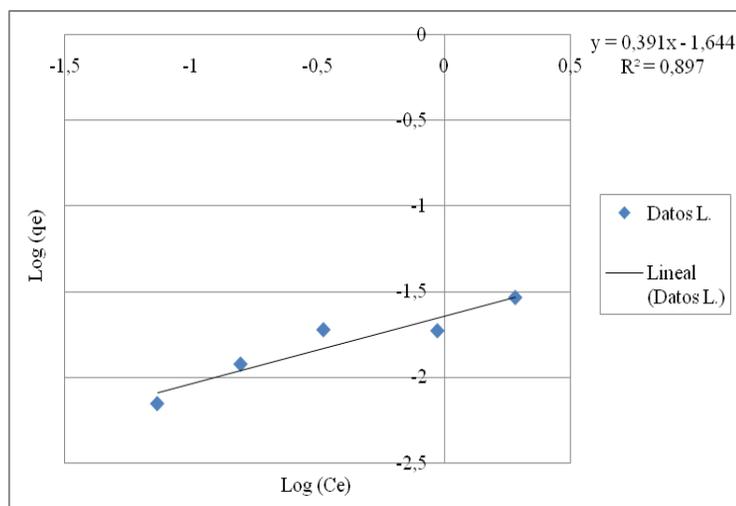


Fig.42 datos experimentales mediante la ecuación linealizada de Freundlich.

Los parámetros obtenidos a partir de la ecuación de la recta son los siguientes.

Tabla 13. Parámetros de la ecuación de Freundlich para lignina modificada con  $KMnO_4$  (LOV)

$K_F$ (mmol/g)	$n$
$2,2682 \times 10^{-2}$	2,5516

De igual manera como en la isoterma de Langmuir, el parámetro  $K_F$  que determina la afinidad adsorbente-adsorbato, es mayor en las pruebas de adsorción de níquel, por lo que se aprecia la diferencia de adsorción entre el vanadio y el níquel. Sin embargo estos parámetros están sujetos a variación dependiendo de las condiciones de operación, como por ejemplo el pH.

#### V.4.5 Simulación con modelos matemáticos de tres parámetros para vanadio.

##### V.4.5.1. Sips.

La figura que sigue a continuación, representa los puntos correspondientes a los datos de adsorción en la ecuación de sips linealizada.

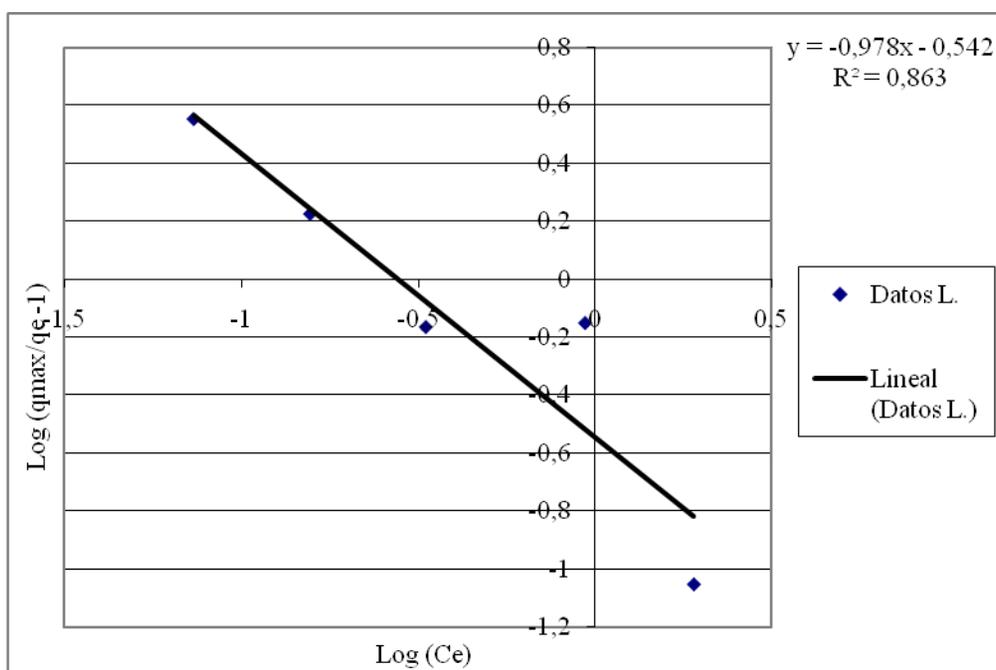


Fig.43. datos experimentales mediante la ecuación linealizada de Sips.

Los parámetros obtenidos a partir de la ecuación de la recta son los siguientes.

Tabla 14. Parámetros de la ecuación de Sips para lignina modificada con  $KMnO_4$  (LOV)

$K_s$	$\gamma$
3,5901	0,978

Donde el parámetro  $\gamma$  determina la heterogeneidad del sistema.

Febrianto (2008) describe el sistema Cu (II) y *Caulerpa lentillifera* y dice que los valores de  $\gamma$  son cercanos a la unidad por lo que considera que la biosorción de iones de metales pesados en *Caulerpa lentillifera* tuvo lugar en los grupos funcionales de la superficie de las algas, es decir, un mol de iones metálicos por mol de sitio activo fue la forma en que ocurrió la adsorción, por lo que la isoterma de Lagmuir describe estos sistemas de forma más adecuada. Podría decirse entonces que este es el caso del vanadio y la lignina, con las limitaciones planteadas anteriormente entre el adsorbente y la especie iónica presente en solución a los valores de pH de la experiencia.

#### V.4.5.2 Redlich-Peterson.

Luego de la linealización del modelo de Redlich-Peterson, se graficaron los puntos correspondientes a los datos de las pruebas de adsorción.

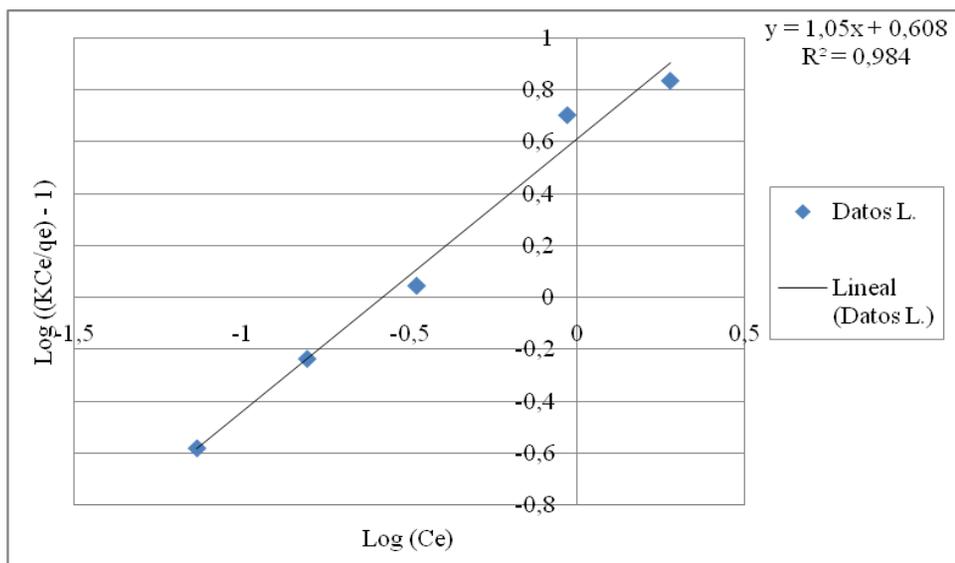


Fig.44. datos experimentales mediante la ecuación linealizada de Redlich-Peterson.

Los parámetros obtenidos a partir de la ecuación de la recta son los siguientes.

Tabla 15. Parámetros de la ecuación de Redlich-Peterson para lignina modificada con  $KMnO_4$  (LOV)

$A_{RP}$	$\beta$
4,0625	1,05

Los cuales son parámetros empíricos y de ajuste de la ecuación de Redlich-Peterson.

Tabla 16. Ecuaciones linealizadas y correlacion de los modelos en la adsorción de níquel.

Modelo matemático	Ecuación linealizada	$R^2$
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = 31,47 * C_e + 9,94$	0,94
Freundlich	$Log(q_e) = 0,3919 * Log(C_e) - 1,6443$	0,90
Halsey	$Log(q_e) = 0,3919 * Log(C_e) - 1,6443$	0,90
BET	$\frac{C_e}{(C_s - C_e)q_e} = 594,35 * \frac{C_e}{C_s} - 74,67$	0,85
Flory-Huggins	$Log\left(\frac{\theta}{C_o}\right) = 1,555 + 1,493Log(1 - \theta)$	0,93
Sips	$Log\left(\frac{q_{max}}{q_e} - 1\right) = -0,5429 - 0,978 * Log(C_e)$	0,86
Redlich-Peterson	$Log\left(\left(K_{RP} \frac{C_e}{q_e}\right) - 1\right) = 1,05 * Log(C_e) + 0,609$	0,98

#### V.4.6 Isotermas de adsorción

En la figura que está a continuación, se presentan las diversas isotermas junto con los datos experimentales de las pruebas de adsorción de vanadio con la lignina precipitada hasta pH2.

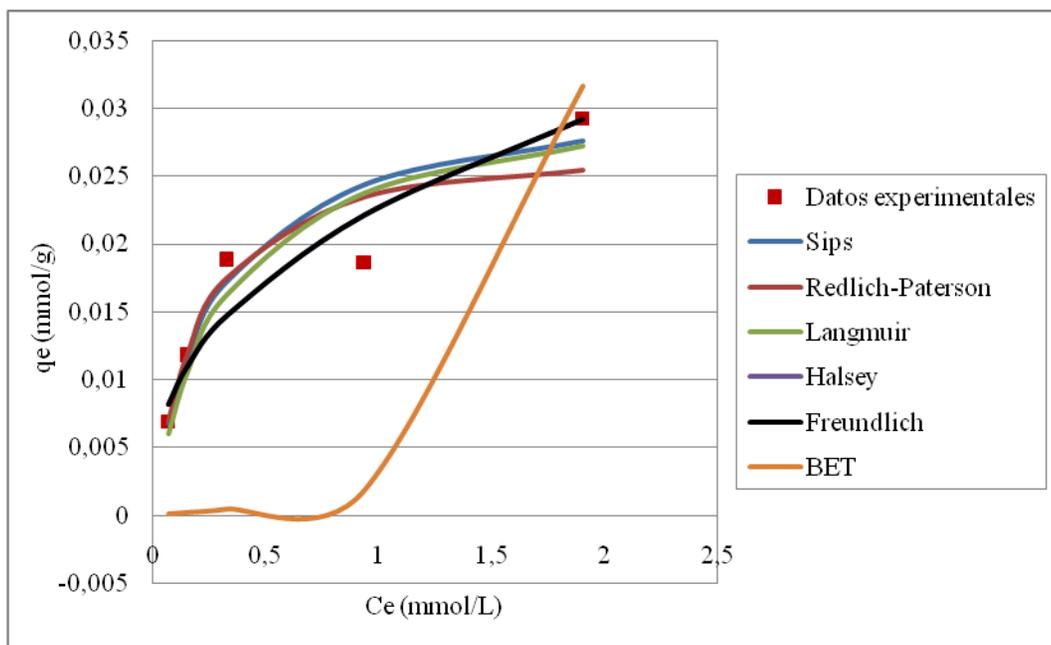


Fig.45 isoterma de adsorción de vanadio.

Como se puede apreciar en la figura, la curva de color anaranjado que representa la isoterma de BET, no muestra la tendencia descrita por las demás isoterma, el tramo final de la curva posee una pendiente bastante inclinada lo cual describe una tendencia indefinida de adsorción, determinando de ésta manera que el modelo matemático de BET no se ajusta al proceso de adsorción de este trabajo. Como se expresó anteriormente esto se debe a que la isoterma de BET es utilizada para describir el comportamiento en fenómenos de fisisorción, lo que ratifica que el proceso de adsorción de metales con lignina como agente adsorbente es un fenómeno de quimisorción.

Por otra parte, las otras cinco isoterma, describen un comportamiento natural del proceso de adsorción de este trabajo, sin embargo, existen unas de ellas que se ajustan o se acercan más a los datos experimentales. Las isoterma de Redlich-Peterson, Langmuir y Sips, se encuentran bastante cerca de los tres primeros datos experimentales, sin embargo se alejan de gran manera del cuarto punto y debido a la tendencia de saturación en la adsorción, al final de la curva, reportan valores más bajos que los datos experimentales.

En la gráfica nuevamente se aprecia que las isothermas que no presentan una tendencia a la saturación, son las que describen mejor el fenómeno de adsorción de éste trabajo; este es el caso de las isothermas de Freundlich y Halsey, las cuales como se expresó anteriormente en la construcción de las isothermas para la adsorción de níquel, son idénticas y se superponen en la gráfica (curva negra), por lo cual no parece necesario trabajar con ambas en los procesos de adsorción de níquel y vanadio con lignina como agente adsorbente.

El hecho de que las isothermas que no muestran una tendencia a la saturación se ajusten más a los datos experimentales, puede inferir que la adsorción tanto de níquel como de vanadio, está ocurriendo en multicapas o simplemente no ha llegado a su punto de saturación; y por ello, dicha saturación no es apreciable en las líneas de tendencia de los datos experimentales de la lignina, en el mecanismo de adsorción de los metales (níquel y vanadio).

**V.5. Obtención de la cinética de adsorción**

**V.5.1. Adsorción de níquel.**

Los datos que se muestran a continuación, son de las pruebas que se realizaron midiendo la concentración con respecto al tiempo en el presente trabajo para la adsorción de níquel..

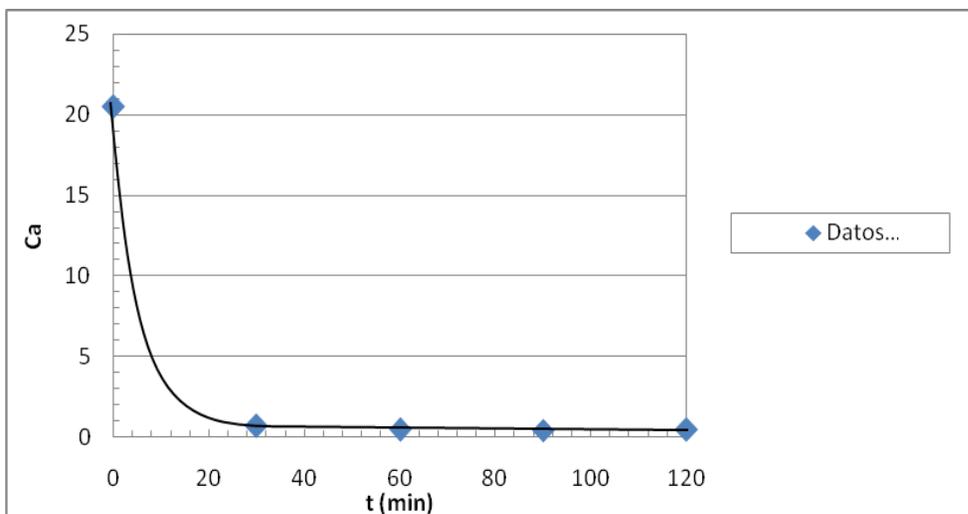


Fig. 46. medición de la concentración con respecto al tiempo.

De la misma manera se muestra a continuación los datos obtenidos por González (2005).

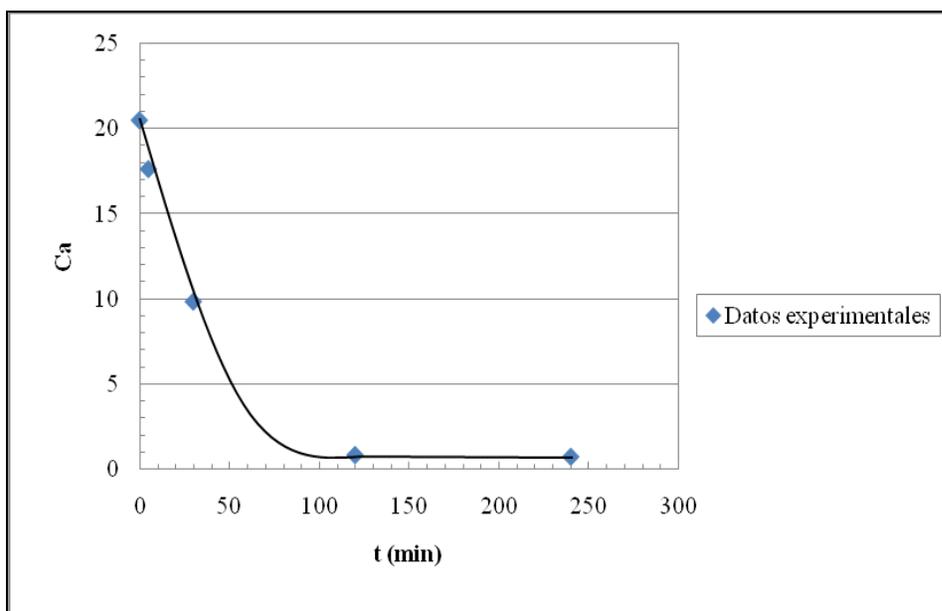


Fig. 47 Medición de la concentración con respecto al tiempo de González (2005)

Ya determinada la curva de tendencia de la variación de la concentración con respecto al tiempo, se realizó el método diferencial para la cinética de reacción, para ello se graficó el  $\ln(-\mu)$  con respecto al  $\ln(\text{Ca})$  que son las variables de la ecuación de velocidad de reacción ya linealizada; donde  $(-\mu)$  representa la variación de la concentración con respecto al tiempo ( $d\text{Ca}/dt$ ) y su cálculo será más detallado en la sección de anexos en el procedimiento experimental.

A continuación se muestra la gráfica de los puntos obtenidos, de la linealización de la ecuación de velocidad del presente trabajo.

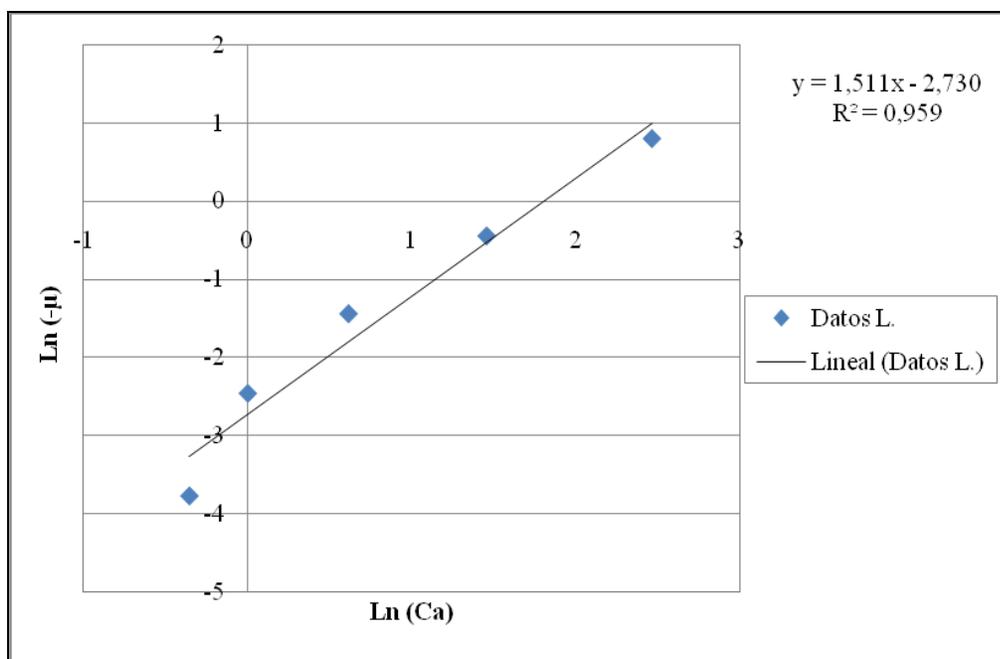


Fig. 48. puntos experimentales mediante la ecuación linealizada de la velocidad de reacción.

Los datos obtenidos a partir de la ecuación de la recta son.

Tabla 17. Parámetros de la ecuación linealizada de la velocidad de reacción

<b>K</b>	<b>n</b>
0,652	1,511

Donde K es la constante cinética y n el orden de la reacción. Estos datos son aproximados, y sirven como semilla para el método integral de la cinética de la reacción.

A continuación se presenta la gráfica de los puntos obtenidos, de la linealización de la ecuación de velocidad del trabajo de González (2005).

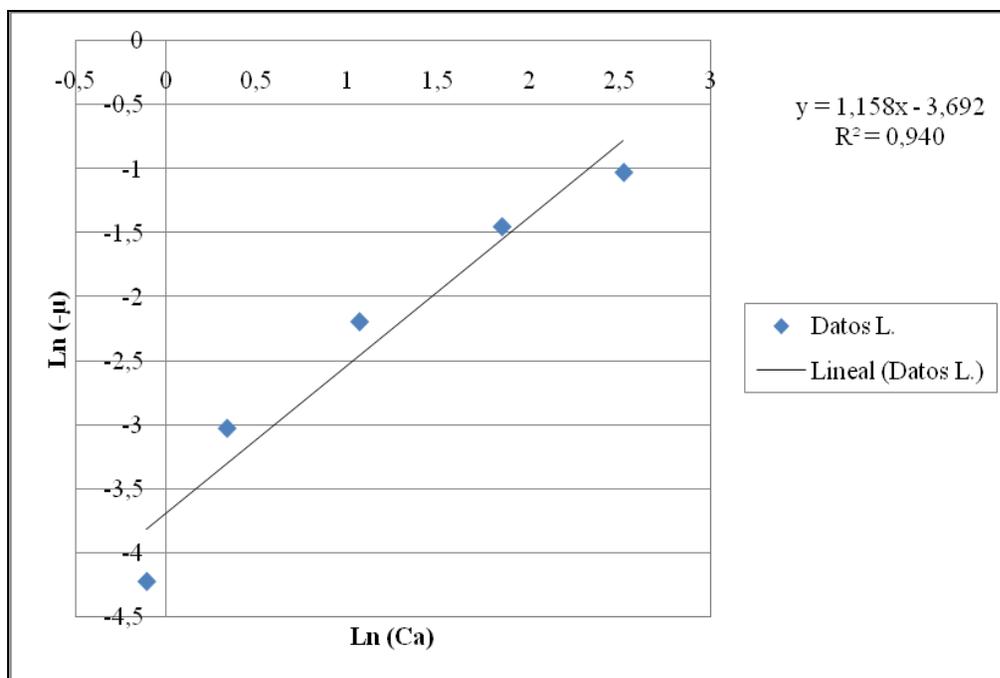


Fig.49. puntos experimentales de González (2005), mediante la ecuación linealizada de la velocidad de reacción.

Los datos obtenidos a partir de la ecuación de la recta son.

Tabla 18. Parámetros de la ecuación linealizada de la velocidad de reacción. González (2005)

<b>K</b>	<b>n</b>
0,0249	1,158

De igual manera como se explicó anteriormente, estos datos son aproximados y sirven como semilla para el método integral de la cinética de la reacción. Sin embargo ya se aprecia cierta diferencia entre la constante cinética hallada para los datos utilizados del presente trabajo y los datos utilizados del trabajo de Natasha González en el 2005.

Posteriormente, ya obtenido el dato del orden de reacción (n) aproximado se realizó el método integral para la obtención del valor de K y el valor de n, correspondientes a las reacciones.

A continuación se muestra la representación gráfica, de los puntos obtenidos mediante la ecuación de diseño de un RPC linealizada (integrada, para  $n \neq 1$ ).

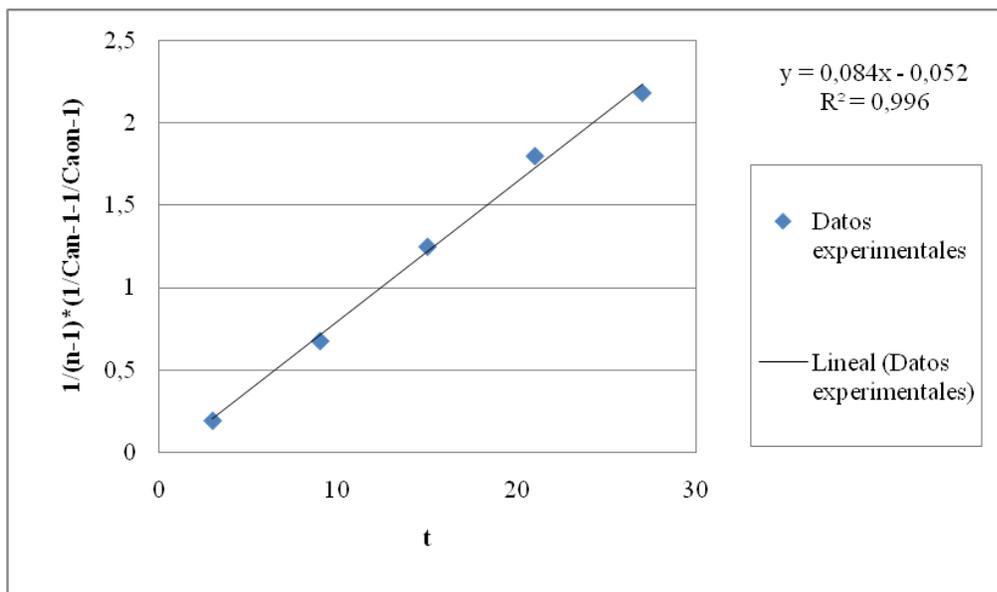


Fig. 50 datos experimentales, mediante la ecuación de diseño de un RPC linealizada.

Los datos obtenidos a partir de la ecuación de la recta son.

Tabla 19. Parámetros de la ecuación linealizada de un RPC

K	n
0,084	1,38

Estos datos son los que representan la constante cinética y el orden de reacción, de la adsorción de níquel con la lignina precipitada hasta pH 4 y tratada con  $\text{KMnO}_4$ .

A continuación se muestra la representación gráfica, de los puntos obtenidos mediante la ecuación de diseño de un RPC linealizada (integrada, para  $n \neq 1$ ) para los datos de González (2005).

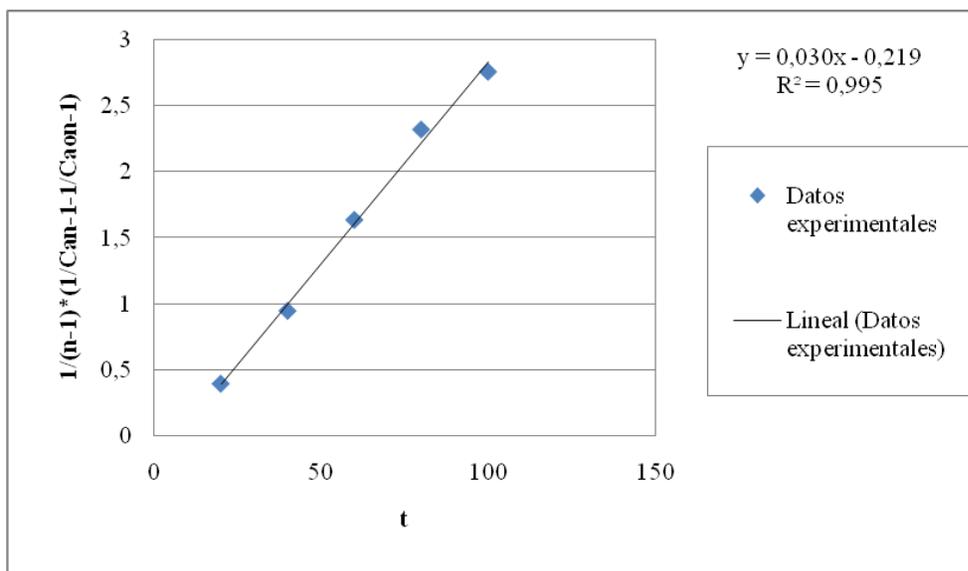


Fig. 51 datos experimentales, mediante la ecuación de diseño de un RPC linealizada con los datos de González (2005).

Los datos obtenidos a partir de la ecuación de la recta son.

Tabla 20. Parámetros de la ecuación linealizada de un RPC

K	n
0,03	1,088

Estos datos son los que representan la constante cinética y el orden de reacción, de la adsorción de níquel con lignina comercial (Indulin AT).

Como se puede apreciar, ambas reacciones poseen un orden de reacción mayor a 1 y la diferencia más notable e importante recae en los valores de K, el cual influye en la velocidad de la adsorción. Para la lignina tratada con  $KMnO_4$  se tiene un valor de K de 0,084, mientras que para la lignina comercial utilizada por González el valor de K es de 0,03; es por ello que para la lignina modificada no es necesario realizar el ensayo de adsorción de metales por 2 horas, mientras mayor sea el valor de la constante cinética, menos tiempo se necesita para las pruebas de adsorción.

### V.5.2. Adsorción de vanadio.

Los datos que se muestran a continuación, son de las pruebas que se realizaron midiendo la concentración con respecto al tiempo en los ensayos de adsorción de vanadio del presente trabajo:

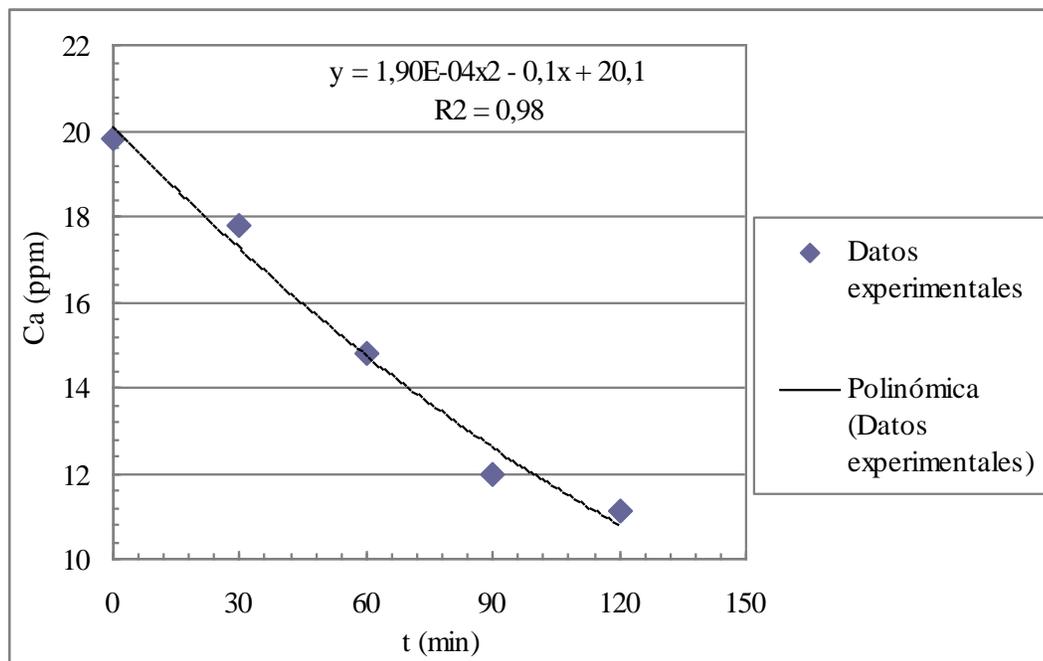


Fig. 52. Líneas de tendencia en las pruebas de tiempo para los ensayos de adsorción de vanadio.

La tendencia de los puntos en las pruebas de tiempo de la adsorción, se rige según la siguiente ecuación:

$$Ca = 1,9 * 10^{-4} t^2 - 0,1t + 20,1$$

Ec. 14

Ya determinada la curva de tendencia de la variación de la concentración con respecto al tiempo, se realizó el método diferencial para la cinética de reacción al igual que para las pruebas de adsorción de níquel, para ello se graficó el  $\ln(-\mu)$  con respecto al  $\ln(Ca)$ .

A continuación se muestra la gráfica de los puntos obtenidos, de la linealización de la ecuación de velocidad del presente trabajo:

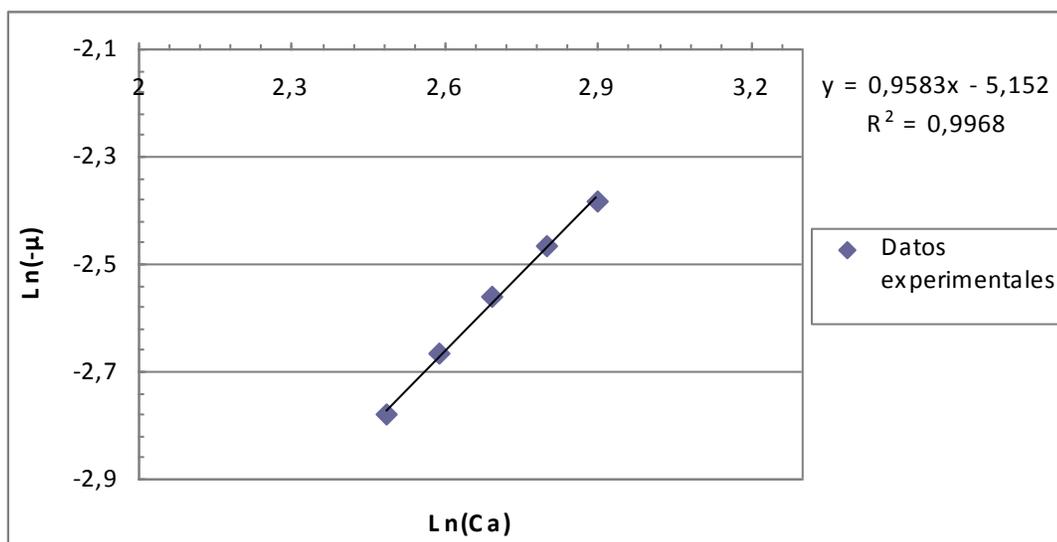


Fig. 53 Puntos experimentales mediante la ecuación linealizada de la velocidad de reacción.

Los datos obtenidos a partir de la ecuación de la recta son:

Tabla 21. Parámetros de la ecuación linealizada de la velocidad de reacción

<b>.K</b>	<b>n</b>
0,0058	0,958

Estos datos de la constante de velocidad y el orden de reacción son aproximados, y sirven como semilla para el método integral de la cinética de la reacción, el cual se presenta a continuación.

Seguidamente se muestra la representación gráfica, de los puntos obtenidos mediante la ecuación de diseño de un RPC, linealizada (integrada, para  $n \neq 1$ ):

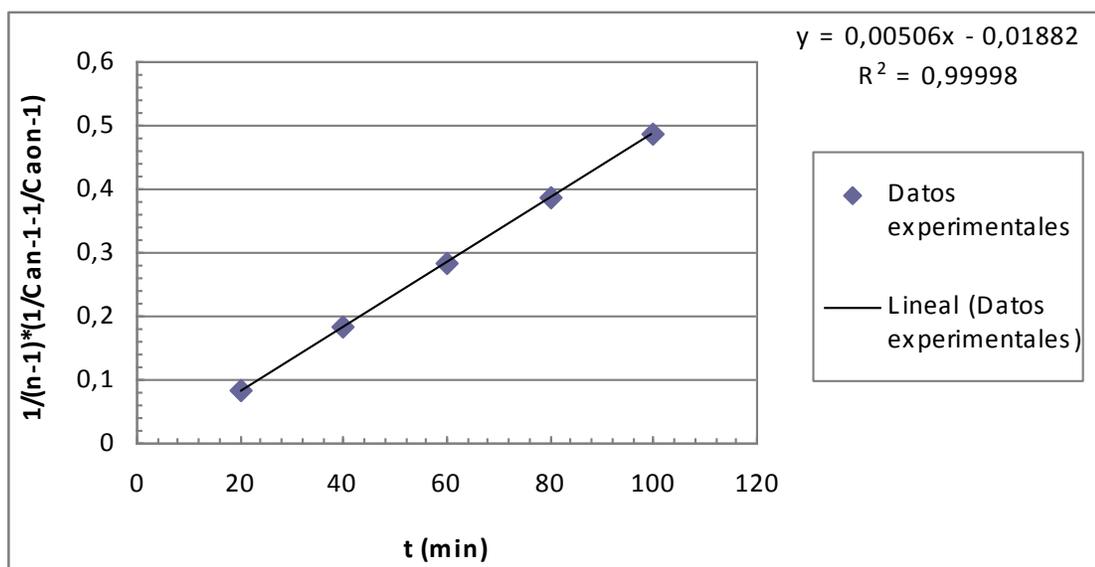


Fig. 54 datos experimentales, mediante la ecuación de diseño de un RPC linealizada ( $n \neq 1$ ).

Los datos obtenidos a partir de la ecuación de la recta son:

Tabla 22. Parámetros de la ecuación linealizada de un RPC. ( $n \neq 1$ )

K	n
0,0051	1,01

Dada la proximidad del valor del orden de reacción a la unidad, se procedió a graficar la ecuación de diseño del RPC, integrada, para  $n=1$ .

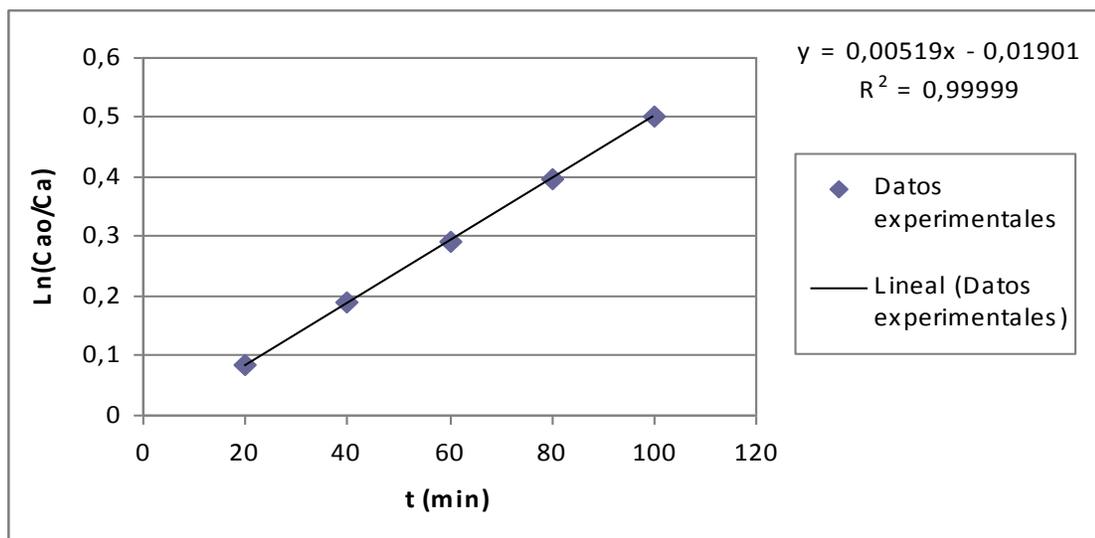


Fig. 55 datos experimentales, mediante la ecuación de diseño de un RPC linealizada ( $n=1$ ).

Para la figura anteriormente mostrada, se trabajó con el valor del orden de reacción (n) igual a la unidad, la pendiente de la recta resultante en dicha gráfica representa el valor de la constante de velocidad (K); el valor obtenido es de 0,0052; el cual varía en el cuarto decimal con respecto al de la representación gráfica para un orden de reacción distinto de la unidad.

La constante K obtenida para la cinética de reacción en la adsorción de vanadio, denota un valor inferior al de la adsorción de níquel; esto es apreciable ya que, para el tiempo de una hora, la concentración de vanadio en la solución seguía decreciendo, mientras que para la adsorción de níquel la concentración del metal se estabilizó a los 30 minutos.

Según estos resultados, se aprecia una gran diferencia entre la cinética de ambas ligninas modificadas con  $\text{KMnO}_4$  (precipitada hasta  $\text{pH}=2$  y hasta  $\text{pH}=4$ ). La cantidad adsorbida de ambas ligninas puede variar según el pH de la solución, sin embargo, la velocidad o tendencia con la que se adsorben los metales se mantienen, debido a que según la ecuación de Arrhenius, la constante de velocidad depende de la temperatura y la energía de activación. La temperatura es constante para las pruebas de adsorción ( $25^\circ\text{C}$ ) y la energía de activación varía en presencia de catalizadores, los cuales no están presentes en las pruebas de adsorción de este trabajo.

Los análisis de tiempo realizados por Natasha González en el 2005, se ajustan a la lignina precipitada hasta  $\text{pH}=2$  y posteriormente modificada con  $\text{KMnO}_4$  (oxidada), mientras que para la lignina precipitada hasta  $\text{pH}=4$  y posteriormente oxidada, el tiempo para la adsorción puede ser de 30 minutos, lo cual representa una disminución del 75% en el tiempo de los ensayos de adsorción.

A nivel general, los valores obtenidos en la cinética de la adsorción muestran dos características; los valores de K son pequeños, lo cual demuestra que las variaciones de temperatura no influyen de gran manera en la velocidad de adsorción, mientras que el orden de ambas reacciones están por encima de la unidad, lo que implica que la concentración si es un factor influyente en la velocidad de la reacción.

## CONCLUSIONES

En función de los análisis de los resultados del presente trabajo, a continuación se presentan las conclusiones:

- Empleando las mejores condiciones se obtuvieron adsorbentes para níquel y vanadio a partir de licor negro kraft. El adsorbente utilizado para adsorber níquel fue precipitado con una solución de ácido sulfúrico (1 M) a pH 4. El adsorbente utilizado para adsorber vanadio fue obtenido mediante la acidificación del licor negro nacional a un pH final de 2, con una solución de ácido sulfúrico (0,1 M). Las capacidades adsorptivas de níquel fueron similares a las obtenidas en trabajos anteriores.
- Tomando como referencia el volumen inicial de licor negro y el peso final del adsorbente obtenido, el rendimiento para la precipitación con sulfúrico hasta pH=4 fue de 40,3% mientras que para la precipitación hasta pH=2 fue de 54,6%.
- La adsorción de níquel aumentó desde un 56,01% del material sin modificar, hasta un 97,62% que se obtuvo modificando la lignina por oxidación con permanganato de potasio. Estas condiciones de modificación habían sido empleadas para modificar una lignina comercial, dando resultados favorables para la adsorción de vanadio. En este trabajo la adsorción de vanadio se vio afectada, disminuyendo en forma significativa, comparada con la del material sin modificar que fue de 48,27%, de manera que sólo se adsorbió un 18,51%.
- La capacidad adsorptiva depende del pH de la solución en la que se encuentra el adsorbato, debido a que pueden haber cambios en la estructura del adsorbente o en la forma iónica del metal, como ocurre con el vanadio.
- En éste trabajo se plantea la posibilidad de que la adsorción del ión níquel ocurra vía formación de quelatos, de modo que la adsorción se ve favorecida a valores de pH neutro o ligeramente alcalino, limitados por la solubilidad de la lignina.

## CONCLUSIONES

- La modificación con ácido sulfúrico resultó desfavorable para el material, pues la capacidad adsortiva disminuyó considerablemente, al comparársele con la capacidad del material sin modificar.
- La lignina oxidada es más estable térmicamente que los otros materiales obtenidos en éste trabajo.
- Una vez realizada la simulación del equilibrio con las ligninas modificadas con  $\text{KMnO}_4$ , se dice que las isothermas de BET y Flory-Huggins no se adaptan a los datos experimentales de éste trabajo, tanto para el níquel como para el Vanadio.
- Por otra parte, las otras cinco isothermas, describen un comportamiento natural del proceso de adsorción de este trabajo, sin embargo, la ecuación que describe el proceso es Lagmuir, por lo que puede decirse que se trata de una quimisorción del tipo monocapa.
- La lignina oxidada con mayor capacidad adsortiva de níquel, posee una K cinética mayor a la lignina sin modificar y es por ello que no necesita de 2 h de contacto directo con la solución metálica para adsorber hasta su máxima capacidad, ya que, a los 30 minutos alcanza adsorber casi todo el metal en solución. Como la k depende de la ecuación de Arrhenius al oxidar la lignina disminuye la energía de activación para la reacción de adsorción y por ende la k es mayor por lo tanto el proceso es mas rápido.
- En el caso de la lignina oxidada con mayor capacidad adsortiva de vanadio, se observó que la constante cinética es menor que la de lignina oxidada, lo que podría deberse a la poca afinidad entre la especie iónica y el sustrato.

## **RECOMENDACIONES**

- Someter a los adsorbentes obtenidos en el laboratorio a un proceso de purificación, con la finalidad de disminuir el porcentaje de cenizas.
- Establecer mecanismos de purificación de las ligninas acordes con las condiciones de precipitación de manera tal de minimizar posibles modificaciones de la lignina en el proceso de purificación.
- Realizar análisis estructural por  $^{13}\text{C}$ -RMN de ligninas acetiladas y no-acetiladas.
- Determinar el porcentaje de las especies asociadas al manganeso, que se encuentran en la superficie del adsorbente, de esta manera indagar acerca de posibles interacciones entre el manganeso y los metales níquel y vanadio.
- Determinar por métodos espectroscópicos o químicos la cantidad de grupos metoxilos e hidroxilos fenólicos en lignina sin modificar y tratadas con  $\text{KMnO}_4$ . De manera de poder establecer la influencia de cada grupo funcional en el proceso de adsorción.
- Realizar estudios más profundos del equilibrio de adsorción, empleando concentraciones iniciales en un rango mas amplio para poder observar, posiblemente, mejores ajustes de los datos experimentales de los adsorbentes modificados con  $\text{KMnO}_4$

## BIBLIOGRAFÍA

1. Abarca, R. (2004). *Obtención de Lignina y Vainillina a partir de Tectona Grandis*. San José de Costa Rica.
2. Add Alla, M. (1998). Infrared Spectroscopy of some treated lignins. *Polymer Degradation and Stability* , 157-163.
3. Appelo. (1993). Procesos de Adsorción. En Appelo.
4. Barbeii, E. (1985). *El Pozo Ilustrado*. Caracas. Lagoven.
5. Carey, F. (2001). *Organic Chemistry*. Mac Graw Hill.
6. Crockford, H. (1964). *Fundamentos de Fisicoquímica*. Universal.
7. Dilling, P. (1991). *Patente n° 5.049.661*. EE.UU.
8. Febrianto, J. K. (2008). Equilibrium and Kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent. A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Material*.
9. González, J. (2008). *Caracterización de ligninas nacionales precipitadas por diferentes vías*. Caracas.
10. González, N. (2005). *Estudio de adsorción de Niquel y Vanadio por ligninas*. Sartenejas. Universidad Simón Bolívar.
11. gtiuruguay. (Noviembre de 2005). *gtiuruguay*. Recuperado el 1 de Septiembre de 2008, de [www.gtiuruguay.com/gti/lignina.htm](http://www.gtiuruguay.com/gti/lignina.htm)
12. Hans-René, B. (2002). Organic Processes to pharmaceutical Chemical Based on fine chemicals from lignosulfonates. *Organic Processes Research and Development* , 279-290.

13. Hernandez, A. (2007). *Precipitación de Ligninas a partir de licores negros nacionales*. Caracas.
14. International Manganese Institute. (2005). [Página web en línea]. Consultado el 06 de mayo de 2009. Disponible en. <http://www.manganese.org/applications.php>
15. Krauter, M. (1992). Estudio sobre la extracción de Níquel y Vanadio de coques de petróleo. Sartenejas. Universidad Simón Bolívar
16. Kunin, R. (1985). Ion Exchange Resins. Malabar, Florida
17. Kunin R. (1996). Amber-hi-lites, Littleton, Colorado.
18. Martinez, J. T. (2002). *Derivados de la Madera*. Santiago de Chile.
19. Meister, J. (2002). Modification of lignina. *Polymer Reviews* , 235-289.
20. Nuñez, A. (2006). *Preparación de un posible Adsorbente de Niquel y Vanadio a partir de Lignina*. Sartenejas. Universidad Simón Bolívar.
21. Pearl, I. (1967). *The Chemistry of Lignin*. New York. Macell Dekker Inc.
22. Pérez, N. et al. (2006, Octubre). Equilibrium studies and isothermal parameters on adsorption of nickel onto lignin. Ponencia presentada en el VII conferencia iberoamericana sobre equilibrios de fase y propiedades de fluidos para el diseño de procesos. (pp. 122-129). Morelia, Mexico
23. Qing, S. T.-F. (2008). A comparison of the surface propeties of lignin and sulfonated lignins by FTIR spectroscopy and Wicking technique . *Science Direct* , 57-60.

24. Rivas, G. (2007). *Obtención de Ligninas Alcalinas Modificadas por medio de Agentes Oxidantes*. Caracas. Universidad Central de Venezuela.
25. Ruiz, A. T. (2008). *Obtención de ligninas modificadas a partir de compuestos nitrogenados*. Caracas.
26. Skoog, D. (1994). *Química Analítica*. Mc Graw Hill.
27. Solomons, G. (1999). *Química Orgánica*. Limusa.
28. Suárez, R. (2007). *Obtención y evaluación como adsorbente de ligninas procedentes de licores negros nacionales*. Sartenejas. Universidad Simón Bolívar.
29. Sundin, J. (2000). *Precipitation of Kraft Lignin under alkaline conditions*. Estocolmo. Royal Institute of Technology.
30. Suzuki, M. (1990). *Adsorption engineering*. Tokio. Elsevier scienci.
31. Tierra.rediris. (noviembre de 2006). *La adsorción de micropoluentes orgánicos sobre carbón activado en el tratamiento de agua potable*. Recuperado el 13 de Agosto de 2008, de <http://tierra.rediris.es/hidrored/ebooks/ripda/contenido.html>
32. Treybal, R. (1997). *Operaciones de Transferencia de Masa*. Mc Graw Hill.
33. Wade, L. (1993). *Química Orgánica*. México. Prentice Hall.

*ANEXOS*

**ANEXOS**

**ANEXO 1. PROCESO EXPERIMENTAL.****Obtención de lignina con la mayor capacidad adsortiva para el Níquel.****Procedimiento.**

- Se tomó una alícuota de 50,00ml de licor negro Kraft de pH inicial 11-12 y se colocó en un beaker de 250ml.
- Una bureta de 50ml fue enrasada con una solución de  $H_2SO_4$  de concentración 1 M y se colocó en un soporte universal.
- Una pastilla de agitación fue introducida en el beaker y éste, se colocó dentro de un recipiente con agua conectado con un sistema de control de temperatura (con la finalidad de mantenerla en 25° C.), sobre una plancha de agitación y bajo la bureta con el ácido ( $H_2SO_4$ ).
- Posteriormente, el beaker fue conectado a un pHmetro y bajo agitación magnética constante de 600 rpm, el licor negro se acidificó hasta pH = 4 de manera controlada para evitar la formación de espuma, la cual impide el paso del ácido en la solución.
- Luego se filtró por gravedad el precipitado en papel de filtro y se dejó escurrir a temperatura ambiente por 24 horas.
- El precipitado recuperado se colocó en una cápsula de petri y fue secado en una estufa a una temperatura entre 60-75°C. por espacio de 30 minutos aproximadamente, tomando las precauciones para que el secado fuese uniforme.
- Luego de secada la muestra, la misma fue homogeneizada con un mortero.



## Obtención de lignina con la mayor capacidad adsortiva para el Vanadio.

### Procedimiento.

- Se tomó una alícuota de 50,00ml de licor negro Kraft de pH inicial 11-12 y se colocó en un beaker de 400ml.
- Una bureta de 50ml fue enrasada con una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de concentración 0,1 M y se colocó en un soporte universal. El montaje de la experiencia y condición de agitación fue similar al descrito anteriormente.
- El licor negro se acidificó hasta  $\text{pH} = 2$  de manera controlada para evitar también la formación de espuma que impide el paso del ácido en la solución.
- Luego se filtró, secó y homogeneizó el precipitado de igual manera que en la sección anterior.



### Modificación de la lignina precipitada.

#### Modificación vía oxidativa ( $\text{KMnO}_4$ ).

### Procedimiento.

- Se tomó una muestra de 1,5 g de lignina en un beaker de 100ml. junto con una pastilla de agitación.
- Una bureta de 50ml fue enrasada con una solución de  $\text{KMnO}_4$  de concentración 0,15M y se colocó en un soporte universal.
- El beaker con la muestra de lignina fue colocado sobre una plancha de agitación y bajo la bureta con  $\text{KMnO}_4$ .



- Luego, se procedió a agitar la muestra constantemente mientras se agregaba de manera controlada la solución de  $\text{KMnO}_4$ . El proceso duró aproximadamente 40 min.
- Transcurrido el tiempo de agitación y adición del  $\text{KMnO}_4$ , se filtró por gravedad y el residuo fue secado en una estufa a una temperatura entre  $60\text{-}75^\circ\text{C}$ . por 30 minutos aproximadamente.
- Posteriormente la muestra se homogeneizó.



### Modificación vía Sulfonación ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

#### Procedimiento.

- Se tomaron 20 gramos de lignina y fueron colocados en un beaker de 100 ml.
- El beaker se introdujo en una mezcla de agua con hielo para mantener la temperatura por debajo de  $20^\circ\text{C}$ .
- Posteriormente, 80 gramos de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado (97%) fueron añadidos en el beaker y se empleó una varilla de vidrio para asegurar que toda la muestra de lignina haya sido cubierta por el ácido.
- Luego de 10 minutos, la mezcla de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /Lignosulfatos fue filtrada por gravedad y lavada con suficiente agua fría (aproximadamente 1 litro), de manera de remover el exceso de ácido, pero con cuidado de no disolver la lignina. (Dilling, 1991)
- Posteriormente la lignina (lignosulfato) fue secada, homogeneizada y luego se dejó colocada en un desecador.



## Caracterización de las ligninas.

### Determinación de grupos ácidos carboxílico

- Se colocó 1g de lignina a base seca dentro de un beaker de 250ml. junto a una pastilla de agitación.
- Luego, 50ml de una solución de sosa 0,05 M fue agregada en el beaker y éste se colocó sobre una plancha de agitación para la dilución de la lignina.
- La agitación fue constante y el tiempo de dilución fue aproximadamente de 4h. para las ligninas modificadas y de 2h. para las ligninas sin modificar.
- Paralelamente una bureta de 50ml fue enrasada con una solución de ácido clorhídrico de concentración 0,1 M, se colocó en un soporte universal y luego se situó encima del beaker con la solución alcalina.
- Transcurrido el tiempo de la dilución de la lignina, la solución fue conectada a un pHmetro y ésta se valoró con el ácido clorhídrico hasta pH = 7.
- Los grupos ácidos carboxílico fueron calculados a partir de la diferencia entre la sosa añadida y la valorada, como se muestra a continuación.



$$\%, \text{ grupos - carboxilos} = \frac{(N_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} - N_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}}) \times 4500}{P_{\text{Lignina}}}$$

$N_{\text{NaOH}}$ . título de la sosa añadida, 0,05M

$V_{\text{NaOH}}$ . volumen en ml de sosa añadido.

$N_{\text{HCl}}$ . normalidad del HCl usado para valorar la sosa restante, 0,1M

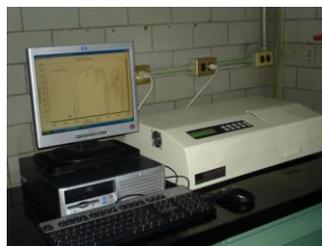
$V_{\text{HCl}}$ . volumen en ml de HCl usado para valorar la sosa restante.

$P_{\text{Lignina}}$ . masa de lignina en mg.

### Caracterización por espectroscopia del infrarrojo (IR).

La caracterización de IR fue realizada para cada una de las ligninas de estudios (sin modificar y modificadas) con el fin de presenciar las diferencias en los grupos presentes de dichas ligninas.

- Se trituró finamente una pequeña cantidad de lignina con una sal especialmente purificada (usualmente bromuro de potasio) para remover efectos dispersores de los cristales grandes.
- Esta mezcla en polvo se comprimió en una prensa de troquel mecánica para formar un pellet translúcido a través del cual puede pasar el rayo del espectrómetro.



Método. Pastilla de KBr

% de muestra por gr. de KBr. 5%

Equipo. TENSOR 27 de 8 ciclos

Resolución.  $4\text{ cm}^{-1}$

Rango de trabajo.  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$

### Adsorción de Níquel (II) y Vanadio (V)

#### Preparación de las soluciones de Ni y V

- Se prepararon dos soluciones de concentración 20 ppm de Ni y de V a partir de sus soluciones patrones de concentración 1000 ppm.
- En este caso, se tomaron 5ml de cada solución madre y se colocaron por separado en dos beakers de 250ml.
- Luego, se agregaron 200ml. de agua destilada aproximadamente en cada beaker junto con una pastilla de agitación y cada solución fue colocada sobre una plancha de agitación y conectada a un pHmetro.
- Posteriormente, mediante agitación constante se agregó ácido clorhídrico diluido hasta que la solución alcanzó un  $\text{pH} = 4$ . (González (2005) determinó que el  $\text{pH} = 4$  de estas soluciones es el  $\text{pH}$  óptimo para la adsorción de los metales).

- Ya alcanzado el pH deseado, la solución fue vertida en un balón aforado de 250ml., arrastrando la solución del beaker con agua destilada para evitar pérdidas de la solución y finalmente fue aforada. Luego de tener las soluciones de Ni y V a la concentración y pH requerido, se procedió a la realización de los experimentos de adsorción.

### Experimento de adsorción

- Se tomaron muestras de 0,200g de cada una de las fracciones de lignina y se colocaron en fiolas de 250ml. junto con una pastilla de agitación cada una.
- Posteriormente, se tomaron 50ml de las soluciones de Ni y V que fueron preparadas anteriormente, y se agregaron en las fiolas por separado, teniendo en cuenta que la solución de Ni se agregó en la fiola que contiene la lignina precipitada con una mayor capacidad adsorptiva para el Ni y la solución de V en la fiola que tenía la lignina con la mayor capacidad adsorptiva de V.
- Las fiolas se colocaron sobre una plancha de agitación, manteniéndola a 300 rpm por un tiempo de 2h. (este tiempo es debido a que González (2005) determinó que éste era el tiempo óptimo de la adsorción de los metales (Ni y V))
- Transcurrido el tiempo de la agitación, la solución fue filtrada al vacío. La lignina remanente en el filtro fue secada y pesada para determinar el porcentaje de pérdida de la misma, en el experimento de la adsorción y la solución resultante luego de la filtración fue trasladada para realizarle el análisis de ICP. con la finalidad de medir la concentración inicial y final de cada uno de los metales. Por diferencia se calculó la cantidad de metal adsorbido en cada fracción de lignina precipitada.



### **Obtención del equilibrio de adsorción**

Para la construcción de las isotermas se realizaron las pruebas de adsorción como se explica en la sección anterior variando la concentración del metal (5, 10, 20, 50, 100 y 200 ppm). Luego de que las soluciones fueron filtradas y trasladadas para su análisis de ICP, se obtuvieron los datos de concentración inicial ( $C_o$ ) y final ( $C_e$ ) de los metales en dichas soluciones.

### **Ajustes de modelos matemáticos de dos parámetros.**

- Se realizaron las linealizaciones correspondientes para cada uno de los modelos matemáticos de adsorción (Freundlich, Langmuir, Halsey y BET) con excepción de la ecuación de Flory-Huggins que está representada linealmente.
- Con los datos otorgados por el análisis de ICP se calculó la cantidad adsorbida en el equilibrio ( $q_e$ ) como se muestra posteriormente en los cálculos tipo.
- Teniendo los valores de  $q_e$  y de  $C_e$ , se procedió a graficar los puntos con las ecuaciones linealizadas anteriormente; luego, agregando una línea de tendencia para dichos puntos, se obtuvo la ecuación de la recta para los mismos.
- Posteriormente de realizadas las gráficas se obtuvieron los valores de corte con el eje "Y" (C) y la pendiente (m) de cada uno de los modelos matemáticos; donde.

#### **Freundlich.**

- Se calculó el parámetro  $K_F$ .

$$K_F = 10^C$$

- Se calculó el parámetro n.

$$n = \frac{1}{m}$$

#### **Langmuir.**

- Se calculó el parámetro  $q_{\max}$ .

$$q_{\max} = \frac{1}{m}$$

- Se calculó el parámetro  $K_L$ .

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

### **Halsey.**

- Se calculó el parámetro  $N_h$ .

$$N_h = \frac{-1}{m}$$

- Se calculó el parámetro  $K_h$ .

$$K_h = 10^{N_h C}$$

### **BET.**

- Se calculó el parámetro  $A$ .

$$A = \left( \frac{m}{C} \right) + 1$$

- Se calculó el parámetro  $X_m$ .

$$X_m = \frac{1}{AC}$$

### **Sips.**

- Se calculó el parámetro  $\gamma$ .

$$\gamma = -m$$

- Se calculó el parámetro  $K_s$ .

$$K_s = 10^{\frac{c}{-7}}$$

**Redlich-Paterson.**

- Se calculó el parámetro  $\beta$ .

$$\beta = m$$

- Se calculó el parámetro  $A_{RP}$ .

$$A_{RP} = 10^C$$

## ANEXO 2. CÁLCULOS TIPO PARA LA OBTENCIÓN DEL EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN

Los datos utilizados para las construcciones de las isotermas fueron de las pruebas de adsorción de Ni, con la lignina precipitada hasta pH 4 y posteriormente modificada con  $\text{KMnO}_4$ .

$C_o$ (mmol/L)	$C_e$ (mmol/L)	$q_e$ (mmol/g)
$8,7719 \times 10^{-2}$	$2,9977 \times 10^{-3}$	$2,1180 \times 10^{-2}$
$1,7373 \times 10^{-1}$	$4,5733 \times 10^{-3}$	$4,2290 \times 10^{-2}$
$3,5598 \times 10^{-1}$	$8,4653 \times 10^{-3}$	$8,6880 \times 10^{-2}$
$9,0444 \times 10^{-1}$	$4,6244 \times 10^{-2}$	$2,1455 \times 10^{-1}$
1,7714	$3,1766 \times 10^{-1}$	$3,6343 \times 10^{-1}$
3,5598	$7,1708 \times 10^{-1}$	$7,1069 \times 10^{-1}$

$C_s$ (mmol/L)
3,5598

A continuación se les mostrarán los siete modelos matemáticos utilizados para describir el comportamiento del fenómeno de adsorción de éste trabajo, junto con los valores de sus parámetros hallados y los valores de  $q_e$  reportados por los mismos, así como también sus representaciones gráficas.

### Modelos de dos parámetros.

#### Freundlich.

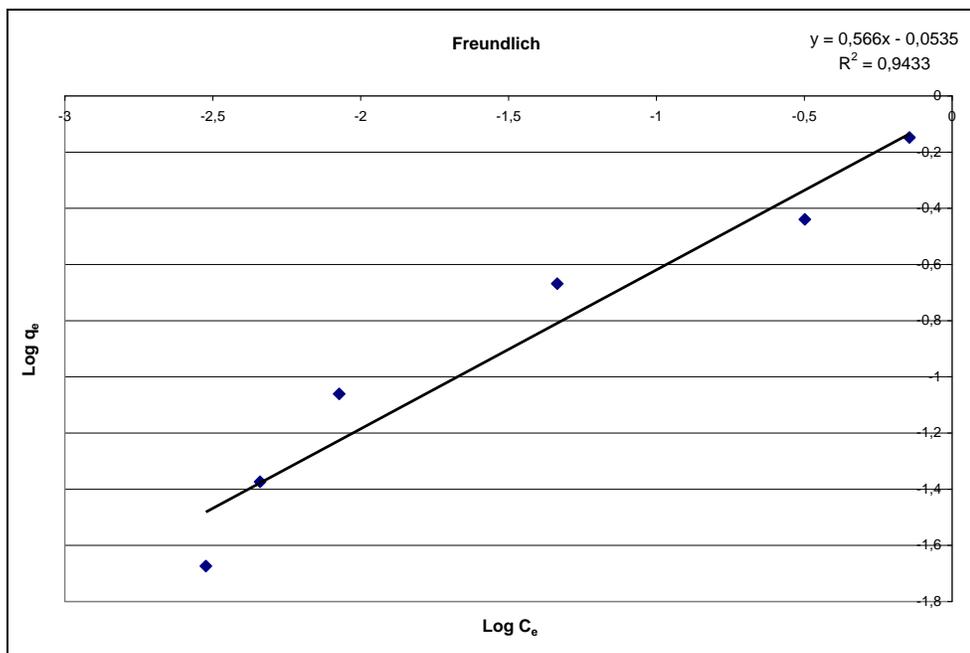
Tomando el modelo de adsorción de Freundlich.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$$

Se realizó la siguiente linealización.

$$\text{Log}(q_e) = \text{Log}(K_F) + \frac{1}{n} \text{Log}(C_e)$$

A continuación se representa la gráfica de los puntos obtenidos de la ecuación anterior, a partir de los datos de  $C_e$  y  $q_e$  suministrados; y su línea de tendencia.



$$\text{Log}(q_e) = 0,566 * \text{Log}(C_e) - 0,0535$$

Los parámetros obtenidos a partir de la ecuación de la recta son los siguientes.

$K_F$ (mmol/g)	$n$
$8,8409 \times 10^{-1}$	1,7667

Partiendo de estos parámetros, se calcularon los valores de  $q_e$  correspondientes a cada valor de  $C_e$ .

$q_e$ (mmol/g)	$C_e$ (mmol/L)
$3,2989 \times 10^{-2}$	$2,9977 \times 10^{-3}$
$4,1897 \times 10^{-2}$	$4,5733 \times 10^{-3}$
$5,9367 \times 10^{-2}$	$8,4653 \times 10^{-3}$
$1,5521 \times 10^{-1}$	$4,6244 \times 10^{-2}$
$4,6196 \times 10^{-1}$	$3,1766 \times 10^{-1}$
$7,3240 \times 10^{-1}$	$7,1708 \times 10^{-1}$

### Langmuir

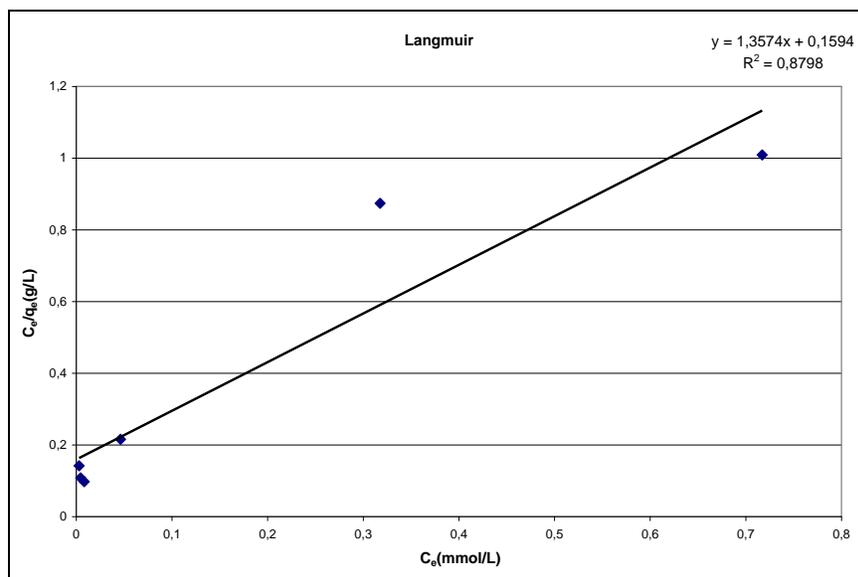
Tomando el modelo de adsorción de Langmuir.

$$q_e = q_{\max} \left( \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \right)$$

Se realizó la siguiente linealización.

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

A continuación se representa la gráfica de los puntos obtenidos de la ecuación anterior, a partir de los datos de  $C_e$  y  $q_e$  suministrados; y su línea de tendencia.



$$\frac{C_e}{q_e} = 1,3574 * C_e + 0,1594$$

Los parámetros obtenidos a partir de la ecuación de la recta son los siguientes.

$K_L$ (L/mmol)	$q_{max}$ (mmol/g)
8,5156	$7,3670 \times 10^{-1}$

Partiendo de estos parámetros, se calcularon los valores de  $q_e$  correspondientes a cada valor de  $C_e$ .

$q_e$ (mmol/g)	$C_e$ (mmol/L)
$1,8338 \times 10^{-2}$	$2,9977 \times 10^{-3}$
$2,7615 \times 10^{-2}$	$4,5733 \times 10^{-3}$
$4,9536 \times 10^{-2}$	$8,4653 \times 10^{-3}$
$2,0814 \times 10^{-1}$	$4,6244 \times 10^{-2}$
$5,3786 \times 10^{-1}$	$3,1766 \times 10^{-1}$
$6,3303 \times 10^{-1}$	$7,1708 \times 10^{-1}$

### Halsey

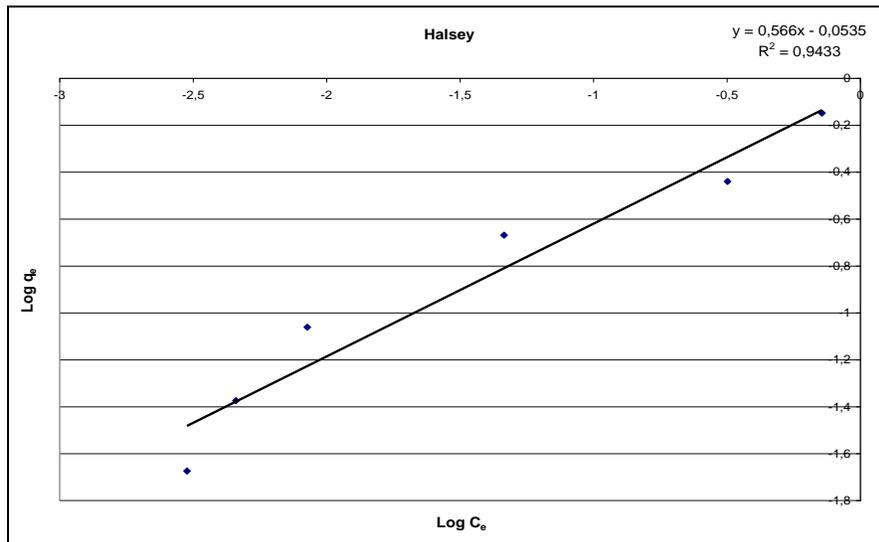
Tomando el modelo de adsorción de Halsey.

$$q_e = \left( \frac{K_h}{C_e} \right)^{\frac{1}{nh}}$$

Se realizó la siguiente linealización.

$$\text{Log}(q_e) = \frac{1}{nh} \text{Log}(K_h) - \frac{1}{nh} \text{Log}(C_e)$$

A continuación se representa la gráfica de los puntos obtenidos de la ecuación anterior, a partir de los datos de  $C_e$  y  $q_e$  suministrados; y su línea de tendencia.



$$\text{Log}(q_e) = 0,566 * \text{Log}(C_e) - 0,0535$$

Los parámetros obtenidos a partir de la ecuación de la recta son los siguientes.

$K_h$	$nh$
1,2431	-1,7667

Partiendo de estos parámetros, se calcularon los valores de  $q_e$  correspondientes a cada valor de  $C_e$ .

$q_e$ (mmol/g)	$C_e$ (mmol/L)
$3,2988 \times 10^{-2}$	$2,9977 \times 10^{-3}$
$4,1897 \times 10^{-2}$	$4,5733 \times 10^{-3}$
$5,9367 \times 10^{-2}$	$8,4653 \times 10^{-3}$
$1,5521 \times 10^{-1}$	$4,6244 \times 10^{-2}$
$4,6196 \times 10^{-1}$	$3,1766 \times 10^{-1}$
$7,3240 \times 10^{-1}$	$7,1708 \times 10^{-1}$

**BET.**

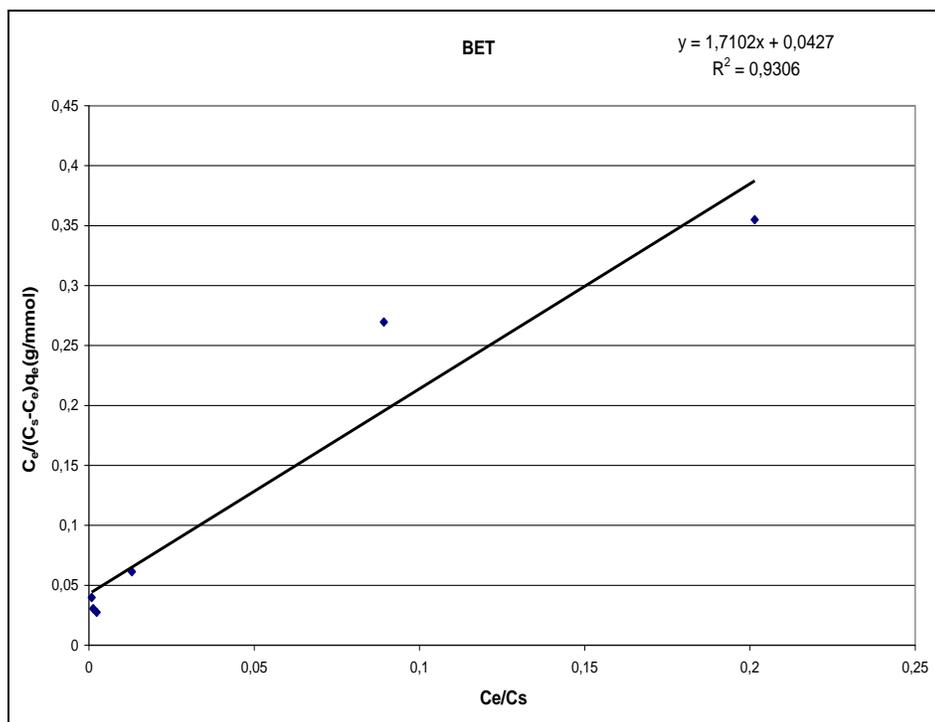
Tomando el modelo de adsorción de BET.

$$q_e = \frac{q_{\max} A C_e}{(C_s - C_e) \left[ 1 + \left( A - \frac{C_e}{C_s} \right) \right]}$$

Se realizó la siguiente linealización.

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e)q_e} = \frac{1}{q_{\max} A} + \frac{A-1}{q_{\max} A} \times \frac{C_e}{C_s}$$

A continuación se representa la gráfica de los puntos obtenidos de la ecuación anterior, a partir de los datos de  $C_e$  y  $q_e$  suministrados; y su línea de tendencia.



$$\frac{C_e}{(C_s - C_e)q_e} = 1,7102 * \frac{C_e}{C_s} + 0,0427$$

Los parámetros obtenidos a partir de la ecuación de la recta son los siguientes.

$q_{\max}$ (mmol/g)	A
$5,7048 \times 10^{-1}$	41,051

Partiendo de estos parámetros, se calcularon los valores de  $q_e$  correspondientes a cada valor de  $C_e$ .

$q_e$ (mmol/g)	$C_e$ (mmol/L)
$4,6939 \times 10^{-4}$	$2,9977 \times 10^{-3}$
$7,1641 \times 10^{-4}$	$4,5733 \times 10^{-3}$
$1,3275 \times 10^{-3}$	$8,4653 \times 10^{-3}$
$7,3320 \times 10^{-3}$	$4,6244 \times 10^{-2}$
$5,4681 \times 10^{-2}$	$3,1766 \times 10^{-1}$
$1,4115 \times 10^{-1}$	$7,1708 \times 10^{-1}$

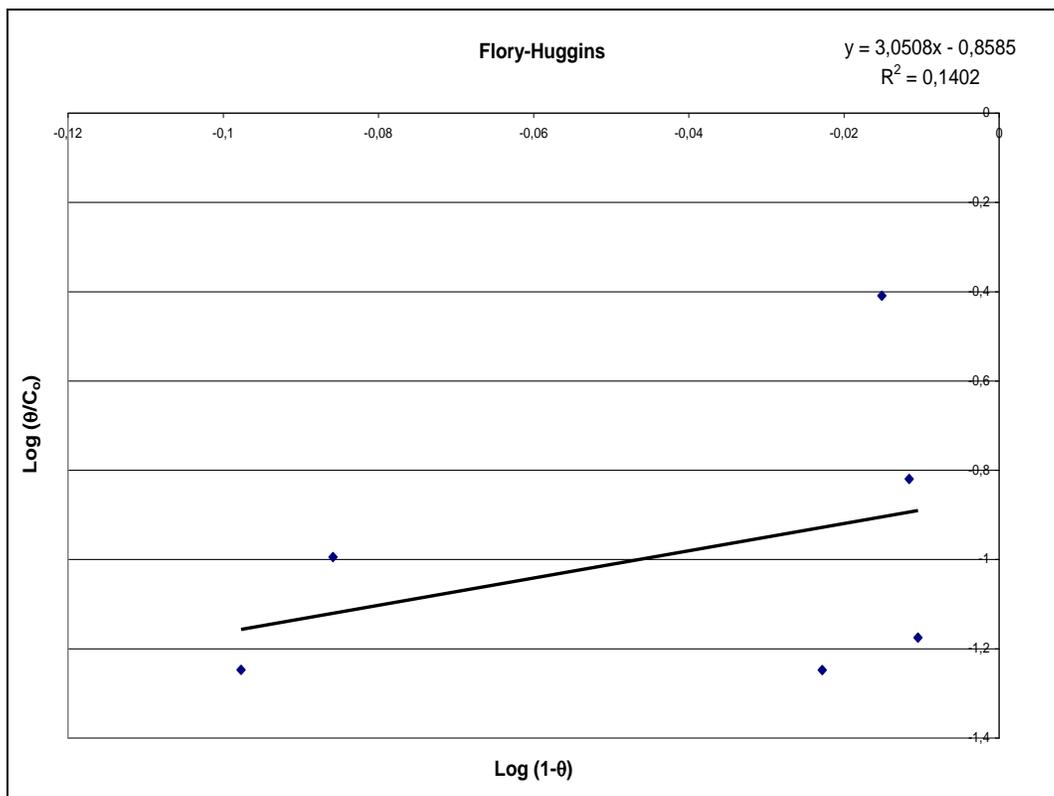
### Flory-Huggins.

El modelo de adsorción de Flory-Huggins esta representado linealmente y por ende no fue necesario realizar una regresión lineal para el ajuste de los datos.

Tomando el modelo de adsorción.

$$\text{Log}\left(\frac{\theta}{C_o}\right) = \text{Log}(K_{FH}) + n_{FH} \text{Log}(1-\theta)$$

Se graficaron los puntos a partir de los datos de  $C_e$  y  $q_e$  suministrados; y su línea de tendencia.



## Modelos de tres parámetros.

### Sips.

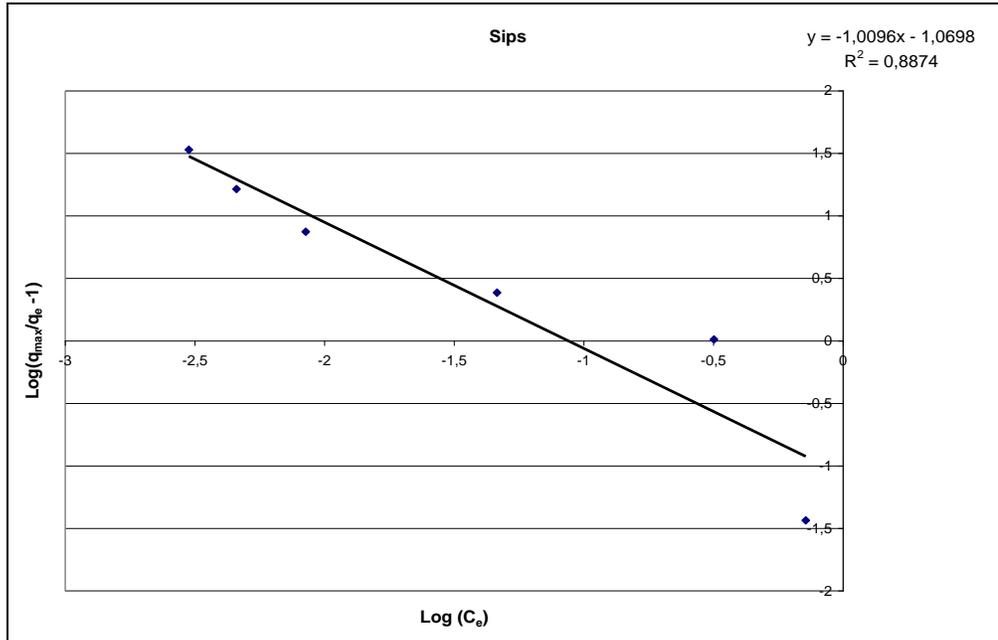
Tomando el modelo de adsorción de Sips.

$$q_e = q_{\max} \left( \frac{(K_L C_e)^\gamma}{1 + (K_L C_e)^\gamma} \right)$$

Se realizó la siguiente linealización.

$$\text{Log} \left( \frac{q_{\max}}{q_e} - 1 \right) = -\gamma * \text{Log}(K_s) - \gamma * \text{Log}(C_e)$$

A continuación se representa la gráfica de los puntos obtenidos de la ecuación anterior, a partir de los datos de  $C_e$ ,  $q_e$  y  $q_{\max}$  suministrados; y su línea de tendencia.



$$\text{Log} \left( \frac{q_{\max}}{q_e} - 1 \right) = -1,0698 - 1,0096 * \text{Log}(C_e)$$

Los parámetros obtenidos a partir de la ecuación de la recta son los siguientes.

$K_s$	$\gamma$
11,471	1,0096

Partiendo de estos parámetros, se calcularon los valores de  $q_e$  correspondientes a cada valor de  $C_e$ .

$q_e$ (mmol/g)	$C_e$ (mmol/L)
$2,3738 \times 10^{-2}$	$2,9977 \times 10^{-3}$
$3,5748 \times 10^{-2}$	$4,5733 \times 10^{-3}$
$6,3891 \times 10^{-2}$	$8,4653 \times 10^{-3}$
$2,5434 \times 10^{-1}$	$4,6244 \times 10^{-2}$
$5,7961 \times 10^{-1}$	$3,1766 \times 10^{-1}$
$6,5828 \times 10^{-1}$	$7,1708 \times 10^{-1}$

### Redlich-Paterson.

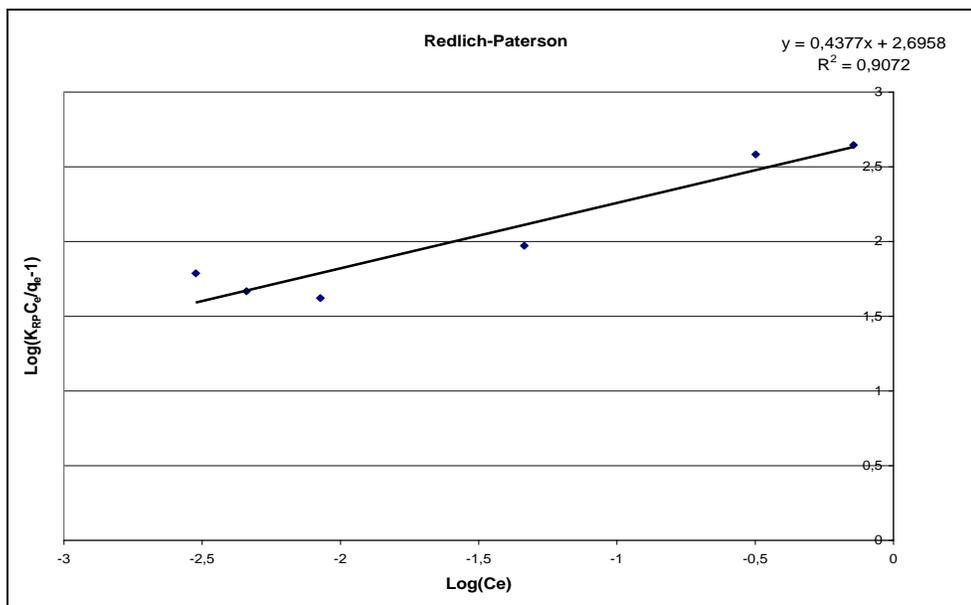
Tomando el modelo de adsorción de Redlich-Paterson.

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + A_{RP} C_e^\beta}$$

Se realizó la siguiente linealización.

$$\text{Log} \left( \left( K_{RP} \frac{C_e}{q_e} \right) - 1 \right) = \beta * \text{Log}(C_e) + \text{Log}(A_{RP})$$

El valor del parámetro  $K_{RP}$  fue encontrado mediante su variación hasta la obtención del valor máximo del  $R^2$ , de la línea de tendencia de los puntos graficados mediante la ecuación anterior; y que se muestra a continuación.



$$\text{Log}\left(\left(K_{RP} \frac{C_e}{q_e}\right) - 1\right) = 0,4377 * \text{Log}(C_e) + 2,6958$$

Los parámetros obtenidos a partir de la ecuación de la recta son los siguientes.

$A_{RP}$	$\beta$
496,36	$4,3770 \times 10^{-1}$

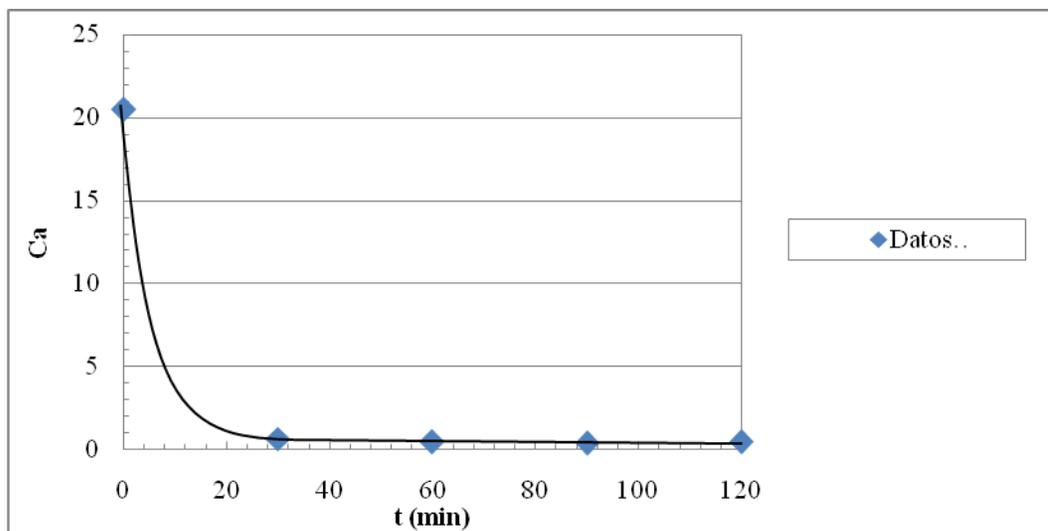
Partiendo de estos parámetros, se calcularon los valores de  $q_e$  correspondientes a cada valor de  $C_e$ .

$q_e$ (mmol/g)	$C_e$ (mmol/L)
$3,2876 \times 10^{-2}$	$2,9977 \times 10^{-3}$
$4,1865 \times 10^{-2}$	$4,5733 \times 10^{-3}$
$5,9480 \times 10^{-2}$	$8,4653 \times 10^{-3}$
$1,5584 \times 10^{-1}$	$4,6244 \times 10^{-2}$
$4,6257 \times 10^{-1}$	$3,1766 \times 10^{-1}$
$7,3188 \times 10^{-1}$	$7,1708 \times 10^{-1}$

### ANEXO 3. OBTENCIÓN DE LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN

#### Cálculos de la K cinética y el orden de reacción.

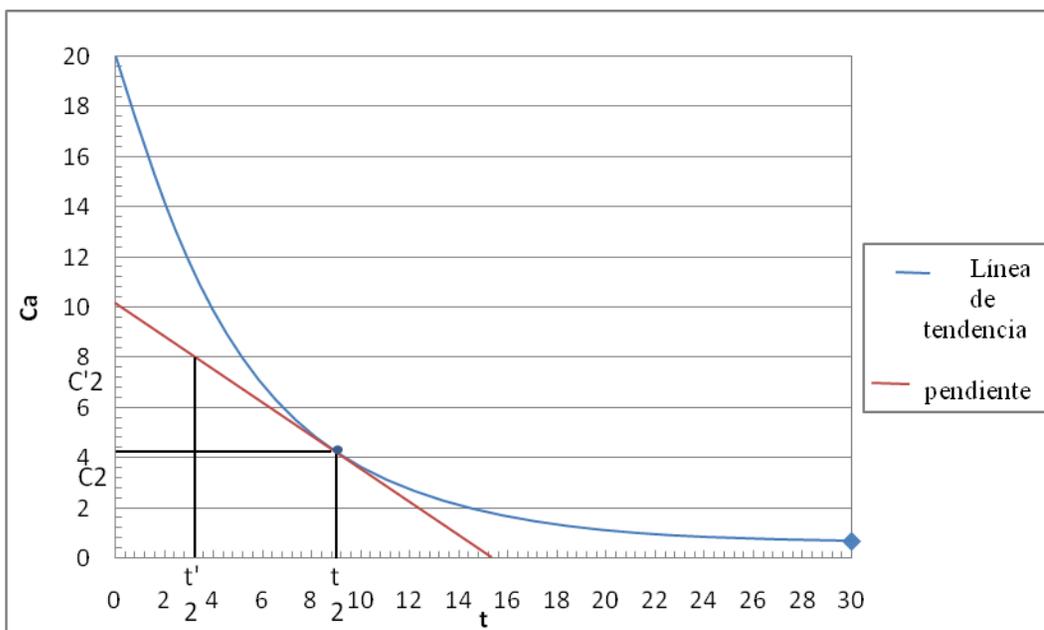
Se realizó una línea de tendencia de los datos graficados, de las pruebas de tiempo en la adsorción de níquel con la lignina precipitada hasta pH4 y posteriormente modificada con  $\text{KMnO}_4$ , utilizando una concentración inicial ( $C_{a0}$ ) de 20,5 ppm.



*Representación gráfica de las pruebas de adsorción con respecto al tiempo tiempo*

#### Método diferencial.

Posteriormente se tomaron 5 puntos equidistantes entre  $t = 0$  y  $t = 30$ , y se tomaron los valores de  $t$ ,  $C_a$ ,  $t'$  y  $C_a'$  para hallar las pendientes de dichos puntos.



Representación gráfica de la pendiente para el método diferencial.

Se calcularon las 5 pendientes (m) de la siguiente manera.

$$m = \frac{dCa}{dt} = \frac{\square Ca}{\square t} = \frac{Ca - Ca'}{t - t'}$$

Obteniendo los valores siguientes.

T (min)	Ca (ppm)	t'	Ca'	$\frac{dCa}{dt}$ (m)
3	11,8	1,1	16	-2,2105
9	4,3	3,2	8	-0,6379
15	1,85	5,9	4	-0,2362
21	1	9,3	2	-0,0854
27	0,7	14	1	-0,0230

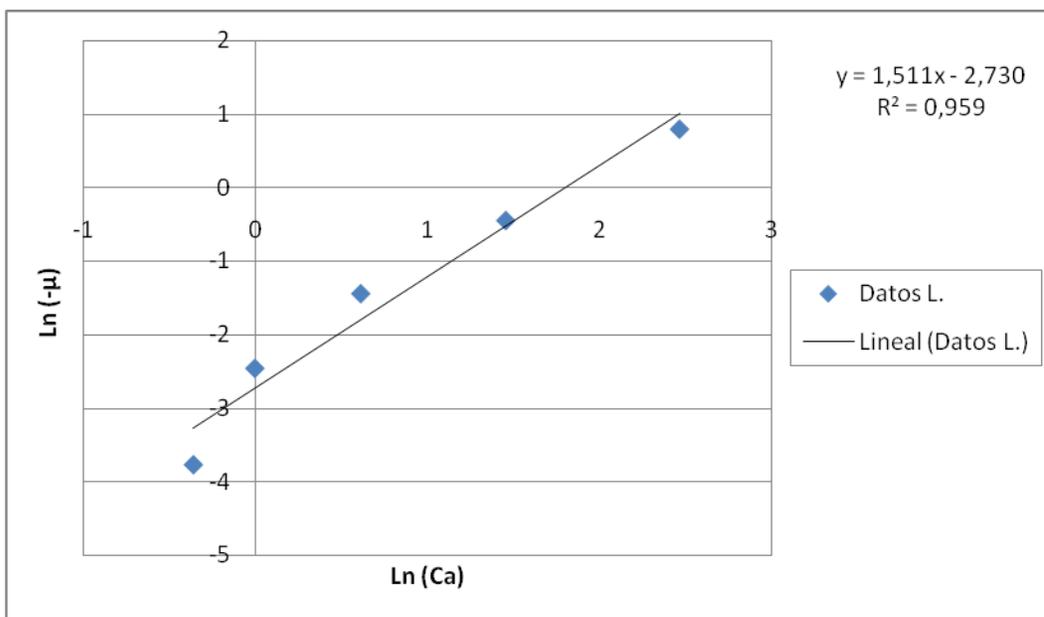
Partiendo de la ecuación de la velocidad de reacción, se tiene que.

$$(-\mu) = -\frac{dCa}{dt} = KCa^n$$

Linealizando la ecuación de velocidad.

$$\text{Ln}(-\mu) = \text{Ln}(K) + n\text{Ln}(Ca)$$

A continuación se presenta la gráfica  $\text{Ln}(-\mu)$  en función de  $\text{Ln}(Ca)$ .



*Representación gráfica de los datos experimentales en la ecuación lineal de velocidad.*

Obteniéndose la siguiente ecuación.

$$\text{Ln}(-\mu) = 1,511\text{Ln}(Ca) - 2,730$$

Con los datos de la ecuación anterior, se despejaron la K cinética y el orden de reacción.

K	n
0,0652	1,511

### Método integral.

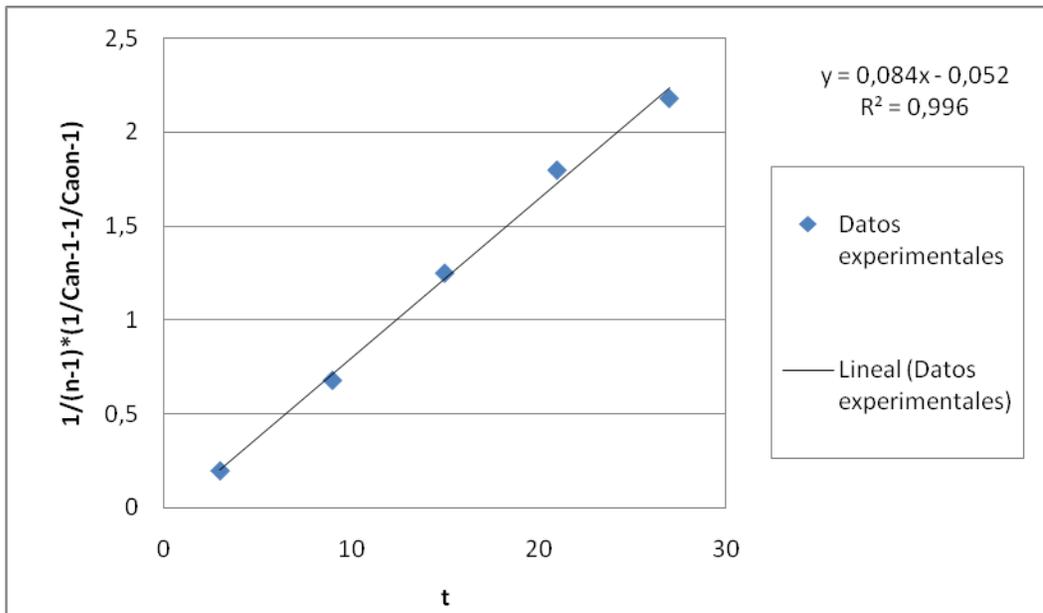
Se tomó la ecuación de diseño para un reactor por cargas (RPC).

$$t = \int_{C_{a0}}^{C_a} \frac{dC_a}{K C_a^n}$$

La misma fue integrada para  $n \neq 1$  y quedó de la siguiente manera.

$$Kt = \frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{C_a^{n-1}} - \frac{1}{C_{a0}^{n-1}} \right)$$

Posteriormente se graficaron los datos anteriores y la representación resultante mostró una tendencia lineal utilizando el valor de n del método diferencial; dicho valor se fue variando hasta conseguir el mejor  $R^2$  para la ecuación de la línea de tendencia de los puntos graficados.



*Representación gráfica de los datos experimentales en la ecuación de diseño para un RPC.*

Donde el valor de  $K$ , es la pendiente de la recta y el valor de  $n$  es el fijado luego del proceso iterativo hasta hallar el mejor ajuste de la línea de tendencia.

<b>K</b>	<b>n</b>
0.084	1,38