

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

OBTENCIÓN DE LIGNINAS ALCALINAS MODIFICADAS POR MEDIO DE AGENTES OXIDANTES.

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Rivas R., Gabriela I.
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2007

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

OBTENCIÓN DE LIGNINAS ALCALINAS MODIFICADAS POR MEDIO DE AGENTES OXIDANTES.

TUTORES ACADÉMICOS: Prof. Francisco Yánez.
Prof. Narciso Pérez.

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Rivas R., Gabriela I.
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2007

Caracas, Noviembre del 2007

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller Gabriela I., Rivas R., titulado:

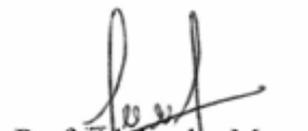
**“Obtención de Ligninas alcalinas modificadas
por medio de agentes oxidantes.”**

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.



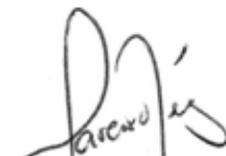
Prof. Adriana García

Jurado



Prof. Alejandra Meza

Jurado



Prof. Narciso

Tutor



Prof. Francisco Yáñez

Tutor

DEDICATORIA

Hoy en día he logrado culminar unas de mis metas, la de convertirme en Ingeniero Químico!!! Esta gran felicidad la quiero compartir con las personas más importantes de mi vida, mi familia! Mis padres Salvador Rivas y Astrid de Rivas, con mis hermanos Izarahí y Rodrigo, mi tía Nena y finalmente con mi novio y futuro compañero César Fonseca.

En especial quiero dedicar este trabajo a una personita que siempre se encontrará viva en mi corazón y pensamiento, a mi prima Aniely Conde.

Gracias!!!

Gabriela I. Rivas R.

AGRADECIMIENTOS

Ante todo gracias a Dios por iluminarme a lo largo de este camino y enseñarme la dirección correcta.

A mis padres Salvador y Astrid gracias por su apoyo incondicional y por entenderme en todo momento. A mi hermana Izarahí y tía Nena gracias por apoyarme en los momentos difíciles. A mi hermano Rodrigo por estar siempre conmigo.

A César gracias por haber confiado en mí, haberme apoyado en momentos difíciles, gracias por todo tu amor, paciencia y comprensión.

A mi fiel e inseparable compañera Puchi, que siempre me acompañaba todas esas noches de desvelo y días de estudios.

A mis amigas Mayerlim, Lily, Zuriday, Barbara, Sara, Yerli, Eylliana, quienes han estado a mi lado por muchos años apoyándome y compartiendo este momento especial conmigo.

A Narciso Pérez y Francisco Yáñez por darme la oportunidad de efectuar este trabajo de grado el cual me ha dado tanta dicha realizarlo.

A Johliny y Diego, por su valiosa ayuda durante el tiempo de trabajo en el Laboratorio del Carbón de la Universidad Simón Bolívar.

Le agradezco a la Universidad Central de Venezuela y sobre todo a la escuela de Ingeniería Química, a sus profesores por haber contribuido con sus enseñanzas en mi formación profesional, en especial al profesor Humberto Kum y José Moreno por sus consejos y palabras de aliento.

Gabriela I. Rivas R.

Rivas R., Gabriela I.

**OBTENCIÓN DE LIGNINAS ALCALINAS MODIFICADAS POR
MEDIO DE AGENTES OXIDANTES.**

Tutores Académicos: Prof. Narciso Pérez. Prof. Francisco Yáñez.

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

Año 2007, 130 pág.

Palabras Claves: Adsorción, Lignina, Oxidación, Metales pesados.

Resumen.

El empleo de materiales biológicos como biosorbentes de metales tóxicos ofrece una alternativa económica a los métodos y procesos ya existentes para la destoxificación y recuperación de metales pesados presentes en corrientes líquidas. En este sentido se propuso el empleo de la lignina como adsorbente de los metales Ni^{+2} y V^{+5} provenientes de licores ácidos (LIM) producidos de la desmetalización y desulfuración del coque de petróleo obteniendo resultados prometedores.

Para optimizar el proceso de adsorción del Níquel y el Vanadio con la lignina se propuso aumentar la cantidad de grupos oxidativos en la superficie que pueden reaccionar con los metales. Lográndose esto mediante la oxidación de las cadenas hidrocarbonadas con la ayuda de agentes oxidantes como lo son el $KMnO_4$ y por tratamiento térmico con aire, produciendo así mas sitios de adsorción de iones metálicos y por ende se incrementaría la capacidad adsortiva de la lignina.

Para lograr este objetivo se realizó el diseño de procedimientos experimentales capaces de modificar la lignina por las siguientes alternativas: a) El método directo, el cual consiste en poner en contacto el agente oxidante con la lignina. b) tratamiento térmico utilizando aire caliente y c) vapor de agua. Por otra parte se buscó determinar qué efectos tienen sobre la oxidación algunas variables de operación, tales como: concentración del agente oxidante, cantidad de agente oxidante, tiempo de oxidación, esto mediante el empleo de "Diseño Factorial 2^k " y por tratamiento térmico, se desea que estas mismas condiciones generen la mejor capacidad adsorbente. Para la aplicación de estas alternativas a nivel de laboratorio se tuvo que llevar a cabo el montaje de los equipos correspondientes al proceso de modificación de la lignina y desarrollar las pruebas necesarias.

Para la modificación de lignina con vapor de agua, no se pudo lograr la oxidación deseada, cuando el vapor de agua se ponía en contacto con la lignina se formaba una pasta que impedía el paso de vapor a través de ella, esto pudo suceder debido que la

lignina tiene propiedades hidrofílicas. Por lo que este método de modificación no fue considerado aceptable en el presente trabajo.

El proceso de oxidación con KMnO_4 originó un aumento de la masa de la lignina luego de ser oxidada, esto sólo sucedió al emplear altas concentraciones lo cual pudo corresponder a la formación de nuevos grupos aldehídos o ácidos carboxílicos que se originaron de la oxidación, del mismo modo hubo una importante coloración de las muestras de lignina tratadas, tanto para concentraciones altas como para concentraciones bajas. Con respecto al proceso de adsorción con la lignina modificada con KMnO_4 la mayoría de las experiencias obtenidas arrojaron resultados favorables para la adsorción del Vanadio siendo el de más alto valor a las condiciones de concentración alta (0,15 M), cantidad de agente oxidante baja (50 ml) y tiempo de oxidación bajo (10 min) expresado en la experiencia (100) con 97,08% contra un 11% de la lignina sin modificar, obteniéndose así una apreciable mejora en la adsorción. Sin embargo no se pudo decir lo mismo para la adsorción de Níquel, el empleo de este oxidante desmejora la adsorción de dicho metal ya que todas las experiencias dieron por debajo del porcentaje de adsorción de la lignina sin modificar 87,03%, esta desmejora pudo suceder debido a que los grupos creados por la oxidación no formaron un complejo con el Ni^{+2} lo suficientemente estable.

En el proceso de oxidación por tratamiento térmico con aire, se obtuvo un cambio significativo en la estructura de la lignina debido que los porcentajes de adsorción para Níquel descendieron 5% por debajo del porcentaje de la lignina original 87,03%. En cambio para la adsorción de Vanadio todas las experiencias produjeron porcentajes de adsorción superiores al 11% de la lignina sin modificar con un valor máximo de 42,23% en la experiencia realizada a 100°C y 30min.

Se reporta un valor que se denomina “eficiencia” que trata de relacionar la cantidad de lignina oxidada con su capacidad adsorptiva. Las condiciones que produjeron gran cantidad de lignina oxidada con mejor adsorción de Vanadio fueron: concentración de KMnO_4 0,15M, tiempo de oxidación 60min y volumen de oxidante 50ml expresada en la experiencia 101 con una adsorción de 98,35% y eficiencia de $10,367 \times 10^{-3}$ mgV/mg lig_ original.

Los espectros de IR de la lignina sin modificar como las ligninas modificadas con KMnO_4 y tratamiento térmico con aire, confirmaron la presencia de los grupos funcionales típicos los cuales son: hidroxilos tanto alifáticos como fenólicos, éteres, metóxilos, carbonilos y grupos guayacil.

ÍNDICE GENERAL

<i>Contenido</i>	<i>Pág.</i>
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO I.....	3
I.1. Planteamiento del problema.....	3
I.2. Objetivos.....	5
I.2.1. General.....	5
I.2.2. Específicos.....	5
CAPÍTULO II	
FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	6
II.1. Adsorción.....	6
II.1.1. Mecanismo General de la Adsorción.....	8
II.1.2. Parámetros que influyen en el proceso de adsorción.....	9
II.1.3. Modelos empíricos de adsorción.....	11
II.2. Biosorción.....	13
II.2.1. Lignina.....	14
II.2.2. Estructura de la Lignina.....	17
II.2.3. Obtención Industrial de la Lignina.....	18
II.2.3.1. Ligninas alcalinas.....	19
II.3. Reacciones de Modificación de la Lignina	19
II.4. Oxidación de biopolímeros.....	26
II.4.1. Agentes Oxidantes.....	26
II.5. Métodos de Análisis de los grupos funcionales.....	29
II.5.1. Espectroscopia de infrarrojo IR.....	29
II.5.1.1. El espectro de IR para la Lignina.....	33
CAPÍTULO III	
ANTECEDENTES DE LIGNINA MODIFICADA.....	35
CAPÍTULO IV	
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y PROCEDIMIENTO	

EXPERIMENTAL.....	41
IV.2 Proceso experimental.....	41
IV.2.1 Precipitación de los agentes oxidantes en la lignina.....	41
IV.2.2 Estudio espectroscópico de infrarrojo (IR).....	46
IV.2.3 Preparación de las soluciones de metales.....	46
IV.2.4 Proceso de Adsorción.....	46
CAPÍTULO V	
MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPOS.....	49
V.1. Materiales y Reactivos para el desarrollo experimental.....	49
V.1.1. Materiales y Reactivos.....	49
V.1.2. Equipos.....	51
V.1.2.1 Plancha de agitación.....	51
V.1.2.2 Balanza analítica.....	52
V.1.2.3 pH-metro.....	52
V.1.2.4 Espectrómetro de plasma acoplado inductivo.....	53
V.1.2.5 Espectroscopio de infrarrojo.....	54
CAPÍTULO VI	
DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	56
VI.1. Caracterización de la Lignina Indulin AT.....	56
VI.2 Análisis de espectros de IR.....	57
VI.3 Análisis cualitativos del proceso de oxidación.....	60
VI.3.1 Oxidación de la lignina con Vapor de agua.....	60
VI.3.2 Oxidación de la lignina con el agente oxidante KMnO_4	61
VI.3.2.1 Análisis IR de las ligninas modificadas con KMnO_4	64
VI.3.2.2 Proceso de adsorción de la lignina modificada con KMnO_4	68
VI.3.2.3 Eficiencia del proceso de oxidación- adsorción de la lignina para la modificación con KMnO_4	77
VI.3.3 Oxidación de la lignina con aire.....	81
VI.3.3.1 Análisis IR de las ligninas modificadas con aire caliente.....	83

VI.3.3.2 Proceso de adsorción de la lignina modificada por tratamiento térmico.....	86
VI.3.3.3 Eficiencia del proceso de oxidación- adsorción de la lignina para el tratamiento térmico.....	88
VI.4 Comparación de las ligninas oxidadas por KMnO_4 y aire en los procesos de adsorción.....	92
CONCLUSIONES.....	95
RECOMENDACIONES.....	100
BIBLIOGRAFÍA.....	101
ANEXOS.....	108
A.1. Medidas de seguridad de los reactivos.....	108
A.1.1. Medidas de seguridad de la lignina.....	108
A.1.2. Medidas de seguridad de las soluciones de Níquel.....	109
A.1.3. Medidas de seguridad de las soluciones de Vanadio.....	110
A.2 Preparación de las soluciones de KMnO_4	111
A.3 Cálculo para la obtención de los porcentajes de adsorción.....	112
A.4 Cálculo de la Eficiencia de lignina oxidada para el metal X.....	114
A.5 Espectros IR de las Ligninas modificadas con KMnO_4	116
A.5.1 Experiencia (0,15M-200ml-60min).....	116
A.5.2 Experiencia (0,15M-200ml-10min).....	117
A.5.3 Experiencia (0,15M-50ml-60min).....	118
A.5.4 Experiencia (0,15M-50ml-10min).....	119
A.5.5 Experiencia (0,01M-200ml-60min).....	120
A.5.6 Experiencia (0,01M-200ml-10min).....	121
A.5.7 Experiencia (0,01M-50ml-60min).....	122
A.5.8 Experiencia (0,01M-50ml-10min).....	123
A.6 Espectros IR de las ligninas modificadas con tratamiento térmico aire.....	124
A.6.1 Experiencia 70°C-30min.....	124
A.6.2 Experiencia 70°C-60min.....	125
A.6.3 Experiencia 100°C-30min.....	126

A.6.4 Experiencia 100°C-60min.....	127
A.6.5 Experiencia 150°C-30min.....	128
A.6.6 Experiencia 150°C-60min.....	129
A.7 Espectro IR de la Lignina sin modificar.....	130

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Contenido</i>	<i>Pág.</i>
Tabla N°1 Asignaciones de las bandas del espectro de infrarrojo de ligninas de Eucalipto.....	33
Tabla N°2 Datos correspondientes a la modificación de Lignina con el Oxidante.....	42
Tabla N°3 Datos correspondientes a la modificación de Lignina con KMnO_4	43
Tabla N°4 Datos correspondientes a la modificación de Lignina con aire.....	45
Tabla N°5 Datos correspondientes a la adsorción de metales sobre lignina modificada.....	48
Tabla N°6 Características de la lignina Indulin AT.....	50
Tabla N°7 Toxicidad del Permanganato de Potasio.....	50
Tabla N°8 Boletín Informativo de MeadWestvaco.....	56
Tabla N°9 Datos de la masa de la lignina original y lignina oxidada.....	62
Tabla N°10 Eficiencia (ϵ_f) de lignina para el Níquel.....	78
Tabla N°11 Eficiencia de lignina para el Vanadio.....	80
Tabla N°12 Datos de la masa de la lignina original y lignina oxidada del tratamiento térmico con aire.....	82
Tabla N°13 Eficiencia de la lignina para el Níquel.....	89
Tabla N°14 Eficiencia de la lignina para el Vanadio.....	91
Tabla N° 15 Concentraciones finales de Níquel y Vanadio para las experiencias por contacto directo con KMnO_4	112
Tabla N°16 Concentraciones finales de Níquel y Vanadio para las experiencias de lignina modificada por tratamiento térmico con aire.....	113
Tabla N° 17 Porcentaje de adsorción Níquel y Vanadio para las experiencias por contacto directo con KMnO_4	114
Tabla N° 18 Porcentaje de adsorción Níquel y Vanadio para las experiencias por	

la modificación del tratamiento térmico.....	114
Tabla N° 19 Eficiencia (ϵ_f) de lignina para el Níquel y el Vanadio para las experiencias por contacto directo con KMnO_4	115
Tabla N° 20 Eficiencia (ϵ_f) de lignina para el Níquel y el Vanadio para las experiencias por la modificación del tratamiento térmico con aire.....	115

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Contenido</i>	<i>Pág.</i>
Figura N° 1 Adsorción Física y Química	7
Figura N° 2 Bioacumulación de metales pesados.....	13
Figura N° 3 Bioadsorción de metales pesados.....	14
Figura N° 4 Monómeros precursores de lignina	16
Figura N° 5 Unidad fenilpropano.....	17
Figura N° 6 Estructura de la lignina	18
Figura N° 7 Mecanismo de reacción fenol-metanal.....	21
Figura N° 8 Reacción de aminación.....	22
Figura N° 9 Reacción de halogenación (formación de halolignina).....	24
Figura N° 10 Reacción de Sulfonación.....	25
Figura N° 11 Zonas espectrales Infrarrojas.....	29
Figura N° 12 Vibración de elongación.....	31
Figura N° 13 Vibraciones de un grupo de átomos (+ y – se refieren a vibraciones perpendiculares al plano del papel).....	32
Figura N°14 Solución Lignina-oxidante.....	44
Figura N°15.Esquema para la modificación de la lignina con el tratamiento térmico empleando aire.....	44
Figura N°16 Montaje para el tratamiento térmico con vapor de agua.....	45
Figura N°17. Regulación de pH de la solución.....	47
Figura N°18 Filtración de las soluciones.....	47
Figura N° 19. Placa de agitación.....	52
Figura N° 20 Balanza Analítica.....	52
Figura N° 21 pH-metro.....	53
Figura N° 22 Equipo de Espectrómetro de plasma acoplado inductivo.....	54
Figura N° 23 Equipo de Espectrofotómetro de infrarrojo.....	55
Figura N° 24: Espectros IR de Indulin AT.....	57

Figura N° 25 Estructura de la Lignina.....	58
Figura N° 26 Diferencia de color en las ligninas.....	63
Figura °N 27 Mecanismo de oxidación con permanganato de potasio.....	64
Figura N°28 Espectro de IR de lignina oxidada con KMnO_4 por la experiencia 111.....	65
Figura N°29 Espectros de IR de lignina oxidada con KMnO_4	67
Figura N° 30 Porcentaje de adsorción (Níquel) para las experiencias por contacto directo con KMnO_4	69
Figura N° 31 Porcentaje de adsorción (Vanadio) para las experiencias por contacto directo con KMnO_4	73
Figura N° 32 Eficiencia de Níquel en función de las experiencias.....	79
Figura N° 33 Eficiencia de Vanadio en función de las experiencias.....	81
Figura N° 34 Comparación de ligninas a temperatura 250°C y sin modificar.....	82
Figura °N 35 Mecanismo de combustión.....	83
Figura N° 36 Espectro de IR de lignina oxidada con aire caliente con la experiencia 100°C -30min.....	84
Figura N° 37 Espectros IR de lignina modificada con aire caliente.....	85
Figura N° 38 Porcentaje de adsorción (Níquel) para las experiencias de lignina modificada por tratamiento térmico.....	87
Figura N° 39 Porcentaje de adsorción (Vanadio) para las experiencias de lignina modificada por tratamiento térmico.....	88
Figura N° 40 Eficiencia de Níquel en función de las experiencias.....	90
Figura N° 41 Eficiencia de Vanadio en función de las experiencias	92
Figura N° 42 Comparación de las modificaciones con KMnO_4 y tratamiento térmico con aire para la adsorción del Níquel.....	93
Figura N° 43 Comparación de las modificaciones con KMnO_4 y tratamiento térmico con aire para la adsorción de Vanadio.....	94
Figura N° 44 IR de la experiencia (111)	116
Figura N° 45 IR de la experiencia (110)	117
Figura N° 46 IR de la experiencia (101)	118

Figura N° 47 IR de la experiencia (100)	119
Figura N° 48 IR de la experiencia (011)	120
Figura N° 49 IR de la experiencia (010).....	121
Figura N° 50 IR de la experiencia (001).....	122
Figura N° 51 IR de la experiencia (000).....	123
Figura N° 52 IR de la experiencia 70°C-30min.....	124
Figura N° 53 IR de la experiencia 70°C-60min.....	125
Figura N° 54 IR de la experiencia 100°C-30min.....	126
Figura N° 55 IR de la experiencia 100°C-60min.....	127
Figura N° 56 IR de la experiencia 150°C-30min.....	128
Figura N° 57 IR de la experiencia 150°C-60min.....	129
Figura N° 58 IR de la lignina sin modificar.....	130

INTRODUCCIÓN

La utilización de materiales biológicos como biosorbentes de metales pesados ofrece una alternativa económica a los métodos y procesos ya existentes para la limpieza y recuperación de metales pesados en corrientes líquidas, por lo que cada día se desarrollan procesos que involucren estos materiales. Es por este motivo que el Grupo de Tecnologías Alternativas Limpias (Tecall) de la Universidad Simón Bolívar (USB) ha venido trabajando en la remoción de Ni y V provenientes de la desmetalización del coque, obteniendo resultados prometedores.

La capacidad adsorptiva de los biosorbentes es debida a que contienen una variedad de grupos funcionales en su superficie que pueden retener especies iónicas de un tamaño y carga específica. Entre los biosorbentes comunes se tienen el quitosán, lignina, las algas marinas, corcho, hongos, etc. La lignina que se empleará en este estudio, es el recurso renovable más abundante, ya que deriva de árboles, plantas, residuos de producción agrícola e industrial. Esta última actividad provee una de las fuentes más importantes, ya que de la producción de papel se obtiene un licor llamado licor negro que contiene alrededor del 10 % en peso de lignina y que es considerado un pasivo ambiental debido al riesgo que representa para el medio ambiente, sin embargo hasta los momentos no se tiene un uso para este licor, muchas veces es considerado un desecho de los procesos industriales.

Trabajos anteriores han probado que la lignina proveniente de los licores negros es efectiva en la remoción de trazas de metales tóxicos tales como Ni y V, siendo mejores los resultados con el primero que con el segundo, lo cual se puede deber a la presencia limitada de grupos oxidativos en la superficie de la misma, por lo que una vía para mejorar la capacidad adsorptiva de la lignina es la oxidación química de la superficie (adicionando oxígeno a dicha molécula), ya que aumentaría la cantidad de centros activos disponibles.

El objetivo principal de esta investigación es modificar estructura superficial de la lignina para incrementar la capacidad adsorptiva empleando un agente oxidante, logrando obtener un novedoso adsorbente el cual sea capaz de remover metales pesados en el coque del petróleo y ser competitivo con los que se encuentran en el mercado como lo es el carbón activado.

Entre los agentes oxidantes utilizados se encuentran el permanganato de potasio y el aire, ya que estos agentes tienen la capacidad de romper las cadenas carbonadas pero sin causar degradaciones importantes a la lignina. Por otra parte con este estudio se pudo determinar los efectos que tienen sobre la oxidación algunas variables de operación, tales como: concentración del agente oxidante, cantidad de agente oxidante, tiempo de oxidación y tratamiento térmico.

Este trabajo cuenta básicamente con tres secciones fundamentales, la primera sección está constituida por los fundamentos teóricos, la cual se basó en la búsqueda y revisión bibliográfica relacionada al proceso de adsorción de metales pesados sobre la lignina, así como también se presentaron los primeros resultados referentes al proceso de modificación de la lignina y a la definición de los grupos funcionales presentes en ella.

En la segunda sección se planteó una propuesta de la metodología básica empleada. Con respecto al procedimiento experimental se llevaron a cabo los montajes de equipos correspondientes al proceso de modificación de la lignina a nivel de laboratorio, donde se pudieron desarrollar las pruebas necesarias y así mejorar la capacidad adsorptiva de ésta.

Por último, la tercera sección corresponde a la discusión y análisis de los resultados obtenidos con la modificación de la lignina, obteniéndose de esta manera los argumentos para concluir y realizar las recomendaciones pertinentes del trabajo.

CAPÍTULO I***1.1. Planteamiento del Problema***

Venezuela es uno de los mayores productores del subproducto denominado coque producido en las refinerías y mejoradoras ubicadas en nuestro país. Este coque se puede comercializar como combustible, sin embargo, debido a que exhibe altas concentraciones de azufre y metales pesados (Níquel y Vanadio) se dificulta la posibilidad de poder emplearlo como combustible y por lo tanto disminuye su precio.

El grupo de Tecnologías Alternativas Limpias (TECall) de la Universidad Simón Bolívar en Venezuela ha venido trabajando en el aumento del valor agregado del coque de petróleo por medio de un proceso de digestión ácida con microondas que permite la desmetalización y desulfuración de este combustible, pero que genera una corriente ácida residual que contiene los contaminantes extraídos que debe ser tratada para que pueda ser reutilizada, en este sentido el grupo TECall ha planteado el uso de biopolímeros como la lignina proveniente de los licores negros de la industria papelera para la adsorción de los contaminantes presentes en la solución ácida residual.

Estudios anteriores han demostrado la capacidad adsortiva de la lignina sobre el Níquel y el Vanadio (Pérez et al, 2006a); más aun han demostrado la competitividad como adsorbente con respecto al carbón activado (Pérez et al, 2006b). Esto a pesar que los mecanismos de adsorción de ambos materiales son completamente diferentes, adsorción física para el caso del carbón activado y química para la lignina.

Para optimizar el proceso de adsorción del Níquel y el Vanadio con lignina se han propuesto dos alternativas: a) mejorar la capacidad adsortiva de la lignina; y b) mejorar las condiciones en que entran en contacto el adsorbato con el adsorbente.

El aumento de la capacidad adsortiva de la lignina puede lograrse aumentando el área superficial disponible para la adsorción ó aumentando la cantidad en la superficie de grupos capaces de adsorber los metales estudiados.

La estructura química de la lignina, posee grupos funcionales que contienen oxígeno tales como: metóxilos, hidroxilos tanto alifáticos como fenólicos, y grupos carboxilos, sirviendo estos como centros activos. Según trabajos de investigación (Pérez et al, 2006a) la adición de oxígenos a la superficie de la lignina aumenta su capacidad de adsorción.

La adsorción con lignina es fundamentalmente química, la vía que probablemente reporte los mejores resultados es aumentando la cantidad de grupos en la superficie que puedan reaccionar con los metales, ésto se obtendría mediante la oxidación de las cadenas hidrocarbonadas, originando así mas sitios de adsorción de iones metálicos y por ende se incrementaría la capacidad adsortiva de la lignina.

Para lograr esta oxidación se emplearán agentes oxidantes lo suficientemente fuertes como para romper estas cadenas pero con el mínimo daño a la estructura polimérica que permita la adsorción de los metales sobre los nuevos grupos formados.

El objetivo de este trabajo es seleccionar un agente oxidante adecuado con las condiciones en las cuales la lignina llegue a adsorber mayormente posible los metales de Ni y V, dando así una vía para aumentar su capacidad adsortiva.

1.2.- Objetivo(s)***1.2.1.- General***

Obtener una lignina modificada con el empleo de un agente oxidante, que posea una mayor capacidad adsortiva que la obtenida por precipitación típica de licores negros de la industria papelera.

1.2.2.-Específicos

1. Establecer la capacidad adsortiva de la lignina proveniente de los licores negros de la industria papelera nacional (lignina nacional).
2. Identificar los grupos presentes en la lignina (lignina nacional) por el método de Espectroscopia de Infrarrojo (IR).
3. Evaluar los posibles agentes oxidantes a ser empleados usando matrices de evaluación.
4. Diseñar un procedimiento experimental que permita poner en contacto la lignina nacional con los agentes oxidantes seleccionados.
5. Obtener la lignina modificada.
6. Identificar los grupos funcionales presentes en la lignina modificada.
7. Evaluar la capacidad adsortiva de la lignina modificada sobre el Níquel y el Vanadio.
8. Comparar la capacidad adsortiva de la lignina antes y después de ser modificada.

CAPÍTULO II***Fundamentos Teóricos******II.1. Adsorción***

La adsorción es el proceso en el cual sustancias disueltas se adhieren en la superficie de algún líquido o sólido. La sustancia que se adsorbe es el adsorbato y el material sobre el cual lo hace es el adsorbente. Cuando el adsorbato se fija a la superficie del adsorbente lo realiza por fuerzas físicas o por reacción química para formar un compuesto distinto sobre la superficie del mismo. Se diferencia de la absorción en que esta última implica la penetración de una sustancia en la estructura interna de otra, la sustancia no se retiene en la superficie sino que, penetra ya sea el cuerpo de un sólido o un líquido.

En la adsorción, las moléculas pueden enlazarse de dos formas a una superficie por: adsorción física (fisisorción) y adsorción química (quimisorción). La diferencia entre ellas radica en el tipo de interacciones entre el adsorbente y el adsorbato. (Barrow, 1964)

Mediante el proceso de adsorción física las especies pueden adsorberse en varias capas consecutivas de una forma rápida y reversible, dependiendo básicamente del pH de la disolución y de la naturaleza química de la especie adsorbida.

La adsorción física está causada principalmente por las fuerzas de van der Waals y electrostáticas, dándose éstas entre las moléculas del adsorbato y los átomos que componen la superficie del adsorbente. Estos adsorbentes están caracterizados principalmente por las propiedades de la superficie, como su área superficial y polaridad. El ion, átomo o molécula es adsorbido por el sólido dependiendo de la carga relativa entre ambos. Las moléculas adsorbidas están ligadas débilmente a la

superficie y los calores de adsorción son bajos, apenas unos cuantos kilojoules. Este proceso puede ser lento o rápido, dependiendo fundamentalmente de la composición del adsorbente, del adsorbato y de la temperatura (un aumento de temperatura disminuye considerablemente la adsorción). En la figura siguiente se puede ver esquematizada la adsorción física y química.

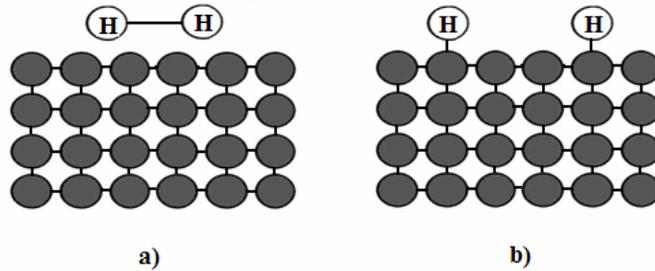


Figura N° 1 Hay una diferencia fundamental entre la fisisorción y la quimisorción, que se muestra aquí de manera diagrama. a) En la fisisorción, una molécula de hidrógeno permanece intacta, pero es atraída a una superficie debido a las fuerzas de van der Waals, las fuerzas de London. b) En la quimisorción, las especies químicas están enlazadas virtualmente por la superficie. En el caso del hidrógeno, es necesario romper el enlace H-H para que sea quimiadsorbido. Esto no siempre es necesario: en el caso del monóxido de carbono, la molécula de CO puede estar fuertemente enlazada a la superficie, pero retener todavía su enlace C-O. (Ball, 2004).

Si las moléculas adsorbidas reaccionan químicamente con la superficie, este fenómeno se denomina adsorción química. Como en este caso se rompen y forman enlaces, esto hace que el proceso sea más selectivo, es decir, que dependa marcadamente de la naturaleza de las sustancias involucradas. El calor de adsorción tiene intervalos de valores análogos a los de una reacción química, desde unos pocos hasta 400 kJ. La quimisorción no va más allá de la formación de una capa (monocapa) de más de una molécula de espesor, debido a la especificidad del enlace entre el adsorbente y el adsorbato. (Castellan, 1987)

II.1.1 Mecanismo General de la Adsorción

Este fenómeno obedece a las leyes de equilibrio entre la concentración en fase líquida y la concentración en fase sólida, sobre la superficie del material adsorbente. La adsorción de un soluto se efectúa según una sucesión de cuatro etapas cinéticas [1]:

a. Transferencias del adsorbato desde el seno de la fase líquida hacia la película líquida que rodea el adsorbente. Esta transferencia se hace por difusión y/o convección.

b. Transferencia del adsorbato a través de la película líquida hacia la superficie del adsorbente, caracterizada por el coeficiente de transferencia de masa global externa (K_f), parámetro inversamente proporcional a la resistencia ejercida por la película externa a la transferencia de masa. El espesor de esta película externa, y K_f dependen de las turbulencias existentes en el interior de la fase líquida [1].

c. Difusión del adsorbato en el grano, bajo los efectos del gradiente de concentración. Esta difusión puede hacerse: en estado libre, en el líquido intraparticular (el coeficiente de difusión porosa, (D_p), caracteriza esta migración); o en estado combinado, de un sitio de adsorción a otro adyacente (el coeficiente superficial, (D_s), es específico de esta etapa). No se ha establecido una diferencia entre estos coeficientes y los agrupan en uno denominado coeficiente de Difusión Efectiva.

d. Adsorción propiamente dicha. Este fenómeno corresponde al sistema de más baja energía y se caracteriza por las interacciones adsorbato-adsorbente, que pueden ser de dos tipos: la adsorción física (fisisorción) que se basa en las fuerzas intermoleculares débiles (van der Waals o electrostática), cuyos efectos son reversibles, y la adsorción química (quimisorción) que se basa en las fuerzas de naturaleza covalente, cuyos

efectos son casi siempre irreversibles. La existencia de tales enlaces supone la presencia de sitios reactivos. [1].

Estas etapas se efectúan en serie siendo la más lenta la que impone la cinética. Las etapas **a** y **d** son rápidas; por lo tanto, es la transferencia de masa a través de la película y de difusión en el interior del grano (superficial y porosa) son las que controlan la cinética de adsorción [1].

II.1.2. Parámetros que influyen en el proceso de adsorción.

La eliminación de sustancias mediante los procesos de adsorción sobre sólidos requiere un conocimiento previo de las condiciones más favorables en las que se produce este fenómeno. Los procesos de adsorción dependen de la naturaleza de la sustancia que se va a recuperar del medio (adsorbato) y de la estructura o las características del sólido adsorbente. Si se considera que el adsorbato es un metal, el proceso de adsorción depende de ciertas condiciones, como lo son: el pH y temperatura, la concentración de metal y adsorbente, y tamaño de la partícula.

Para conocer la posibilidad que un material tiene para ser utilizado como adsorbente, es necesario conocer cuáles son las mejores condiciones para conseguir la máxima recuperación de metal, por lo tanto es preciso determinar los principales parámetros que afectan al sistema adsorbato-adsorbente. Los parámetros más habituales son (Crockford y Knight, 1970):

Tiempo de equilibrio

Para cada sistema metal-adsorbente se establecen equilibrios determinados y la velocidad de adsorción dependerá fundamentalmente de la naturaleza de estas relaciones. En todos los procesos de adsorción es necesario conocer el tiempo que el sistema tarda en alcanzar el equilibrio, es decir el momento a partir del cual, por más que se mantenga el contacto entre el adsorbato y el metal no se producirá más adsorción.

Efecto del pH y temperatura

El grado de adsorción depende de la temperatura y pH de la solución, en general, la adsorción de contaminantes químicos se incrementa con una reducción tanto del pH como de la temperatura, y viceversa.

Área de superficie del adsorbente

El área superficial depende de dos factores principales: tamaño de grano y su naturaleza intrínseca. En lo que se refiere al tamaño de grano, cuanto menor sea, mayor será la superficie específica para un mismo volumen de la fase. En cuanto a la naturaleza de la fase, cada mineral presenta sus propias características en función de caracteres cristalográficos y físico-químicos. A igualdad de otros factores, a mayor área superficial, mayor capacidad de adsorción. Para el caso de adsorción en fase líquida, ésta aumenta al disminuir la solubilidad del adsorbato. [2]

Distribución de los poros en la superficie del adsorbente

Dependiendo del tamaño y distribución de los poros en la superficie del adsorbente las moléculas serán capaces de penetrar en sus microporos internos siendo adsorbidas en una mayor o menor proporción. El grado de penetración definirá la fracción del total de área de superficie que será efectivamente disponible para la adsorción.

La adsorción se relaciona directamente con la estructura del poro y el área superficial del adsorbente, la saturación se alcanza solamente bajo condiciones de equilibrio. Los tamaños de los poros van desde los más pequeños, llamados microporos (hasta 2,0 nm), hasta los mesoporos (de 2,0 a 50 nm) y macroporos (mayores de 50 nm), según IUPAC. Hay que tener en cuenta que aunque la mayor parte de la adsorción tiene lugar en los microporos (responsables de más del 90% de la superficie específica), los mesoporos y los macroporos son extraordinariamente importantes, porque son

los que facilitan el acceso de las especies que se van a adsorber al interior de la partícula y a los microporos. (Reinoso).

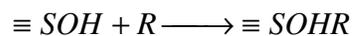
Efecto de la concentración inicial de soluto

Uno de los parámetros más importantes de los estudios de adsorción es el efecto de la concentración inicial del metal, ya que normalmente un aumento de la cantidad de metal en disolución permite aumentar su recuperación. Este aumento está causado por el equilibrio que se establece entre el metal en disolución y el metal adsorbido por el material adsorbente, equilibrio que depende en cada caso de la cantidad de metal inicial de la disolución.

Para conocer la efectividad de un adsorbente es necesario conocer cuál es la cantidad máxima de metal (capacidad máxima) que puede adsorber. Los materiales adsorbentes establecen diferentes equilibrios de recuperación de metal cuando se ponen en contacto con disoluciones de diferente concentración de metal. Al representar los resultados de los equilibrios entre la cantidad de metal adsorbido y la cantidad que queda en la disolución, para unas determinadas condiciones, se obtiene la isoterma de equilibrio y su ecuación se puede determinar utilizando distintos modelos.

II.1.3. Modelos empíricos de adsorción [3]

El proceso de adsorción puede representarse por una reacción química de la siguiente forma:



Donde:

$\equiv SOH$ representa la cantidad de sitios de adsorción de la superficie del sólido no ocupados.

R es la cantidad en la solución del ión que es sorbido.

$\equiv\text{SOHR}$ es la cantidad de sitios ocupados por el ión sorbido en la superficie del sólido.

El parámetro Kd^m se define como un coeficiente de reparto del ión R entre las fases sólida y líquida de modo que se expresa en la ecuación (1):

$$Kd^m = \frac{[\equiv\text{SOHR}]}{[R]} \quad (1)$$

Dónde $[\equiv\text{SOHR}]$ es el número de moles de R sorbidos por el sólido y $[R]$ el número de moles de R que permanecen en equilibrio con la solución acuosa.

Generalmente, la adsorción se define por el coeficiente de distribución de las concentraciones, expresada en la ecuación (2):

$$S = K_d * C \quad (2)$$

Donde S es la concentración analítica del ión sorbido en la fase sólida y C es la concentración analítica del sorbato (elemento que es sorbido) en la solución.

El concepto de Kd define un modelo de adsorción lineal, e implica que se cumplen las condiciones siguientes:

Existe una infinita oferta de sitios de adsorción en la superficie de los sólidos ($\equiv\text{SOH} \gg \equiv\text{SOHR}$).

Todas las superficies del sorbente tienen igual afinidad para las diferentes especies químicas del sorbato.

Al mismo tiempo ignora los efectos químicos en la solución, la formación de complejos y la fuerte dependencia del pH. Este es un caso particular de adsorción en el que hay una relación constante entre la cantidad de soluto fijado sobre el sólido y la

concentración de la solución.

Los dos modelos de isotermas de adsorción más extensamente utilizados para la recuperación de un único componente son los correspondientes a las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. Los dos modelos describen una amplia gama de equilibrios de adsorción y permiten una interpretación física sencilla de cómo se producen las interrelaciones entre una sustancia adsorbida (adsorbato) y una fase que adsorbe (adsorbente).

II.2. Biosorción

La biosorción es una tecnología emergente, en la cual materiales biológicos, como el quitosán, lignina, las algas marinas, corcho, hongos, etc., han sido usados como medio de recuperación de metales pesados. Estos biopolímeros contienen una variedad de grupos funcionales, que pueden adsorber especies iónicas de un tamaño y carga específica. Esta biomasa es a menudo más selectiva que las tradicionales resinas de intercambio iónico y pueden reducir las concentraciones de iones de metales pesados hasta niveles de partes por billón (ppb). [3]

Los dos mecanismos diferenciados para la captación de los metales pesados por parte de la biomasa son: (Reyes et al, 2006):

- Bioacumulación. Basada en la absorción de las especies metálicas mediante los mecanismos de acumulación al interior de las células de biomasa vivas.

Figura N° 2

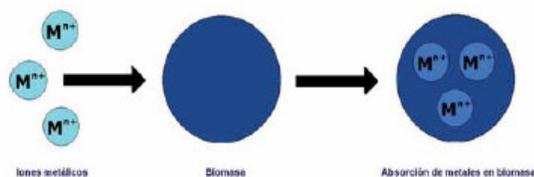


Figura N° 2 Bioacumulación de metales pesados.

- Bioadsorción. Basada en la adsorción de los iones en la superficie de la célula. El fenómeno puede ocurrir por intercambio iónico, precipitación, complejación o atracción electrostática. Figura N°3

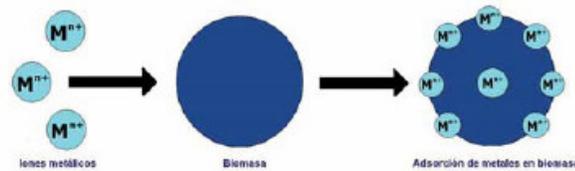


Figura N° 3 Bioadsorción de metales pesados.

La remoción y recuperación de metales pesados de efluentes líquidos por el mecanismo de biosorción, se ha empleado utilizando diferentes combinaciones de metales y biosorbentes, las ventajas más evidentes para este tipo de mecanismos son:

- Uso de materiales renovables que pueden ser producidos a bajo costo.
- Alta capacidad para acumular iones metálicos de manera eficaz y rápida.
- Alta selectividad en relación a metales específicos
- Capacidad de manipular varios metales pesados y mezclas de residuos
- Bajo capital invertido

II.2.1. Lignina.

La lignina es un polímero fenólico formado en la pared celular del tejido leñoso de las plantas y responsable de la rigidez de la pared celular; es contribuyente al transporte de agua y nutrientes a través de las plantas y constituye el principal componente de la madera después de la celulosa (Pérez et al, 2006a). La lignina es el recurso renovable más abundante y comprende cerca del 15% de toda la biomasa terrestre. Normalmente los contenidos de lignina varían entre 20 y 40% del peso seco en las plantas leñosas. Aparte de esta variación porcentual, su ubicación tampoco es uniforme en la pared celular y en las diferentes partes del árbol. Higuchi (1990) señala que la lignina se distribuye generalmente con las hemicelulosas en los espacios intercelulares de las microfibrillas en las paredes primaria y secundaria y en la lamela

media como componente cementante entre las células y como endurecedor de las paredes celulares del tejido xilemático. Además de la función cementante y endurecedora de la lignina, Srebotnik et al (1997) mencionan que este polímero es también una barrera contra el ataque microbiano a la celulosa y hemicelulosa en los tejidos leñoso. (Ruiz M, 2004).

La composición química de la lignina suele variar según el tipo de especie leñosa, comprendiéndose entre los rangos de 26 y 32% para la madera blanda normal y 20–25% en la madera dura normal.(Mohammed et al, 2004), tiene un gran área superficial ($180 \text{ m}^2/\text{g}$), el peso molecular del polímero es elevado va de 2000 a 15000 g/mol; de acuerdo a estas propiedades revela que dicha lignina tiene un potencial para ser usado como un posible material de adsorción para remover metales pesados (Demirbas, 2004).

Se puede apreciar que la lignina es un producto secundario del proceso de pulpaje para producir papel, estimándose una producción mundial de más de 50 millones de toneladas de lignina, la inmensa mayoría de la cual se quema como combustible. Solo pequeñas cantidades se usan como dispersante, lodos para perforación de campos petroleros, aditivos en concreto, para ampliar poder adhesivo en materiales aglutinados, (González G, 2003) y últimamente se han realizado pruebas pertinentes que involucran el uso de la lignina en áreas de remoción de metales pesados por medio de adsorción. (Pérez et al, 2006a).

La lignina como polímero ramificado de unidades de fenilpropano se encuentra unida por enlaces C-C y C-O-C. Este compuesto se forma mediante una unión oxidativa de varios precursores relacionados de fenilpropano: alcohol coniferil (tipo guayacil), alcohol sinapil (tipo siringil), y alcohol p-cumarílico figura (4). Las peroxidasas o lacasas en la pared celular de la planta oxidan estos monómeros en un electrón, produciendo radicales fenoxi transitorios y estables a la resonancia que luego se polimerizan en una variedad de configuraciones. (Ruiz, 2004).

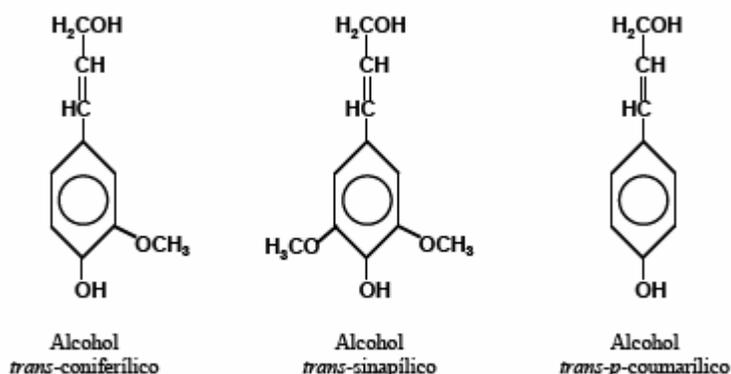


Figura N° 4 Monómeros precursores de lignina.

En general las ligninas se denominan de dos formas:

Las unidades guayacil propano (madera blanda normal de lignina) son las unidades estructurales en la lignina de coníferas, mientras que la lignina de especies frondosas está constituida a partir de unidades guayacil propano y siringil propano (madera dura normal de ligninas). La diferencia entre ambos tipos de unidades reside en la posesión de uno o dos grupos metóxilo en las posiciones meta respecto a la cadena lateral. Estas dos formas de ligninas provienen del rearrreglo de los tres monómeros precursores de ella (figura N° 4), estos son el alcohol *p*-cumarílico (en la lignina de plantas herbáceas), el alcohol coniferílico (en maderas coníferas y frondosas) y el alcohol sinapílico (en maderas de especies frondosas). (Soto et al, 2000).

La lignina se asocia en forma covalente con las hemicelulosas en la pared celular por medio de numerosos tipos de uniones. Entre las más importantes están las uniones de éter entre el carbón bencílico de la lignina y la mitad carbohidratada, las uniones éster entre carbón bencílico de la lignina y los residuos de ácidos urónicos, y las uniones lignina-glicosídicas. Esta matriz de lignina y hemicelulosa incrusta y protege a la celulosa de la pared celular vegetal. (Ruiz, 2004).

II.2.2. Estructura de la lignina

El proceso de la biosíntesis que consiste esencialmente en reacciones de acoplamiento de los monómeros precursores de la lignina, conduce a la formación de un polímero tridimensional el cual permiten suponer una estructura característica de la lignina, esta formación se realiza en forma aleatoria, por ende existe muy poca probabilidad de encontrar dos macromoléculas de lignina idénticas.

Las convenciones seguidas a lo largo de su estudio por designar los átomos del carbono en las unidades del tipo fenilpropano son ilustradas por la figura N° 5. (Dence y Lin, 1992)

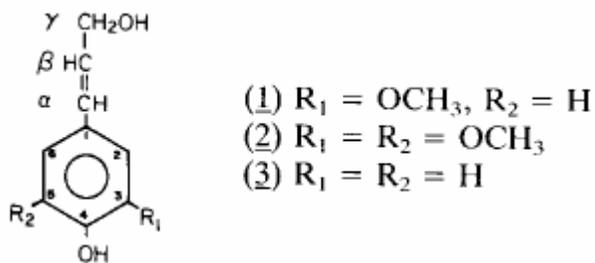


Figura N° 5 Unidad fenilpropano

Los elementos estructurales que comprenden la lignina están unidos por enlaces carbono-carbono y de éter (Ralph y Lundquist, 2004). Unidades que son trifuncionalmente unidas a las unidades adyacentes que representan sitios de bifurcación que dan lugar a la estructura característica de la red de lignina figura N° 6.

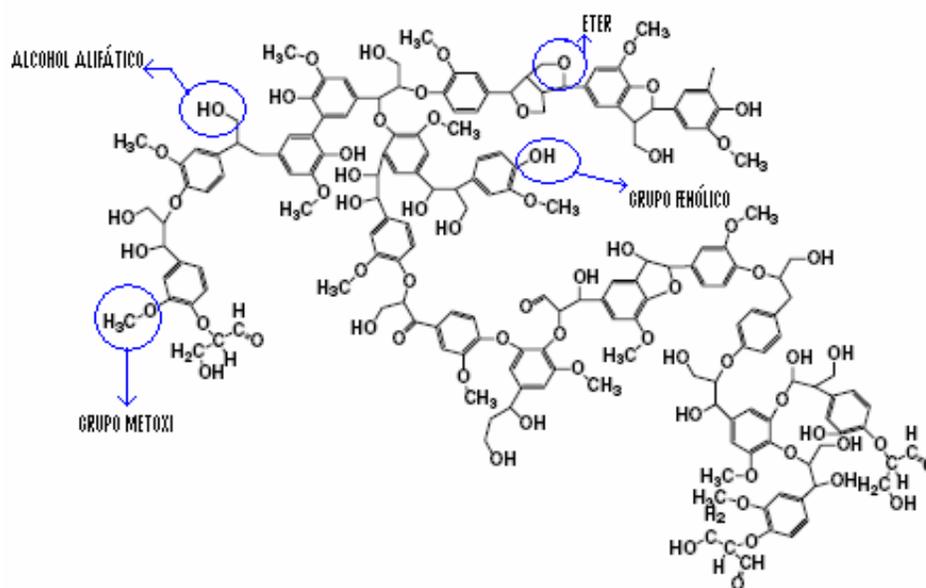


Figura N° 6 Estructura de la lignina

La estructura química de las ligninas, permite observar que poseen grupos funcionales que contienen en su interior oxígeno tales como: metóxilos, hidroxilos tanto alifáticos como fenólicos, y grupos carboxilos. Estos grupos tienen capacidad de actuar como agentes secuestrantes; por lo que se puede considerar a la lignina como un ligando (ion o molécula que se coordina a un átomo metálico o a un ion metálico para formar un complejo) del tipo polidentado ó agente quelante; esto indica que dichos grupos funcionales sirven como sitios de adsorción de iones metálicos y otros componente. (Koch y Roundhill, 2001)

II.2.3. Obtención Industrial de la lignina

Los derivados de ligninas obtenidos a partir de procesos industriales son producidos como sub-productos de la industria del papel. Frecuentemente este material es quemado para producir energía o desechado a través de sistemas de tratamiento biológico. Algunos de los productos obtenidos son comercializados y todos contienen cantidades variables de compuestos químicos distintos a las ligninas y deben ser

purificados. Las ligninas obtenidas se clasifican según el proceso primario del cual se derivan en: Lignosulfonatos y Ligninas alcalinas. (Aries, 1949)

II.2.3.1 Ligninas alcalinas

Las ligninas alcalinas son las obtenidas de los líquidos residuales de los procedimientos al sulfato (Kraf-Ligninas) y a la soda en la fabricación de la pasta para papel. El líquido de desecho del que se extraen las ligninas alcalinas se conoce como licor negro. (Aries, 1949)

En este proceso luego de que la madera se descortezada y se desmenuza se cuece en un líquido fuertemente alcalino con NaOH y Na₂S de 1 a 3 horas a 170-180°C, las condiciones dependen de las especificaciones de la pulpa y por lo general se disuelve más del 50% de la madera.

Las ligninas alcalinas son insolubles en agua, en hidrocarburos, y en ácidos inorgánicos. Son solubles en soluciones alcalinas acuosas, en muchos compuestos orgánicos oxigenados y en muchas aminas. Las ligninas alcalinas pueden esterificarse, nitrarse, mercuriarse, halogenarse y oxidarse fácilmente. Reaccionan bien con fenoles, aminas, aldehídos, sulfuros y sulfitos. (Sarkanen, 1971)

II.3. Reacciones de Modificación de la Lignina

La lignina se ha sometido a una inmensa serie de reacciones químicas que permitieron definir su estructura, lo cual refleja un acercamiento clásico a la comprobación de la síntesis de la estructura o en la búsqueda de nuevas estructuras. (Meister, 2002)

A continuación se presentan diversas reacciones, que con la ayuda de estas se puede realizar la modificación del polímero de la lignina:

Alquilación y Dealquilación

Los sitios de alquilación en la lignina son los átomos de oxígenos que se encuentran presentes en los grupos hidroxilos, carbonilos, carboxilo. Existen tres métodos para la alquilación de la lignina:

- Reacción con diazoalquilación
- Reacción con alcohol en presencia de un catalizador, usualmente ácido clorhídrico.
- Uso de alquisulfatos y hidróxido de sodio.

Las reacciones que emplean la diazoalquilación son muy selectivas, reaccionando bajo condiciones de alquilación anhídrica, éstas acidifican levemente los grupos hidroxilos (Brauns, 1952), fenolitos, enólicos (Schmidt, 1935) y carboxílicos (Gierer, 1966) para formar unidades éteres.

Una reacción de alcohol catalizado conduce a colocar la lignina en α -hidroxyketone, carbonilo y grupos carboxílicos. Las reacciones dan productos diferentes, ya que el alcohol/ácido de alquilación no alcaliniza los grupos aromáticos hidroxilos (Brauns, 1939), la alquilación de la lignina de estas reacciones tienen solubilidades diferentes.

El uso de dialquilsulfato R_2SO_4 y basado en la lignina alquilato producen productos entre los cuales son aromáticos y alcoholes primarios, secundaria y alifáticos (Brauns, 1940; Urban, 1926), siendo estos productos hidrofobitos, puesto que casi todos los grupos de alcoholes ácidos son ahora colocados como éteres y todos los grupos de ácidos carboxílicos se han convertido todos en esteres. A menos que otro grupo iónico funcional esté presente, estos productos sólo se disuelven en solventes orgánicos no polares y tienen las propiedades físicas de un termoplástico

La dealquilación es un subproducto común de varias reacciones en la lignina y se trata bajo aquellas reacciones de sustitución.

Metoxilación

La adición de los grupos metilol $-\text{CH}_2\text{OH}$, es el resultado de la adición del metanal $\text{CH}_2=\text{O}$ de los anillos aromáticos de los polímeros. La reacción de metanal en la lignina es impedida por la presencia de orto (α -posición) grupos metóxilo y para (γ -posición) grupos alquilo en los anillos aromáticos.

El nivel de adición de los grupos metanolyl depende del pH de la reacción y el proceso de extracción que se uso para recuperar la lignina, Morton y Adler (1966) presentan bajo condiciones alcalinas ($\text{pH}>7$) el compuesto de la madera molida de la lignina toma 0,15 grupos CH_2OH por grupos metóxi, mientras la lignina de pino toma 0,5 grupos CH_2OH por grupos metoxi, Sin embargo investigadores de Georjía Pacific Corporation (Northey, 1997) demuestran que los lignosulfonantes pueden cruzarse dentro de un sólido con metanal ácido y pH alcalino. Por consiguiente, parece que los estudios de Allan y Halabisky (1970) están equivocados en conectar metileno entre moléculas ligosulfonantes con soluciones alcalinas por metanal.

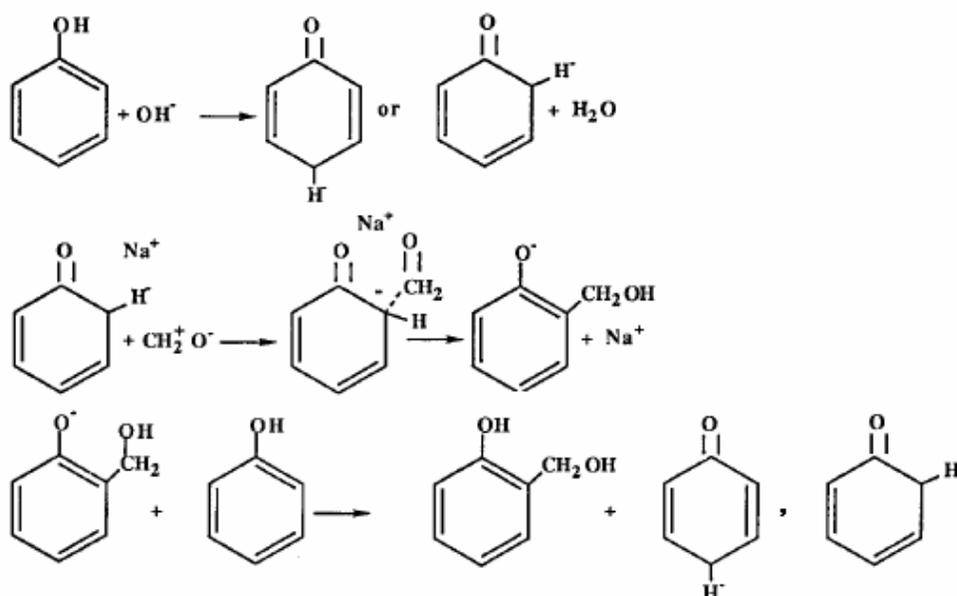


Figura N° 7 Mecanismo de reacción fenol-metanal

Aminación

La reacción se usa para demostrar la presencia de grupos nitro aromático NO₂ en ligninas tratadas con ácidos nítrico (Fischer, F 1930). La nitrolignina se ha tratado a través de la reducción con níquel de Raney (Okabe y Hachihama, 1955), zinc, ácido acético (Traynard y Bull, 1958) y amalgama de sodio (Hibbert, Marion y Can, 1930) para formar un amino, éste se ha convertido en un grupo diazo N=N y el grupo diazo ha reaccionado con fenoles para formar colorantes.

Las reacciones se han ejecutado para hacer grupos amino contenidos en la lignina; este grupo puede aceptar un protón, ha sido cuantificado en producto de la lignina (Okabe y Hachihama, 1955).

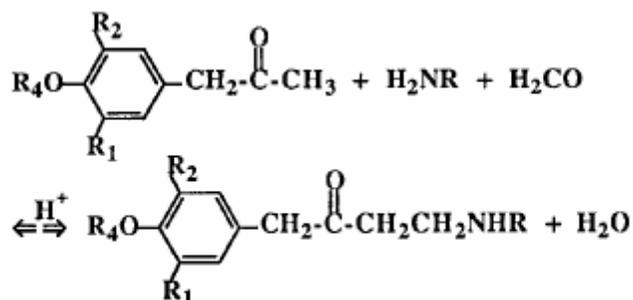


Figura N° 8 Reacción de aminación

Carboxilación y Acilación

Los carboxilos y acilos son compuestos de la lignina, siendo ellos poderosos hidrofílicos, la frecuencia de ambos grupos se aumenta por la oxidación de lignina.

Dichas oxidaciones típicas son empleando ácido nítrico, cloro, peróxidos. Estos tratamientos están asociados con la desaliquilación extensiva. Shorygina (1968) trató la hidrólisis y ácido clorhídrico con cloro gaseoso de 10% en lignina, el contenido de carboxilos de la lignina se incrementó con un factor entre 10, 20 y 66% de todos los grupos metóxilos que eran removidos de la lignina. De igual manera, después de tratar al abeto de lignina con ácido clorhídrico con ácido nítrico en tetraclorometano,

Shorygina (1968) encontró un 10 a 20 % de aumento del pliegue en el carbonilo contenido en la lignina.

Por el uso de peróxido bajo condiciones alcalinas Bailey y Dence (1969) producen un aumento en el contenido de carbonilos en la lignina, pero de igual forma inducen un 16 a 17% de pérdidas de los grupos metóxilos como el metanol.

A partir de 1997, sólo los grupos carbonilos y acilos formados en la lignina por cloro o peróxido alcalino se ha convertido en un proceso comercial (Sarkanen y Ludwig, 1971), donde estos blanquean la pulpa de papel.

También existen investigadores trabajando para modificar la lignina creándole grupos oxo por medio de la reacción con el ozono O₃, pero esta reacción para incrementar los grupos carboxilos y acilos no es muy comercial.

Halogenación y Nitración

Una de las adiciones simples de la lignina es la adición de un haluro en la parte central de un alquil-aromático de la lignina. La reacción de halogenación está acompañada por la alquilación extensiva y ruptura de enlaces de éteres en la lignina (Shorygina, 1968; Dence y Meyer, 1971). La halogenación de orgánicos presentes, es muy significativa en problemas medioambientales para casi cualquier aplicación y es muy improbable que esta vía química continuara siendo usada. De hecho varios productores de lignina específicamente evitan la halogenación deliberada de cualquier producto de madera sólo para evitar los problemas medioambientales que estos compuestos podrían producir. (Delacala, 1997).

La nitración es otra reacción bastante simple que se realiza típicamente en los solventes no acuosos para la lignina nitrada y se ejecuta en la suspensión o solución para lignina aislada (Norman, 1965; Nord, 1952). Los agentes de nitración típicos son el ácido nítrico en ácido etanóico concentrado y ácido nítrico con ácido sulfúrico u oleum (aceite).

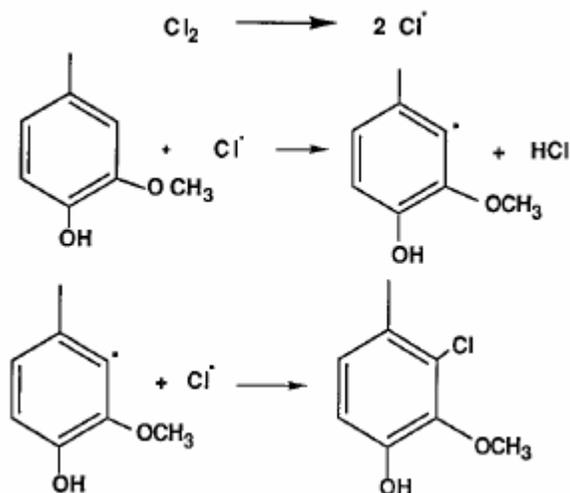


Figura N° 9 Reacción de halogenación (formación de halolignina)

Hidrogenólisis

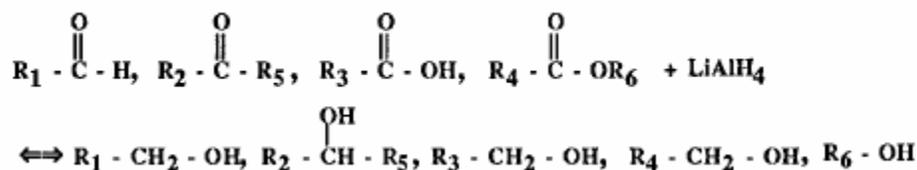
Este tipo de reacciones son conducidas por dos razones, la primera es para determinar la estructura de la lignina y la segunda para convertir la lignina en un líquido.

La adición de hidrógeno para determinar la estructura es un proceso de investigación que se ha realizado a escala de laboratorio.

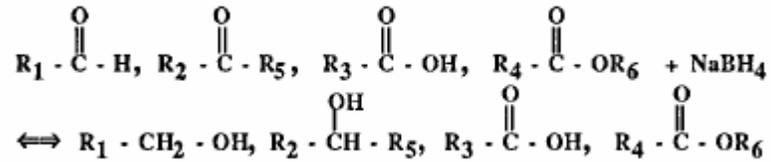
La adición de hidrógeno para licuar lignina es un esfuerzo para convertir ésta en productos que podrían agregarse a los combustibles o ser un reemplazo del petróleo.

Las típicas reducciones de hidrógeno para la evaluación de la estructura, serían reacciones de lignina con hidruro litio y aluminio, borohidrato de sodio o hidrógeno encima de un catalizador como Raney mezcla de níquel en un solvente orgánico acuoso.

Empleando Hidruro litio y aluminio se tiene la siguiente reacción:



Con Borohidrato de sodio la reacción es:



Sulfometilación y Sulfonación

Estas son reacciones para agregar metilo sulfonante CH_2SO_3^- y grupos sulfonantes $-\text{SO}_3^-$, respectivamente a la lignina. La adición de éstos se ha propuesto para mejorar la capacidad de oscurecer de la lignina (Gaslini, 1958).

La sulfonación se usa para incrementar el contenido de grupos sulfonatos en el producto de la lignina, Holmberg (1935) mostró que los lignosulfonantes eran creados por las reacciones de los grupos α -hidroxil a los anillos aromáticos, estas reacciones son promovidas por los grupos de hidroxilos fenolitos. En las industrias usan lignosulfonantes como humedecedores y dispersantes de mezclas acuosas de pigmentos, como vertimiento de fabricación de cerámica, para mezclar negro de humo en la industria del caucho y fabricación de cemento.

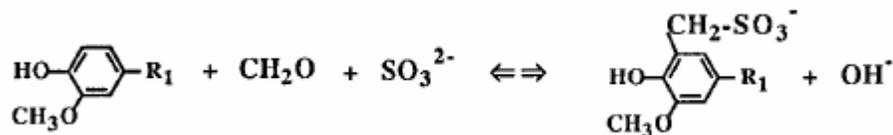


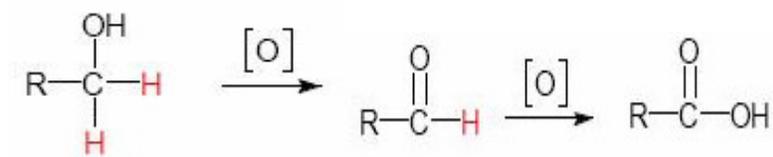
Figura N° 10 Reacción de Sulfonación

Como el objetivo de este trabajo es modificar la estructura de la lignina mediante oxidación química, empleando un agente oxidante, para así generar el aumento de grupos funcionales que se encuentren en la superficie, agregando oxígenos a la molécula, que son los encargados de adsorber los metales pesados presentes en soluciones.

II.4. Oxidación de biopolímeros.

La lignina tiene grupos hidroxilos que están en diferentes formas; fenólicos y como alcoholes primarios, secundarios y terciarios, esta familia de alcoholes se clasifica de acuerdo con el tipo de átomos de carbono enlazados al grupo OH. [4]. Para poderlos modificar se emplean reacciones químicas, llamadas “oxidación de alcoholes” y gracias a estas oxidaciones se consigue ampliar grupos funcionales. La oxidación de los alcoholes es una reacción orgánica muy común porque, según el tipo de alcohol y el oxidante empleado, los alcoholes se pueden convertir en aldehídos, en cetonas o en ácidos carboxílicos.

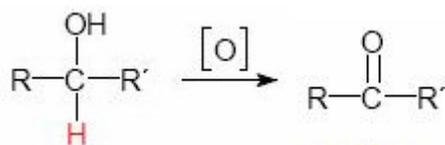
A continuación, se comparan los distintos estados de oxidación que pueden adquirir los alcoholes primarios, secundarios y terciarios (no hay oxidación).



Alcohol primario

Aldehído

Ácido



Alcohol Secundario

Cetona

II.4.1. Agentes Oxidantes

Un agente oxidante es un compuesto químico que oxida a otra sustancia en reacciones electroquímicas o redox, es decir; el oxidante se denomina como *acceptor de electrones*. Por tanto en estas reacciones, el compuesto oxidante se reduce.

Existen en el mercado diversos tipos de agentes oxidantes, a continuación, se citan los más comunes [5]:

Aire

Es la manera más simple de oxidación, consiste en poner en contacto la lignina con el oxígeno del aire, para ello se emplean elementos que ayuden al proceso de oxidación, como pueden ser sopladores de aire, ventiladores, entre otros. Esta reacción de oxidación también es llamada reacción de combustión donde normalmente se libera gran cantidad de calor.

Fases de la reacción de combustión

Se pueden distinguir tres fases en la reacción de combustión:

- Fase de prerreacción (formación de radicales). Los compuestos hidrocarbonados se descomponen dando lugar a la formación de *radicales*, que son unos compuestos intermedios inestables y muy activos, para que de este modo el carbono y el hidrógeno puedan reaccionar con el oxígeno.
- Fase de Oxidación: En esta fase se produce la combinación entre los elementos y el oxígeno. Es una fase muy exotérmica.
- Fase de Terminación: Aquí es cuando se forman los compuestos estables.

Ácido nítrico

El ácido nítrico es un agente oxidante potente, es un fuerte ácido: en solución acuosa se disocia completamente en un ion nitrato NO_3^- y un protón hídrico. Las sales del ácido nítrico (que contienen el ion nitrato) se llaman nitratos. La casi totalidad de ellos son muy solubles en el agua.

Peróxidos

Son sustancias que presentan un enlace oxígeno-oxígeno y que contienen el oxígeno en estado de oxidación -1. Generalmente se comportan como sustancias oxidantes. En contacto con material combustible pueden provocar incendios o incluso explosiones. Sin embargo frente a oxidantes fuertes como el permanganato puede actuar como reductor oxidándose a oxígeno elemental.

El peróxido más conocido y principal compuesto de partida en la síntesis de otros peróxidos es el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), este se descompone rápidamente a oxígeno y agua con liberación de calor. Aunque no es inflamable, es un agente oxidante potente que puede causar combustión espontánea cuando entra en contacto con materia orgánica o algunos metales, como el cobre o el bronce.

Permanganatos

Los permanganatos son las sales del ácido permanganésico $HMnO_4$. Se trata de sustancias con un alto poder oxidante que contienen el anión MnO_4^- . El permanganato potásico se utiliza como oxidante en diversos procesos técnicos. Por ejemplo, los alcoholes primarios pueden oxidarse a ácidos carboxílicos por acción de esta sustancia. Esta reacción, por lo general se lleva a cabo en solución acuosa básica, de donde se precipita en MnO_2 a medida que se lleva a cabo la oxidación. Al culminar la oxidación, la filtración permite eliminar el MnO_2 y la acidificación del filtrado produce el ácido carboxílico. (Solomons, 1999).

Cromo

Se han utilizados diversos agentes oxidantes a base de cromo (VI), el reactivo ácido crómico (H_2CrO_4) constituye el procedimiento más eficiente para oxidar alcoholes secundarios en el laboratorio (Solomons, 1999). El ácido crómico se prepara disolviendo dicromato de sodio en una mezcla de ácido sulfúrico y agua. La especie activa en la mezcla probablemente sea el ácido crómico, o bien el ión cromato ácido,

se lograría el mismo resultado con trióxido de cromo en solución diluida de ácido sulfúrico.

El mecanismo de oxidación del ácido crómico implica probablemente la formación de un éster cromato. La eliminación de este éster produce la cetona. En la eliminación el carbono del carbinol retiene su átomo de oxígeno pero pierde su hidrógeno y gana el segundo enlace al oxígeno. El cromo (IV) que se forma sigue reaccionando para dar la forma reducida estable, Cr (III). La oxidación de un alcohol secundario origina una cetona y la semejante de un primario origina un aldehído. Éste se oxida fácilmente para dar un ácido carboxílico. [6]

II.5. Método de análisis de los grupos funcionales.

Para identificar los grupos funcionales presentes en la lignina modificada, la cual tendrá variaciones en su estructura química debido al proceso de oxidación, es necesario realizar métodos de análisis.

II.5.1. Espectroscopía de infrarrojo IR

La energía puede presentarse como onda o bien, como fotón. Un fotón puede manifestarse con diferentes energías lo que constituye el espectro electromagnético. A su vez, el espectro electromagnético ha sido dividido arbitrariamente por los científicos, según un criterio instrumental.

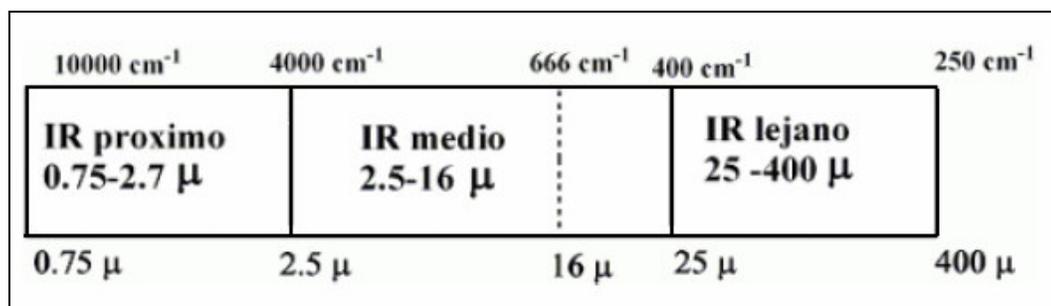


Figura N° 11 Zonas espectrales Infrarrojas.

Entonces la porción infrarroja del espectro electromagnético se divide en tres regiones; el infrarrojo próximo, medio y lejano, así nombrados por su relación con el espectro visible. El infrarrojo lejano (aproximadamente $400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$) se encuentra adyacente a la región de microondas, posee una baja energía y puede ser usado en espectroscopia rotacional. El infrarrojo medio (aproximadamente $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) puede ser usado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional, mientras que el infrarrojo próximo ($14000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) puede excitar sobretonos o vibraciones armónicas.[7]

Los compuestos orgánicos también absorben energía electromagnética en la región infrarroja (IR) del espectro. Este tipo de radiación no posee energía suficiente para provocar la excitación de los electrones, pero sí ocasiona que los átomos y los grupos de átomos de los compuestos orgánicos vibren más rápido en torno a los enlaces covalentes que los conectan. Estas vibraciones están cuantizadas cuando se presentan, los compuestos absorben energía IR en regiones específicas del espectro.

Los espectrómetros infrarrojos funcionan de forma que un haz de radiación IR se hace pasar a través de una muestra y se compara constantemente con un rayo de referencia, a medida que se hace variar la frecuencia de la radiación incidente. El espectrómetro traza los resultados como una gráfica que se presenta la adsorción en relación con la frecuencia o la longitud de onda.

La localización de una banda de absorción IR (o pico) se puede especificar en unidades de frecuencia por su número de onda (ν) que se mide en centímetros recíprocos (cm^{-1}), o por su longitud de onda (λ) medida en micrómetros (μm ; nombre antiguo micras, μ). El número de onda es el número de ciclos de la onda por centímetro, a lo largo del haz luminoso y la longitud de onda es el largo de la onda, de cresta a cresta.

En sus vibraciones, los enlaces covalentes se comportan como si fueran resortes diminutos que conectan a los átomos. Cuando los átomos vibran, nada más lo puede hacer a ciertas frecuencias, como si los enlaces estuvieran “sintonizados”. Debido a esto, los átomos con enlaces covalentes poseen únicamente niveles específicos de energía vibracional. La excitación de una molécula de un nivel de vibración a otro

ocurre sólo cuando el compuesto absorbe radiación IR de una energía en particular, es decir, una longitud de onda o una frecuencia particulares.

Las moléculas pueden vibrar en una gran variedad de formas. Dos átomos unidos por un enlace covalente pueden sufrir una vibración de alargamiento (figura N° 12) en la cual los átomos se mueven hacia adelante y hacia atrás, como si estuviera lazos con un resorte. (Solomons, 1999)

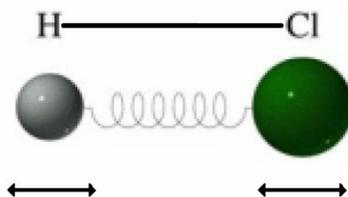


Figura N° 12 Vibración de elongación.

Un grupo de tres átomos también puede presentar una gama amplia de vibraciones. Los átomos en un grupo CH_2 , encontrado comúnmente en compuestos orgánicos pueden vibrar de seis formas distintas (figura N° 13), estiramientos simétricos y asimétricos, vibraciones de flexiones simétricas y asimétricas en el plano, y vibraciones de flexiones simétricas y asimétricas fuera del plano; como se muestra a continuación [7]:

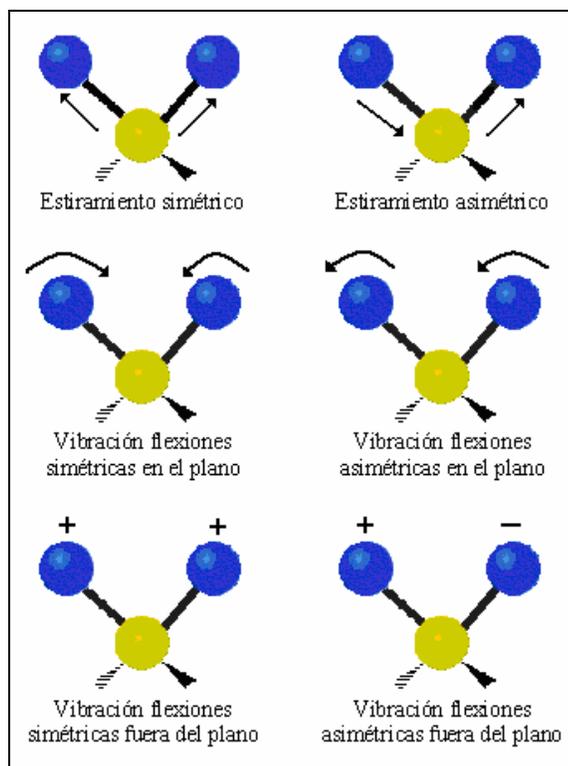


Figura N° 13 Vibraciones de un grupo de átomos (+ y - se refieren a vibraciones perpendiculares al plano del papel).

La frecuencia de una vibración de alargamiento dada y, por tanto su localización en un espectro IR se puede relacionar con dos factores; éstos son las masas de los átomos enlazados, los átomos ligeros vibran a frecuencias mas altas que los pesados y la rigidez del enlace. Los enlaces triples son más rígidos (y vibran a frecuencias mayores) que los dobles, y los enlaces dobles son más rígidos (y vibran a mayor frecuencia) que los enlaces simples. Las frecuencias de elongación de los grupos que contienen hidrógeno (un átomo ligero) como C—H ($2853-2962\text{ cm}^{-1}$), N—H ($3590-3650\text{ cm}^{-1}$) y O—H ($3300-3500\text{ cm}^{-1}$) se encuentran todas en regiones altas.

También hay que señalar que los enlaces triples vibran a frecuencias mayores que los enlaces dobles como C≡C ($2100-2260\text{ cm}^{-1}$), C≡N ($2220-2260\text{ cm}^{-1}$), C=C ($1620-1680\text{ cm}^{-1}$), C=O ($1630-1780\text{ cm}^{-1}$) (Solomons, 1999)

II.5.1.1. El espectro de IR para la Lignina

La espectroscopía de IR es de mucha ayuda, esta es capaz de adquirir de forma cualitativa información concerniente a los diversos grupos funcionales presentes en la molécula de la lignina.

Carballo Abreu y colaboradores (2004) presenta una tabla de bandas del espectro de infrarrojo de ligninas de Eucalipto, la cual se presenta en la tabla N° 1:

Tabla N° 1 Asignaciones de las bandas del espectro de infrarrojo de ligninas de Eucalipto (Carballo Abreu y colaboradores, 2004)

Nr.	Asignación	cm ⁻¹
1	v OH (enlace de hidrógeno)	3,423 ± 14
2	v =C-H anillo aromático	3,010 h
3	v _{as} CH ₂ (guaiacil - siringil)	2,936 ± 1
4	v _s CH ₂ (guaiacil - siringil)	2,840 ± 1
5	v C=O cetona no conjugada y éster aromático	1,712 ± 3
6	v C=O cetona arílica p-sustituida (guaiacil)	1,670 h
7	v C=C anillo aromático	1,610 ± 2
8	v C=C anillo aromático (guaiacil – siringil)	1,501 ± 3
9	δ _{as} CH ₂	1,457 ± 1
10	v C=C anillo aromático (guaiacil – siringil)	1,424 ± 1
11	δ _s CH ₂	1,370 h
12	δ C-OH fenólico	1,340 h
13	v _s N anillo siringílico y v C-O	1,314 ± 1
14	a) v _s N anillo guayacílico y v C-O b) v _{as} C-O-C éster aromático	1,285 ± 3
15	v _s N anillo siringílico y v C-O	1,225 ± 3
16	v _s C-O-C éster aromático	1,107 ± 1
17	a) δ C-H anillo aromático guayacílico b) δ C-OH alcohol primario	1,024 ± 1
18	γ =CH anillo aromático (guaiacil – siringil)	913 ± 1
19	γ =CH anillo aromático (guaiacil – siringil)	866 ± 6

Claves: v: Vibración de valencia del enlace; δ: Vibración de doblaje en el plano del grupo funcional; γ: Vibración de doblaje fuera del plano del grupo funcional; N: Ciclo glucopiranosico; as: asimétrico; s: simétrico

En la tabla se muestra la asignación de las frecuencias de grupos características mas importantes en los espectros Infrarrojo de la lignina de Eucalipto. Cuando una banda

se asigna más de un tipo de vibración es que todas son igualmente probables y deben estar superpuestas. Las absorciones características de las bandas N° 1, 12, 17b, son características del grupo O-H, para las bandas N° 3, 4, 9, 11 son características del grupo CH₂, así mismo las bandas N° 2, 7, 8, 10, 13, 14a, 15, 17a, 18, 19 están relacionadas con anillos aromáticos, así mismo las bandas N° 14b y 16 son características de ésteres aromáticos y finalmente las absorciones características de los grupos carbonilo están reflejadas en las bandas N° 5 y 6.

CAPÍTULO III

Antecedentes de Lignina Modificada

Se han hechos diversos estudios donde modifican la estructura de la lignina con el fin de aumentar su capacidad de adsorción. Algunos de estos trabajos se comentan a continuación:

- Dizhbite et al. (1999). El trabajo es una contribución a la investigación de las propiedades de adsorción de ligninas hidrolizadas y sus derivados cuyas matrices se han modificado con los grupos amino y los grupos del amonio cuaternario para adsorber contaminantes orgánicos de naturaleza aromática. Los resultados obtenidos han mostrado que la capacidad de adsorción para contaminantes orgánicos de una naturaleza aromática aumenta significativamente como resultado de la modificación de ligninas hidrolizadas con los compuestos del amonio cuaternario. La aminación de lignina con amina epoxi mejora su actividad de adsorción hacia los metales pesados. Las propiedades de adsorción de derivado de lignina conteniendo nitrógeno son tales que ellos pueden proponerse para el uso en el campo de protección ambiental.
- Koch y Roundhill (2001). Realizaron un estudio de reducir la solubilidad de la lignina en agua e incrementar la selectividad de la lignina hacia el mercurio, se empleó la derivación de grupos funcionales tiometilados, la lignina modificada se ha utilizado como adsorbente sólido para nitrato de mercurio (II) de soluciones acuosas y otros iones metálicos. La lignina tiene múltiples grupos funcionales fenólicos que pueden ser químicamente modificados para lograr estos objetivos. La derivación de grupos tiometilados permite lograr estos objetivos ya que incrementa la selectividad del metal y también por ser hidrofóbico disminuye su solubilidad en agua. Los resultados obtenidos en cuanto a la solubilidad muestran que la tiometilización le permite a la lignina disminuir su solubilidad en agua,

pero crea un pequeño incremento de solubilidad en solventes orgánicos. Como resultado la lignina funcionalizada, presenta la ventaja de ser de bajo costo y de tener un amplio rango de funcionalidades que los diferentes grupos enlazantes pueden atrapar, dependiendo de los metales que vayan a ser adsorbidos.

- Dupont y Guillén. (2003). Examinaron la adsorción de cromo hexavalente de una solución acuosa mediante la utilización de un sustrato lignocelulósico. Para la realización de este estudio, fueron preparadas las soluciones estándar de cromo (VI) utilizando dicromato de potasio (reactivos de alta pureza), así como también el sustrato lignocelulósico (salvado de trigo) fue sometido a procesos de tratamiento continuos. Luego se emplearon las técnicas de Espectroscopía de Infrarrojo, de Resonancia Magnética de Carbono para identificar los grupos funcionales principales del sustrato lignocelulósico tales como los grupos carboxílicos y fenólicos. Se determinó mediante reacciones de intercambio iónico y titulaciones potenciométricas la concentración de los grupos carboxílicos 0.4 mmol/g y 0.6mmo/g para el grupo fenólico. Estos estudios muestran que el sustrato lignocelulósico es un adsorbente eficiente del cromo (VI) de soluciones acuosas, en función de su bajo costo y de su capacidad de adsorción. Este proceso, que es dependiente del pH y de la concentración inicial de cromo ocurre mediante un proceso de óxido reducción. La capacidad de adsorción esta relacionada con los grupos funcionales de las ligninas y los ácidos grasos, los cuales permiten la reducción del cromo hexavalente a cromo trivalente así como la fijación de cromo (III) en los grupos carboxílicos.
- Shin y Rowell, (2005). Realizaron la adsorción del ion de cadmio por medio de un material lignocelulósico, modificado por sulfonación, este estudio se efectuó para modificar la lignina y así reforzar la capacidad de absorción para el cadmio en agua. El origen de la mejora se investigó observando la conducta de adsorción y el cambio en la superficie de los grupos funcionales. Se encontró que el material lignocelulósico modificado por sulfonación tiene por lo menos el doble de la capacidad de adsorción para remover el ion cadmio, comparado con un lignocelulósico sin modificar, la capacidad de adsorción aumentó al

incrementarse el pH. Un aumento ligero en el contenido de carboxilatos después de la sulfonación era probablemente responsable para una porción pequeña de la mejora. Esta modificación originó la producción de grupos ácidos sulfónicos que son los sitios de adsorción para los metales pesados.

Además de estos estudios mencionados anteriormente, existen otros donde indican que la relación de las variables temperatura, concentración del adsorbato y el pH afecta la capacidad adsorptiva de la lignina, a continuación se mencionara dichos estudios:

- Lalvani et al, (2000) Realizaron un estudio sistemático de la remoción de cromo (VI) y cromo (III) en soluciones acuosas mediante el uso de ligninas, estudiándose la influencia de varios parámetros como: pH, concentración inicial de adsorbente, concentración inicial de metal y tiempo de contacto. Con respecto a la remoción de cromo hexavalente con lignina se observaron que dicha remoción alcanzó un 60% con una concentración inicial del metal de 34.2 ppm, el porcentaje de remoción del metal disminuye al aumentar el pH, la eficiencia de la remoción se incrementa con la concentración inicial del metal hasta cierto máximo a partir del cual comienza a decrecer, debido a que la capacidad de adsorción de la lignina se ha alcanzado, la cantidad de metal removido disminuye al aumentar la concentración de lignina y el proceso de adsorción parece seguir el modelo de adsorción de la isoterma de Langmuir. En la remoción de cromo trivalente con lignina se alcanzó una remoción del 100% del metal sólo para bajas concentraciones del mismo (aproximadamente 7ppm,) un aumento en la concentración del metal disminuye la eficiencia de la remoción, la eficiencia de la remoción aumenta al aumentar el pH, un incremento continuo de la concentración del adsorbente es acompañado de un agudo incremento de la remoción del metal y

el proceso de adsorción parece seguir el modelo de adsorción de la isoterma de Langmuir.

- Rosy y Ojeda (2002). Realizaron el estudio del efecto de la temperatura sobre la adsorción con lignina de metales pesados (níquel y vanadio) contenidos en licores negros. Los análisis se realizaron para temperaturas desde 25 hasta 92 °C y de los resultados obtenidos se pudo observar que los porcentajes de adsorción de níquel son superiores a los de vanadio, las variaciones de temperatura en el rango mencionado no afectan el porcentaje de adsorción de níquel cuando se encuentra puro pero en mezcla disminuye la adsorción a 65 °C; por su parte, la adsorción de vanadio es superior cuando está en mezcla y estando puro no varía hasta 75 °C, sin embargo, cuando la adsorción se realiza a 85 °C el porcentaje se duplica. Por lo tanto para el rango de temperatura empleado la adsorción con níquel no se ve afectada por esta variable, pero el vanadio si es capaz de duplicar la capacidad de adsorberse cuando se operan a temperaturas superiores a 75 °C.
- Itriago (2005). Determinaron la capacidad adsortiva de la lignina sobre metales pesados contenidos en licores ácidos, se emplearon tres tipos de soluciones, con Níquel, Vanadio y soluciones de mezcla de Níquel-Vanadio, a diferentes concentraciones en ppm y diferentes proporciones, a condiciones de trabajo a temperatura ambiente y con un pH ácido de 4. Este estudio arrojó como resultado que el níquel tiende a adsorberse más fácilmente que el Vanadio, cuando ambos están en solución a distintas proporciones; conjuntamente se tiene que a bajas concentraciones de estas mezclas de metales pesados, el níquel no se ve afectado por la presencia del vanadio y se adsorbe por completo, pero a concentraciones más altas disminuye el porcentaje de adsorción pero no de manera tan marcada como el vanadio; en estos casos la competencia entre los metales es bastante notoria. Además se obtuvo que el punto de operación óptimo para la adsorción de Níquel, para 0,4 gramos de lignina, es cuando se alimenta 28,5ppm, dando un porcentaje de operación del 60,7%; en cambio el punto óptimo de operación del

vanadio es cuando se alimenta 10ppm, ya que después se alcanza la saturación de adsorbente.

- Medina et al, (2006). Mostraron en su estudio el efecto del tiempo de residencia y acidez inicial en la adsorción sobre lignina, en soluciones de níquel y vanadio así como mezclas de ambos metales en solución. Se realizaron análisis manteniendo en contacto el adsorbente y el adsorbato a diferentes tiempos de residencia desde 1,5 horas hasta 4 horas, determinándose mayor afinidad con el níquel que con el vanadio, obteniendo tiempos óptimos de operación de 1,73 horas y 2,28 horas respectivamente. En cuanto a la acidez inicial se estudió la adsorción a pH entre 2,5 y 4,5 obteniendo un pH óptimo de 4,5 para ambos metales tanto en soluciones puras como en mezclas. Como objetivo adicional se estudió la relación de cantidad de lignina y la concentración de los metales en solución, para la cual el porcentaje de adsorción es constante e igual a 0,0021 en el caso del níquel, mientras que para el vanadio la máxima y mínima adsorción para el rango estudiado fue $7,70 \times 10^{-4}$ ml y $3,10 \times 10^{-4}$ ml para 100ml de solución a 80 y 40ppm respectivamente.

- Brito et al, (2006). Presentaron el estudio del efecto estérico de los metales sobre su capacidad de ser adsorbidos por la lignina y los parámetros termodinámicos de la adsorción de níquel y vanadio, realizándose análisis a 25°C y 50°C, obteniéndose de los resultados que el proceso de adsorción de níquel en lignina presenta carácter exotérmico, espontáneo y reversible, y se aproxima más a un proceso de quimisorción que a uno de fisisorción. También fue objetivo del proyecto el estudio de la influencia del efecto estérico en la adsorción de metales en lignina. Se utilizó para cumplir los objetivos lignina Indulín AT como adsorbente y condiciones ambiente de operación. Los metales seleccionados para el estudio del efecto estérico fueron calcio y sodio, para ser comparados con resultados anteriores obtenidos para níquel. Se obtuvo una mayor adsorción para níquel que para calcio, y a su vez mayor adsorción para calcio que para sodio,

atribuyéndose esto último al posible comportamiento de la lignina como una celda de intercambio iónico en el caso del sodio. Un objetivo adicional del trabajo fue la determinación de la confiabilidad de los datos obtenidos, mediante la aplicación de un método de rechazo de datos para muestras por duplicado, arrojando esto como resultado la confiabilidad de tomar sólo dos datos en la construcción de las isothermas de adsorción.

En general, los resultados de estos estudios indican que la lignina puede prepararse o tratarse previamente antes de su utilización, para que sea más efectiva, y así aumentar su capacidad adsorptiva, para que pueda utilizarse en aplicaciones a largo plazo.

CAPÍTULO IV***METODOLOGÍA GENERAL Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL***

En este capítulo se presenta de manera detallada la metodología empleada para cumplir con los objetivos del presente trabajo. Esta metodología fue dividida en 3 (tres) etapas fundamentales:

IV.1 Fundamentos teóricos.

Esta etapa se fundamentó en la búsqueda y revisión bibliográfica de la información referente al proceso de modificación de la lignina y a la definición de los grupos funcionales presentes en ella a través de la espectroscopia de infrarrojo (IR). Con esta etapa se logra sentar las bases teóricas requeridas para la realización de este proyecto.

IV.2 Proceso experimental.

En esta etapa se llevó a cabo el montaje de los equipos correspondientes al proceso de modificación de la lignina a nivel de laboratorio para desarrollar las pruebas necesarias y así mejorar la capacidad adsorptiva de ésta. Una vez modificada la lignina, parte de ésta será enviada para ser analizada por espectroscopia infrarroja (IR), para saber qué tipos de grupos funcionales están presentes en ella, y la parte restante será sometida a un proceso de adsorción de Níquel y Vanadio a concentraciones de 20ppm.

IV.2.1 Precipitación de los agentes oxidantes en la lignina.

La modificación de la lignina fue planteada por 3 (tres) alternativas: a) El método directo, el cual consistió en poner en contacto el agente oxidante con la lignina para luego obtener una solución acuosa resultante. En el presente trabajo se usó el permanganato de potasio a distintas concentraciones, el cual es un oxidante poderoso y fácilmente adquirible a bajo costo. El procedimiento empleado fue el siguiente:

- ✓ Se usó una bureta que contendrá el oxidante respectivo (permanganato de potasio).

- ✓ Este oxidante será agregado de forma controlada en una fiola la cual tendrá en su interior una cierta cantidad de lignina previamente pesada; esto con el fin de formar una solución acuosa.
- ✓ La solución lignina-oxidante permanece en una continua agitación controlada, estableciendo así un contacto mas directo entre el oxidante y la lignina.
- ✓ Finalizado el tiempo establecido se procede al filtrado de dicha solución, luego es secada en un horno, seguidamente es pesada la lignina modificada y luego envasada para enviarlas a pruebas IR y pruebas de adsorción de Ni y V.

Para la definición de este experimento se empleó “Diseño Factorial 2^k ”. Este diseño se utiliza en experimentos en los que intervienen varios factores y donde es necesario estudiar el efecto conjunto de éstos sobre la respuesta. Esto proporciona el número más pequeño de corridas para las que pueden estudiar k factores en un diseño factorial completo, dado que sólo existen dos niveles (alto y bajo) para cada factor.

Donde: k= Número de factores.

2= Niveles (alto 1 y bajo 0).

Para el caso en estudio se emplearán tres factores, los cuales se clasifican en: concentración del agente oxidante, cantidad de agente oxidante y el tiempo, de la misma forma se especifican 2 niveles el alto y bajo, generando así un total de 8 experimentos los cuales se ven reflejados en la siguiente tabla matriz:

Tabla N°2 Datos correspondientes a la modificación de Lignina con el oxidante

Números de Experimentos	Concentración (oxidante) (M)	Cantidad agente oxidante (ml)	Tiempo (min.)
1	1	1	1
2	1	1	0
3	1	0	1
4	1	0	0
5	0	1	1
6	0	1	0
7	0	0	1
8	0	0	0

En la tabla N°3 se puede observar de forma mas detallada, como se representan los factores mencionados anteriormente, con sus respectivos valores:

Tabla N°3 Datos correspondientes a la modificación de Lignina con KMnO_4

Experiencias (M,ml,min)	Concentración (oxidante) (M)	Cantidad agente oxidante (ml)	Tiempo agregación (min.)
111	0,15	200	60
110	0,15	200	10
101	0,15	50	60
100	0,15	50	10
011	0,01	200	60
010	0,01	200	10
001	0,01	50	60
000	0,01	50	10

La selección de éstos valores se desarrollan en el CAPÍTULO VI .3.1.

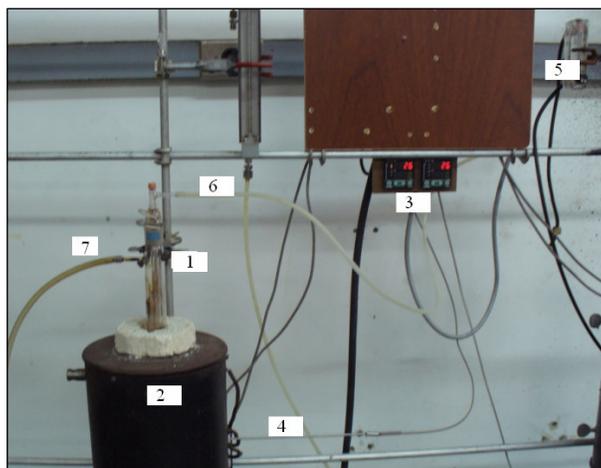
Una vez que se determinaron las condiciones, se procedió a realizar las experiencias, donde con la utilización de una bureta con el KMnO_4 (0,01M ó 0,15M) se fue agregando de forma controlada (10min ó 60min) la cantidad de oxidante establecida (50ml ó 200ml) según sea la experiencia, ésta estuvo en contacto directo con la lignina previamente pesada que se encuentra en el interior del recipiente (fiola) (ver figura N°14), esta solución permaneció en una continua agitación, estableciendo así un contacto mas directo entre el oxidante y la lignina. En seguida se procedió al filtrado de dicha solución, luego es secada, y seguidamente es pesada la lignina modificada.



Figura N°14 Solución Lignina-oxidante

Como alternativa b) fue utilizado aire caliente, este agente modificador pasará por una columna de lecho fijo en posición vertical con un flujo constante, donde tiene en su interior la lignina.

Cierta cantidad de lignina se agregó en un reactor de cuarzo, luego se introdujo en un horno para poder realizar la respectiva reacción de oxidación, esto se empleó para cada una de las experiencias establecidas representadas en la tabla N°4.



- 1 Reactor.
- 2 Horno.
- 3 Controladores de temp (°C),
- 4 Termocúpla.
- 5 Controlador del flujo de aire (L/min) (manual)
- 6 Entrada de aire.
- 7 Salida de aire.

Figura N°15 Esquema para la modificación de la lignina con el tratamiento térmico empleando aire. La figura N°15 se muestra el esquema para la modificación de la lignina con el tratamiento térmico empleando aire.

Esta etapa de modificación cuenta con las pruebas mostradas en la tabla N°4.

Tabla N°4 Datos correspondientes a la modificación de Lignina con aire

	Flujo (F) (lt/min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	# Total Pruebas
Aire	0,36	70	30	8
			60	
		100	30	
			60	
		150	30	
			60	
		250	30	
			60	

Como alternativa opcional se realizó la c) donde se emplea vapor de agua para la oxidación, es también un tratamiento térmico. El agua se puso a ebullición a 100°C y 150°C, el vapor generado pasó por un columna de vidrio donde en su interior se encontraba la lignina junto con perlas de ebullición esto para que existiera un mejor contacto entre el vapor y la lignina. La lignina y las perlas reposaban en lana de vidrio. Dicha explicación se encuentra esquematizado en la figura N°16.



Figura N°16 Montaje para el tratamiento térmico con vapor de agua

IV.2.2 Estudio espectroscópico de infrarrojo (IR)

Con la lignina resultante por cada una de las alternativas consideradas, se realizó un análisis de espectros de infrarrojo (IR), el cual proporciona información a cerca de los grupos funcionales que se encuentra en ésta.

IV.2.3 Preparación de las soluciones de metales

En este paso del proceso experimental se desea preparar las soluciones de Níquel y Vanadio a concentraciones específicas de 20 ppm. Empezando por calcular la relación necesaria entre el volumen de la muestra y la solución de 1.000ppm correspondiente para obtener la muestra a la concentración deseada, seguidamente se colocó una cantidad apropiada en un vaso precipitado de la solución matriz, bien sea la de Ni o V, en un balón aforado de 1.000ml, se agrega mediante el uso de una pipeta el volumen necesario de la solución matriz que se encuentra en el vaso precipitado, llevando el nivel de solución del balón aforado hasta el aforo con agua destilada. De esta forma se asegura la nueva concentración de la muestra, el balón aforado se agita vigorosamente con la finalidad de homogenizar la solución que se encuentra en su interior. Es importante verificar el valor de pH de la solución resultante, mediante el uso de un pH-metro. Este valor de pH es regulado usando ácido sulfúrico (al 30% p/p), amoníaco (al 25% p/p), HCl y NaOH según sea necesario y disponibilidad del laboratorio.

Una vez obtenida las concentraciones deseadas se puede continuar con el proceso de adsorción.

IV.2.4 Proceso de Adsorción

Para determinar la capacidad adsortiva de la lignina resultante, inmediatamente después de la modificación se someterá a un proceso de adsorción de Níquel y Vanadio presente en soluciones de 20 ppm de concentración. Este proceso se llevará

a cabo a condiciones ambientales en un tiempo prolongado bajo una continua agitación.

Se utilizó la cantidad de lignina de 0,400gr para cada experiencia, empleando 100ml de solución de concentración de 20 ppm de Ni y V por separado. Para el desarrollo de la experiencia es importante que el pH de la solución a tratar sea de aproximadamente 4. La regulación éste parámetro es importante para que ocurra la adsorción en el sistema, ya que a otras condiciones no ocurre el fenómeno de forma óptima. La forma mediante la cual se reguló el pH de la solución a tratar se muestra en la figura N°17. Las mezclas resultantes fueron sometidas a un proceso de agitación magnética continua por tiempo de 3 horas. Finalmente, se procedió a filtrar cada mezcla (ver figura N°18), para ser analizada por la prueba de adsorción atómica espectroscopia de plasma acoplado inductivamente (ICP), con la finalidad de medir la concentración inicial y final de cada uno de los metales.



Figura N°17. Regulación de pH de la solución



Figura N°18 Filtración de las soluciones

Como se mencionó anteriormente se puede medir la capacidad adsortiva de la lignina modificada para cada una de las experiencias establecidas.

El número de pruebas necesarias para el empleo de la adsorción se presentan en la tabla N°5.

Tabla N°5 Datos correspondientes a la adsorción de metales sobre lignina modificada.

Ligninas	Metal	Total de pruebas por lignina modificada	Total de pruebas
Oxidada con Permanganato de potasio	Níquel	8	28
	Vanadio	8	
Oxidada con Aire	Níquel	6	
	Vanadio	6	

IV.3 Discusión de resultados:

Esta etapa corresponde la discusión y análisis de los resultados obtenidos por la modificación de la lignina al determinar si se incrementa la capacidad adsorptiva de la misma, obteniendo así los argumentos para concluir y realizar las recomendaciones pertinentes del trabajo y finalmente efectuar la defensa del mismo.

CAPÍTULO V***MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPOS.******V.1. Materiales y reactivos para el desarrollo experimental***

Se presentan la descripción de los materiales, reactivos y equipos que se emplearán para la realización de este experimento y así cumplir con los objetivos pautados del presente trabajo. Se mostrará una breve lista a continuación:

V.1.1 Materiales y Reactivos

Los materiales empleados para el desarrollo experimental son fioles, balones aforados, pipetas, pastillas magnéticas, vasos de precipitado, papeles de filtro, vidrio reloj, soporte universal, buretas, pera de succión, embudos de filtración, mangueras y envases de plásticos con tapa.

Con respecto a los reactivos que se emplearán serían: lignina, solución de níquel y vanadio. La solución matriz de níquel tiene una concentración de 1.000ppm y el estado de oxidación del metal es +2; y la solución de vanadio, tiene una concentración de 1.000ppm y su estado de oxidación es +5.

La lignina que se empleará es de nombre Indulín AT, ésta proviene de la madera de pino la cual es sometida a un procedimiento de sulfato llamado Kraft; se presenta a continuación una tabla donde se exponen algunas de sus características.

Tabla N°6 Características de la lignina Indulin AT.

Composición	Porcentaje de carbono (%)	65
	Porcentaje de Hidrógeno (%)	5
	Porcentaje de Oxígeno (%)	30
Peso molecular	840g/gmol	
Grupos funcionales por mol de lignina	Metóxidos	4
	Hidrófilos	4
	Carbonilo	1

Conjuntamente se tienen como reactivos los agentes oxidantes que serán considerados para la modificación de la lignina tales como los son el aire y el permanganato de potasio, a continuación se presenta una tabla N°7 donde se indica la toxicidad del permanganato de potasio.

Tabla N°7 Toxicidad del Permanganato de Potasio.

Tipos de peligro/ exposición	Peligros/ síntomas agudos	Prevención
Incendio	No combustible pero facilita la combustión de otras sustancias. En caso de incendio se desprenden humos (o gases) tóxicos e irritantes.	NO poner en contacto con sustancias inflamables
Explosión	Riesgo de incendio y explosión en contacto con sustancias combustibles y agentes reductores.	
Exposición por inalación	Sensación de quemazón. Tos. Dolor de garganta. Jadeo. Dificultad respiratoria. Síntomas no inmediatos	Evitar la inhalación del polvo. Extracción localizada o protección respiratoria.

Continuación de la Tabla N° 7 Toxicidad del Permanganato de Potasio

Exposición por piel	Enrojecimiento. Quemaduras cutáneas. Dolor.	Guantes protectores. Traje de protección.
Exposición por ojos	Enrojecimiento. Dolor. Quemaduras profundas graves.	Pantalla facial, o protección ocular combinada con la protección respiratoria
Exposición por ingestión	Sensación de quemazón. Dolor abdominal. Diarrea. Náuseas. Vómitos. Shock o colapso.	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.

V.1.2. Equipos

Para el desarrollo experimental de este trabajo se requiere de determinados equipos tales como plancha de agitación, balanza analítica, a cada uno de ellos se le presenta una breve descripción.

V.1.2.1 Plancha de agitación:

Esta permite mantener la muestra agitada, tiene una placa magnética la cual permite incorporar un agitador magnético en el recipiente de la muestra y ponerla en contacto en el fondo del recipiente con la superficie de la placa, este equipo también tiene la función de calentar la solución y mantener la agitación de la muestra a una velocidad regulada. Esta plancha de agitación consta de perillas correspondientes a la regulación de temperatura y agitación. Es de marca Corning: Hot plate Stirrer PC-351. En la figura N° 19 se muestra la plancha de agitación y calentamiento.

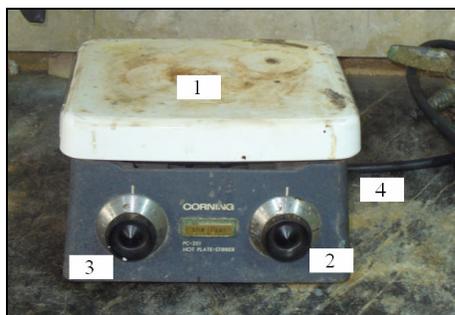


Figura N° 19. 1 Placa de calentamiento y agitación magnética, 2 Sistema de encendido y control de temperatura, 3 Sistema de encendido y control de agitación, 4 Cable de poder.

V.1.2.2 Balanza analítica:

Es uno de los instrumentos de medida más usados en laboratorio, de éste depende básicamente todos los resultados analíticos. Es un equipo de marca Denver Instrument, capaz de registrar un peso máximo de 120g y un peso mínimo de 1 mg, esta cuenta con una urna de cristal que protege la muestra, y evita que se encuentre en contacto con algunos efectos físicos como el aire. En la figura N° 20 se muestra la balanza que será empleada para el desarrollo experimental.

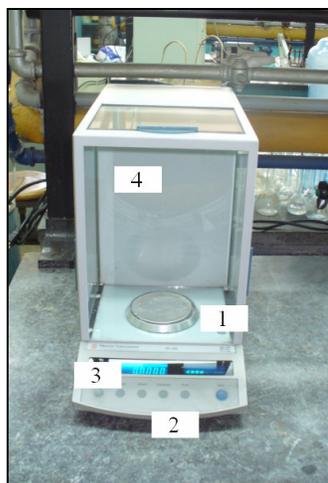


Figura N° 20. Balanza Analítica. 1 Plato de pesada de acero inoxidable, 2 Botones reguladores, 3 Pantalla de dígitos, 4 Urna de cristal con puertas deslizantes

V.1.2.3 pH-metro

Es posible medir el pH de una disolución con buena exactitud usando un pH-metro, éste es un aparato electrónico, que consta de un electrodo que se introduce en la

disolución de pH desconocida. En líneas generales, el funcionamiento del pH-metro se basa en que el electrodo contiene una disolución ácida encerrada en una membrana de vidrio especial que permite la migración de los iones H_3O^+ . Si la disolución desconocida tiene un pH diferente a la disolución dentro del electrodo, se establece una diferencia de potencial, la cual se registra en la escala de pH que presenta el equipo. El pH-metro digital empleado es un equipo de marca Oakton serie 510. El equipo se presenta en la figura N° 21.



Figura N° 21 *pH-metro*. 1 Electrodo pH, 2 Botones reguladores, 3 Pantalla digital

V.1.2.4 Espectrómetro de plasma acoplado inductivo (ICP-EA)

Con la finalidad de evaluar el potencial de un adsorbente tal como la lignina se emplea el espectrómetro de plasma acoplado inductivamente (ICP-EA), marca GBC, Modelo Integra XL, este sistema consiste en una serie de tubos de cuarzo concéntricos a través de los que fluye argón; todo el conjunto se encuentra alojado en el interior de una bobina conectada a un generador de alta frecuencia.

El funcionamiento del espectrómetro de plasma acoplado inductivamente consiste en hacer circular la corriente de alta frecuencia a través de la bobina generando un campo magnético cuyas líneas de fuerza están orientadas axialmente; este campo magnético induce a los iones y electrones a moverse dentro del tubo en órbitas

circulares, lo cual produce un calentamiento de los gases ionizados. El sistema consta de una fuente de alimentación que suministra la energía necesaria para llevar a los átomos al estado excitado y los mismos se focalizan sobre un monocromador de muy alta resolución al final del cual, se encuentra un detector que está conectado a un computador de control que se encarga de realizar las funciones de cálculo automáticamente y de mostrar al operador los resultados mediante un lector digital, de esta forma se obtiene la cantidad de metales presentes en la solución.



Figura N° 22 Equipo de *Espectrómetro de plasma acoplado inductivo*

V.1.2.5 Espectroscopio de infrarrojo

Los espectros de IR se obtuvieron de un equipo FT-IR NICOLET 760 ESP y Eomnic V 3.0, las longitudes de ondas o números de ondas se grabaron entre 400 y 4000 cm^{-1} usando como referencia una pastilla de KBr.

Los espectros de las muestras pueden ser registrados en modo transmitancia o absorbancia. Se dispone de accesorios para el análisis de muestras sólidas, de diferentes tamaños, tanto en forma de película o bien en forma de polvo.

Cada compuesto químico tiene asociado un espectro infrarrojo característico, donde los máximos de absorción corresponden a determinadas energías de vibración (tensión, flexión, etc.) de los enlaces químicos presentes.



Figura N° 23 Equipo de Espectrofotómetro de infrarrojo.

CAPÍTULO VI

Discusión de resultados

A continuación se presentan los resultados obtenidos y sus análisis luego de aplicar la metodología descrita en el Capítulo IV, la cual permitió cumplir con los objetivos propuestos en este Trabajo Especial de Grado.

VI.1. Caracterización de la Lignina Indulin AT

El fabricante de la lignina Indulin AT es la Corporación MeadWestvaco, el cual reporta un boletín donde anuncia información de su producto que se muestra en la Tabla N° 8

Tabla N° 8 Boletín Informativo de MeadWestvaco.

Nombre del producto	Indulin AT
Nombre químico	Lignina Kraft
Familia química	Guayacilpropano poliéter heterogéneo
Formula química	$\{(\text{CH}_3\text{O})(\text{OH})\text{Ar}(\text{C}_3\text{H}_4\text{O})\}_x$ (R-O-R)
Número de Registro CAS	8068-05-1
Propiedades Típicas de Indulin AT	
Forma física	Polvo castaño
Gravedad específica	1,3
Solubilidad en agua	insoluble

Es importante señalar que según la formula química dicho polímero está conformado principalmente por uniones R-O-R particulares de los éteres, formadas mediante una unión oxidativa de varios monómeros precursores (ver Figura N° 4).

VI.2 Análisis de espectros de IR

La espectroscopia de infrarrojo es una herramienta poderosa para la investigación de los grupos químicos de la lignina Indulin AT, obtenida por el proceso de pulpaje mediante el método de Kraft.

El espectro de infrarrojo IR para la lignina sin ningún tratamiento oxidativo se presenta a continuación en la figura N° 24

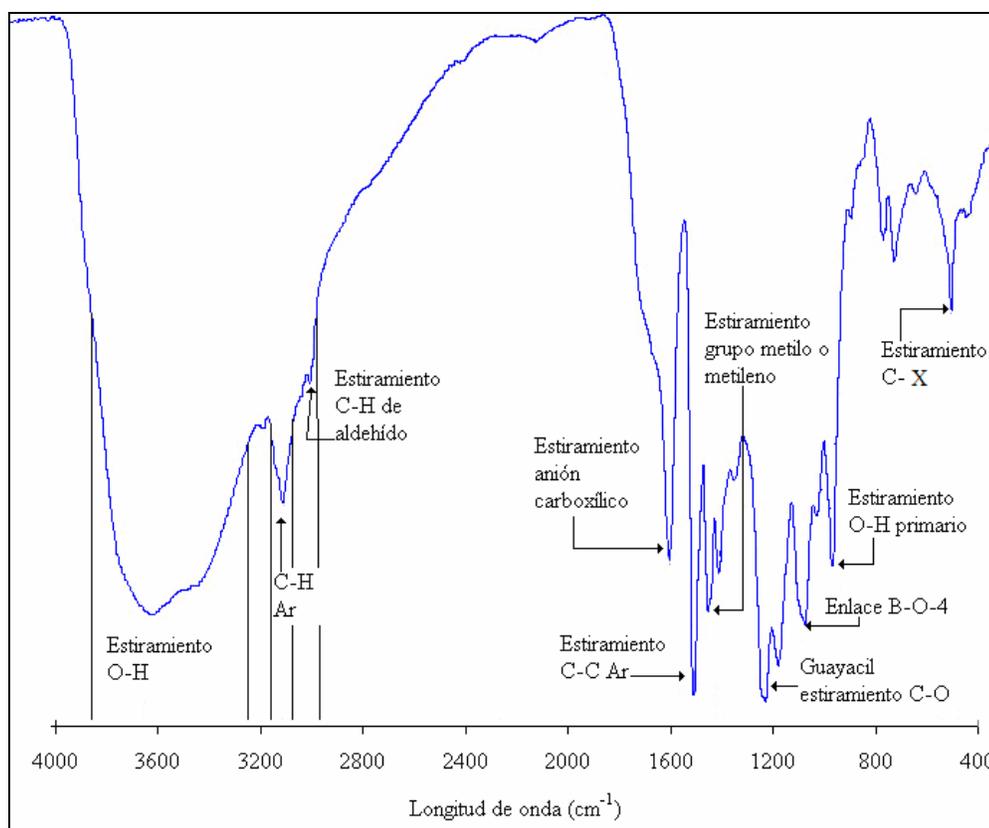


Figura N° 24: Espectros IR de Indulin AT.

Comparando el espectro IR de la lignina sin modificar con la figura N° 25, se puede apreciar la estructura de la lignina donde se detallan los grupos funcionales presentes en la molécula tales como: hidroxilos tanto alifáticos como fenólicos, éteres, metóxilos, carbonilos y grupos guayacil, siringil.

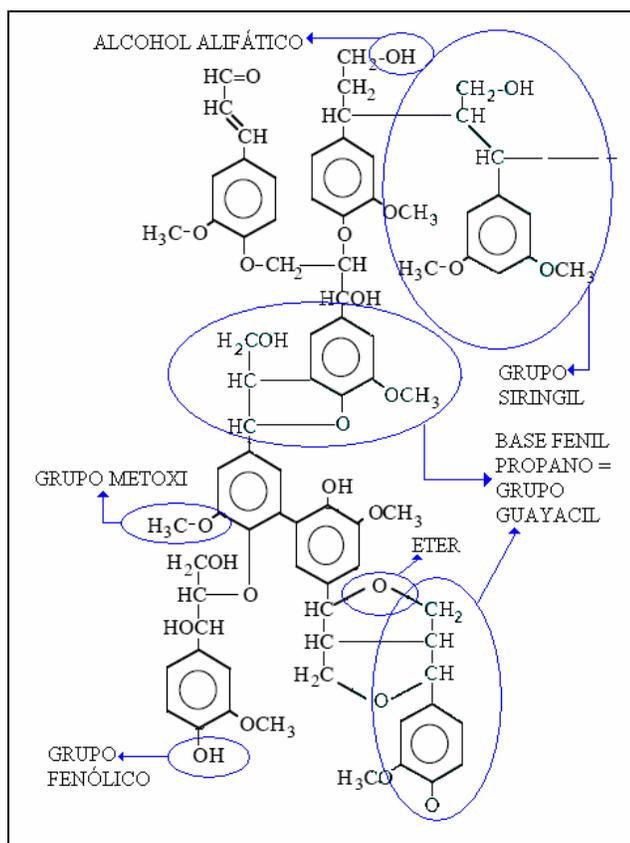


Figura N° 25 Estructura de la Lignina.

Un análisis más completo de la figura N° 24 fue realizado posteriormente obteniéndose los siguientes resultados: Una banda ancha entre 3600 y 3100 cm^{-1} corresponden a la vibraciones de estiramiento O-H (libre o asociado) atribuidos a grupos hidroxilos de fenólico y a la estructura alifática, las bandas centradas alrededor de 2938 y 2842 cm^{-1} , predominantemente surgen del estiramiento C-H en los grupos aromáticos metóxil, metilo y el grupo metileno de la cadena lateral.

El grupo funcional aldehído viene representado por dos bandas débiles debidas a las vibraciones de estiramiento C-H cuyas bandas están 2900 y 2820 cm^{-1} (Boeriu, 2004), las presencia de dos bandas de absorción en esta región se debe a la forma de estiramiento simétrico y asimétrico del enlace C-H con el enlace C=O. Frecuentemente, el pico no se observa rápidamente, a longitud de ondas más bajas (mayor número de ondas), porque puede estar cubierto o solapado por absorciones

fuertes causadas por vibraciones de estiramiento C-H en otras parte de la molécula (estiramiento C-H del aromático) (Dyer, 1965).

No se observan señales alrededor de 1700 y 1725 cm^{-1} , estas bandas corresponden a los grupos carboxílicos cuya intensidad es fuerte, en cambio a 1610 y 1550 cm^{-1} existe un estiramiento del anión carboxílico cuya intensidad es fuerte (Dyer, 1965). El pico en 1500 cm^{-1} corresponde al estiramiento de enlace múltiples C=C del esqueleto aromático (Nada 1998a, Nada 1998b).

Los picos en 1458 cm^{-1} corresponde al estiramiento C-H del grupo metilo o metileno, 1420 a 1425 cm^{-1} vibraciones C-H grupo metilo, 1260 cm^{-1} relajación del anillo guayacil con estiramiento C-O, enlace éter β -O-4 la banda a 1120 cm^{-1} , la banda 1040 cm^{-1} representa al estiramiento O-H del alcohol primario y las bandas ubicadas alrededor de 500-600 representa el estiramiento del enlace C-X donde X puede representar el estiramiento de compuestos halogenados (F, Cl, Br, I) o del grupo sulfónico C-S.

Es importante destacar que las bandas a 1326 cm^{-1} son características para el anillo siringil más el anillo guayacil y la vibración a 843 surge de la vibración C-H fuera del plano en la posición 2 y 6 de unidades de siringil (Boeriu, 2004). Cabe decir, que estas bandas no se encuentran en la estructura de lignina Indulin AT.

El efecto de ensanchamiento de la banda correspondiente al estiramiento O-H se observa cuando la muestra que es analizada presenta puentes de hidrógeno.

La limitación fundamental de este tipo de estudio con respecto a un compuesto orgánico, en este caso la lignina Indulin AT; es que los espectros infrarrojos proporcionan numerosas bandas de absorción, muchas de ella no pueden ser asignadas con exactitud, debido a que son solapadas o cubiertas por absorciones fuerte causadas por vibraciones de estiramiento o vibraciones de flexión en parte de la molécula. Pero las que pueden, proporcionan una vasta información estructural sobre la molécula.

La espectroscopia de infrarrojo IR sólo permite orientarse sobre un análisis cualitativo y no refleja ningún tipo de análisis cuantitativo (no proporciona

información acerca de la cantidad de grupos funcional que están presente en la molécula). Por esta razón es recomendable aplicar la titulación de Boehm, la cuál indica la cantidad de grupos funcionales presentes en la lignina. Este método determina la distribución de grupos ácidos específicos en la superficie del carbón a partir de la cantidad de ácido consumida durante la neutralización del material utilizando bases de diferente basicidad: NaOH, Na₂CO₃ y NaHCO₃. El método permite distinguir entre grupos fenólicos, grupos lactonas y grupos carboxílicos mediante la capacidad de neutralización de cada base utilizada. En este sentido se cumple que:

- El NaOH neutraliza a los tres tipos de grupos mencionados.
- El Na₂CO₃ neutraliza a los grupos carboxílicos y f-lactonas.
- El NaHCO₃ sólo neutraliza a los grupos carboxílicos.

VI.3 Análisis cualitativos del proceso de oxidación.

En esta sección se muestran los pasos que se siguieron para poder realizar la oxidación de la lignina empleando diversos agentes oxidantes. De la misma forma se interpretan los fenómenos que fueron ocurriendo durante cada una de las etapas en que fue oxidada la lignina. Dicha oxidación se dividió en tres etapas: contacto directo con KMnO₄, tratamiento térmico empleando aire caliente y tratamiento térmico con vapor de agua.

VI.3.1 Oxidación de la lignina con Vapor de agua.

Es importante destacar que en esta experiencia de modificación de lignina, no se pudo lograr la modificación deseada, cuando el vapor de agua se ponía en contacto con la lignina se formaba una pasta que impedía el paso de vapor a través de ella, esto pudo suceder debido que la lignina tiene propiedades hidrofílicas. Al retirar la lignina del montaje se observó que sólo se humedecía la parte superior de la lignina y por dentro de ésta no existió ningún contacto con el vapor de agua por lo tanto no se pudo alcanzar la oxidación. Por lo que este método de modificación no fue considerado aceptable en el presente trabajo.

VI.3.2 Oxidación de la lignina con el agente oxidante $KMnO_4$

Como se menciona en el capítulo IV se empleó el “Diseño Factorial 2^k ”, donde k representa el número de factores, para este estudio se emplearon tres (3) los cuales se clasifican en: concentración del agente oxidante (M), cantidad (volumen) de agente oxidante (ml) y el tiempo de oxidación (min), de la misma forma se especifican 2 niveles el alto (1) y bajo (0), observando la tabla N° 3 se presentan los valores respectivos para cada factor.

Con respecto al valor de la concentración para el nivel alto (0,15 M) se tomó del ejemplar (Shriner et al, 2005), donde experimentan un procedimiento que se emplea para oxidar hidrocarburos utilizando como agente oxidante el permanganato de potasio. La concentración para el nivel bajo (0,01 M) y los tiempos de oxidación (10min y 60min) fueron elegidas de acuerdo a los estudios de modificación realizados con anterioridad, empleando como agente oxidante H_2O_2 y H_2SO_4 (Ribeiro, 2006; Fernández, 2006).

Para el factor de cantidad de oxidante empleado en la oxidación los niveles alto y bajo se basaron en volúmenes de 200ml y 50ml, donde se empleó una mejor manipulación en las fioas.

Los resultados arrojados luego de la modificación de la lignina, se pueden observar en la tabla N° 9, donde se indican las masas de las ligninas antes y después de estar oxidadas.

Tabla N° 9 Datos de la masa de la lignina original y lignina oxidada.

Experiencias (M,ml,min)	Lignina Original (gr)	Lignina Oxidada (gr)
111	1,5005	2,8002
110	1,5237	3,4853
101	1,4995	3,2033
100	1,4954	1,8188
011	1,5236	1,1001
010	1,4992	1,3547
001	1,4890	1,1344
000	1,4989	1,1954

En dicha tabla N° 9 se puede apreciar un aumento en la masa de la lignina, pero sólo cuando la muestra es tratada a mayor concentración, esto puede deberse a la integración de átomos de oxígeno en la estructura, bien sea por medio de los grupos aldehídos o por los ácidos carboxílicos que se originaron de la oxidación.

Otra razón estudiada que podría justificar el aumento de masa precipitada, es la posible la precipitación del MnO_4^- . Sin embargo, esto se consideró poco probable debido a que la coloración del filtrado iba desapareciendo durante este proceso, tornándose incolora lo cual es un indicativo de la no presencia de este ion.

Para verificar que el aumento de masa se debe a un incremento del peso molecular de la molécula, producto de la integración de los O_2 a la estructura carbonosa se sugiere realizar un estudio de espectrometría de masa. Ya que este método permite determinar los pesos moleculares de las moléculas los cuales deberían ser superiores al incorporarse el oxígeno a la matriz carbonosa. (Solomons, 1999).

Cabe destacar que en las experiencias (111) y (110) al momento que se originaba la agitación de lignina-oxidante, se calentó la solución alrededor de $40^\circ C$, luego de transcurrido el tiempo de agitación establecido, se pudo observar que la solución era de forma viscosa, seguidamente se procedió a filtrar dicha solución, donde también se notó que el primer filtrado era de color morado muy claro, totalmente diferente al filtrado de las demás experiencias que eran de una color marrón muy claro. Estas son

evidencias del desarrollo de reacciones químicas exotérmicas en donde se desenvuelve la oxidación.

Una observación importante es la coloración de las muestras de lignina tratadas, tanto para concentraciones altas como las bajas, puede existir un desarrollo de cromóforos típicos de la oxidación de cadenas de hidrocarburos. Esta diferencia de color se puede apreciar en la figura N° 26.



Figura N° 26 Diferencia de color en las ligninas; (arriba) muestras obtenidas a baja concentración, (debajo) muestras obtenidas a alto concentración.

Es importante destacar el mecanismo de oxidación de los alcoholes por KMnO_4 dando como producto aldehídos y carboxílico. Un anillo aromático proporciona una estabilidad adicional a los átomos de carbono más próximos de sus cadenas laterales, así el anillo aromático y un átomo de carbono de la cadena lateral pueden permanecer después de una oxidación energética con permanganato.

En la figura °N 27 se muestran las reacciones que emplea KMnO_4 , donde se precipita MnO_4^- a medida que se lleva a cabo la oxidación. Una vez que se completa la oxidación, la filtración elimina el MnO_4^- .

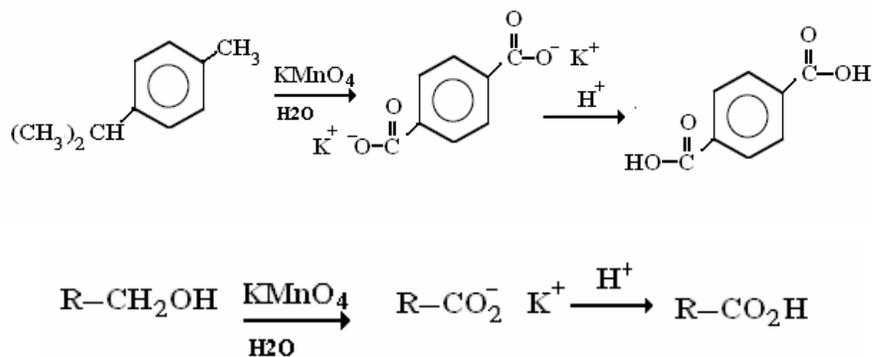


Figura °N 27 Mecanismo de oxidación con permanganato de potasio.

VI.3.2.1 Análisis IR de las ligninas modificadas con KMnO_4

Los análisis IR correspondientes a las ligninas oxidadas se muestran mas adelante, donde se observa claramente la modificación de los grupos funcionales presente en su estructura, éstos grupos se encuentran reflejados por las bandas de intensidades fuertes, medianas y bajas propias de cada grupo funcional. Para comenzar se encuentra el análisis de la experiencia 111, donde se puede comparar con la figura N° 24 notándose cambios significativos en la estructura.

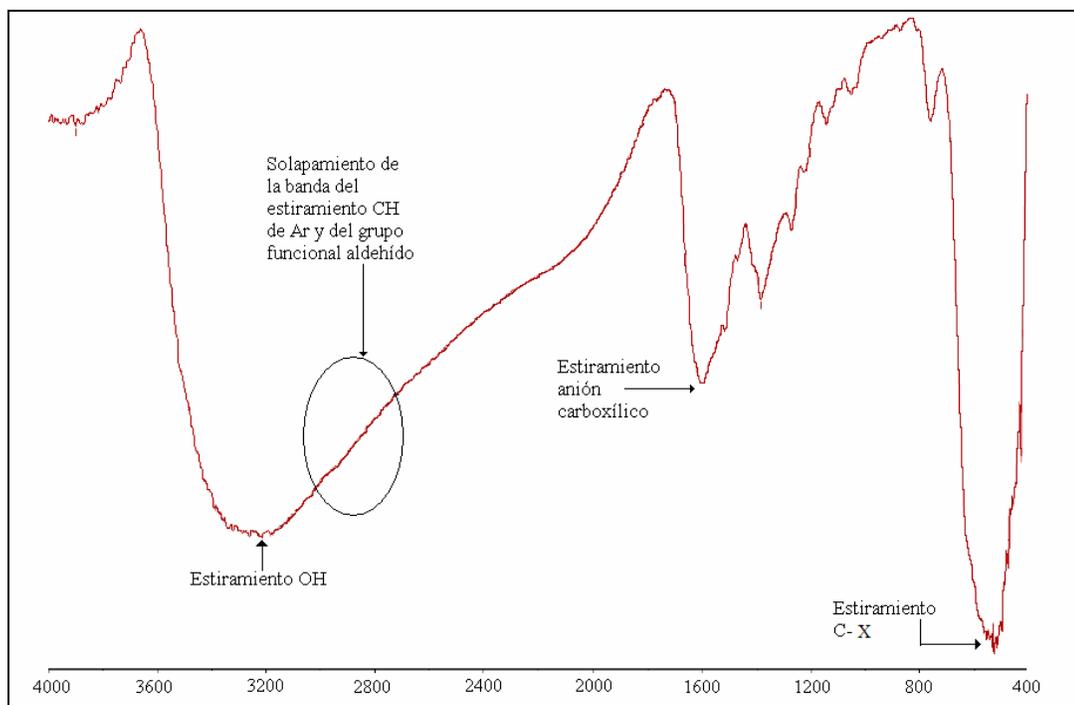


Figura N°28 Espectro de IR de lignina oxidada con KMnO_4
por la experiencia 111

El espectro de IR de la lignina oxidada por la experiencia 111 se encuentra representada por las siguientes señales: existe una gran banda centrada en 3213 cm^{-1} , muy ancha y fuerte asignada a los estiramientos del OH. Esta banda se sobrepuso a la señal del estiramiento $-\text{CH}$ de carbonos saturados. Una de las posibles causas del ensanchamiento de la banda puede ser que se hayan establecido puentes de hidrógeno. El pico centrado en 1597 cm^{-1} es de las vibraciones del esqueleto aromático, el hecho de su anchura es posiblemente el solapamiento con la banda del carbonilo que en este caso está fuertemente solapada. Además la banda de las vibraciones de anillo aromático es más pequeña para esta lignina indicando una disminución de los anillos aromáticos, que en procesos oxidativos. Esto es factible dado que originan rotura de los anillos fenólicos para formar unidades con grupos carboxilos, de modo que se pueden tener ácidos carboxílicos en esta lignina. Entonces la gran banda asignada al OH puede ser consecuencia de OH de distinta clase, es decir OH alifáticos, fenólicos, y ácidos, además de los puentes de hidrógeno.

Existe una fuerte intensidad para la banda 513 cm^{-1} la cual corresponde al estiramiento del enlace C-X.

Luego en la figura N° 29 se muestran los espectros infrarrojos de todas las ligninas oxidadas con KMnO_4 , donde se realiza un análisis conjunto de cada una de las experiencias. Es importante destacar que los espectros IR de las experiencias (111), (110), (101), y (100), representan las ligninas oxidadas con KMnO_4 en alta concentración (0,15M), las experiencias (011), (010), (001) y (000) son de ligninas oxidada a baja concentración (0,01M), por último se encuentra el espectro de la lignina sin modificación.

Estos espectros reflejan la estructura química de las ligninas, apreciándose en todos los espectros la presencia de los grupos característicos los cuales son; los O-H (libre y asociado) atribuidos a grupos hidroxilos de fenólico, la estructura alifática y O-H de los alcoholes primarios, estos grupos se presentan en todos los espectros, algunos con bandas de mayor intensidad que otros. Los grupos aromáticos metóxilo, metilo y el grupo metileno de la cadena lateral, se presentan en los espectros (011), (010), (001) y (000) y lignina sin modificar con bandas de intensidad media, los espectros (101), y (100) la intensidad de la banda es muy baja, y los espectros restantes (111) y (110), se diferencian de los demás; ya que no presentan estos grupos, puede ser que esta banda esté solapada por vibraciones de adsorciones fuertes por ejemplo las vibración de estiramiento de O-H.

La intensidad de la banda de los grupos aldehídos, se ven solapada por las vibraciones de estiramiento de O-H, esto es para todos los espectros. Existe estiramiento del anión carboxílico en todos los espectros cuya intensidad es fuerte para los espectros (101), (100), (011), (010), (001), (000) y lignina sin modificar, en cambio son menos intensas para (111) y (110). El estiramiento de enlace múltiple C=C del anillo aromático cuya intensidad es mucho menos en los espectros (111) y (110), con respecto a los demás. La presencia de los grupos guayacil con estiramiento C-O que corresponden a la banda 1260 cm^{-1} se puede ver de mayor y menor intensidad en cada espectro.

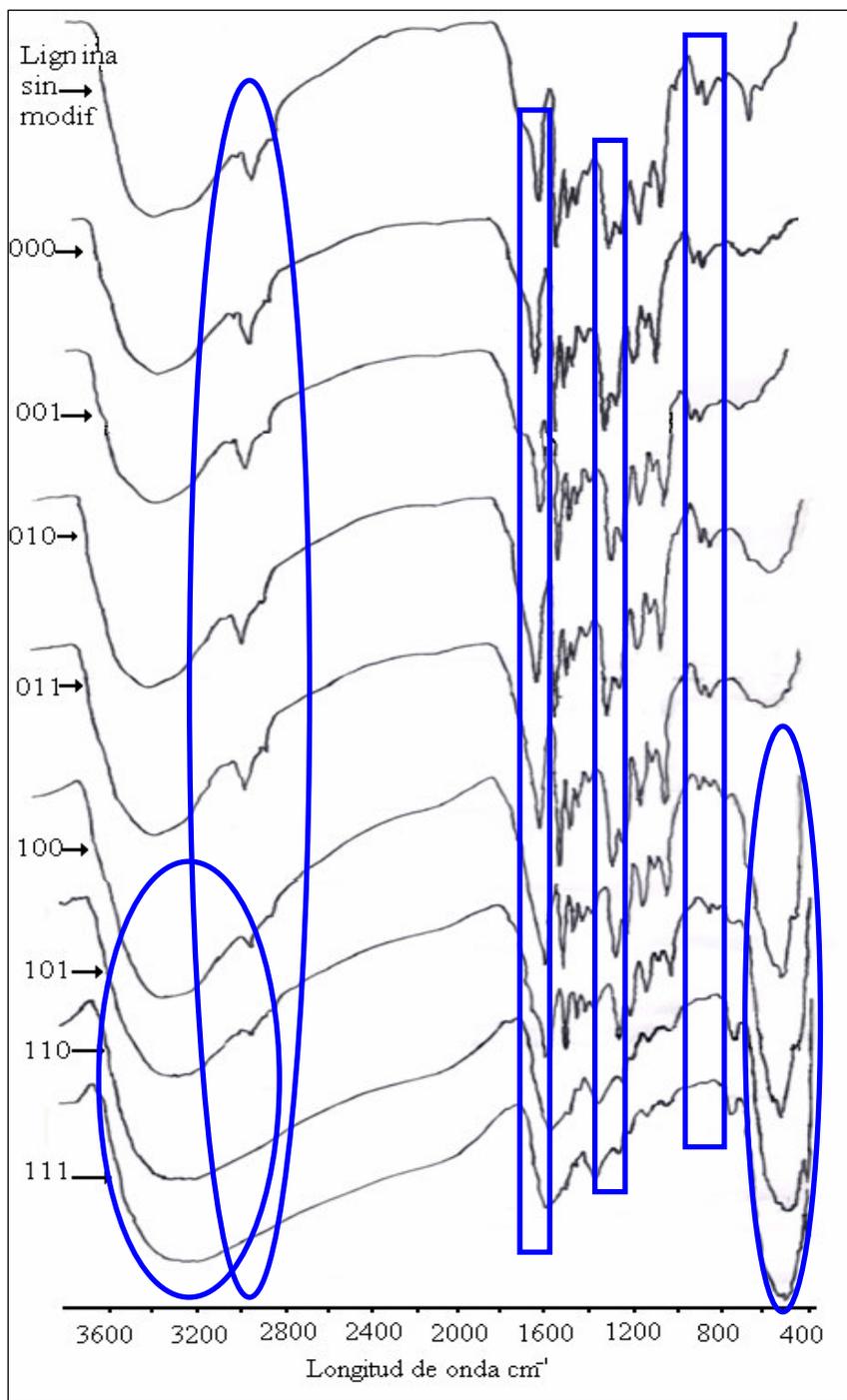


Figura N°29 Espectros de IR de lignina oxidada con KMnO₄.

Se puede observar que existe un cambio brusco con respecto a los picos que están ubicados entre la longitud de ondas 440-550 cm^{-1} , esto es para los espectros IR (111), (110), (101) y (100), esto puede deberse a la presencia de vibraciones de estiramiento de compuestos halogenado C-X cuya banda está ubicada entre 500-600 cm^{-1} (Dyer John., 1965), una banda es detectada en aproximadamente 520-620, según Nada Abd-Alla. (1998a) la banda que se encuentra en 620 representa vibraciones del grupo sulfónico C-S, esta banda es debida al uso de sulfato de sodio (Na_2S) en el proceso de pulpaje Kraft.

Se podrá apreciar en forma individual los espectros de IR de las ligninas modificadas con KMnO_4 en el anexo A.5

VI.3.2.2 Proceso de adsorción de la lignina modificada con KMnO_4

En esta etapa experimental se efectuaron pruebas para medir la capacidad adsorptiva de las ligninas modificadas obtenidas con diferente concentración de KMnO_4 , empleando como adsorbato los metales pesados de Ni y V que se encontraban en una solución de concentración de 20 ppm por separado.

Realizado el proceso de adsorción, se efectuó el cálculo de los porcentajes de adsorción para el Níquel y Vanadio (ver anexos A.3), donde los resultados se muestran en las figuras N° 30 y 31.

La figura N° 30 refleja 3 (tres) tipos de barras, con una apreciable diferencia que es la concentración del oxidante, las barras de color verde son para concentraciones de 0,15 M y las de color azul son referidas a la de baja concentración 0,01M

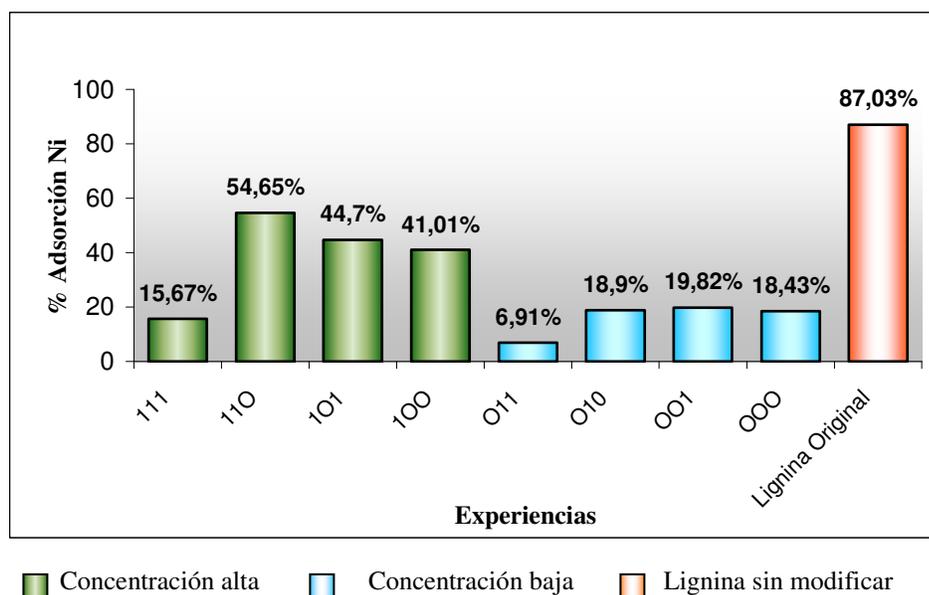


Figura N° 30 Porcentaje de adsorción (Níquel) para las experiencias por contacto directo con KMnO_4

Existe una notable diferencia entre el empleo de altas y bajas concentraciones, dando mayores adsorciones para las experiencias 110, 101, 100. Se han realizado estudios (González, 2005), donde se empleó la adsorción con lignina Indulin AT sin modificar cuyo porcentaje de Níquel alcanzado era del 87%.

De forma general la oxidación disminuye la adsorción de Níquel, esto puede deberse a que la lignina oxidada posea menor número de grupos capaces de adsorber cationes, desfavoreciendo el intercambio iónico entre adsorbato y adsorbente.

Para analizar el efecto de las condiciones experimentales sobre la capacidad adsorptiva se aplica la ventaja del método “Diseño Factorial 2^k ”, donde se realiza un estudio del efecto conjunto de un grupo de factores sobre la capacidad adsorptiva de la lignina, que representa la respuesta del experimento

Realizando la comparación de los respectivos factores; concentración del agente oxidante, cantidad de agente oxidante y el tiempo, se puede discutir lo siguiente:

- Evaluando el efecto que tiene el factor tiempo sobre los factores de concentración y volumen, cuando éstos se encuentran en un valor máximo, se puede realizar comparando las experiencias 111 y 110; se tiene que en 110 la adsorción fue relativamente mayor, esto pudo deberse que el tiempo de oxidación del oxidante es

de 10 min. Cuando en las (2) dos experiencias se tienen en común los factores de concentración y volumen de oxidante, no es necesario invertir tanto tiempo (60min) de oxidación del oxidante, ya que en un tiempo corto se puede oxidar fácilmente la lignina y generar una adsorción para el Níquel de 54,65%.

- Comparando el efecto que tiene el tiempo con respecto a los factores de concentración y volumen del oxidante en un mínimo valor, se puede ejemplificar en las experiencias 001 y 000, donde no existe mayor diferencia en el porcentaje de adsorción, pero se observa que se puede emplear un tiempo corto de oxidación del oxidante para poder oxidar la lignina, para que tenga un porcentaje de adsorción alrededor del 19%.
- Realizando las comparaciones entre las experiencias 111, 110 y 001, 000 se tiene que los factores predominantes para una mayor oxidación es la concentración y volumen en altos niveles. El tiempo no es tan importante ya que a un valor alto de tiempo (60 min) se puede llegar a una estructura donde origine impedimento de atrapar el metal de Ni.
- Tomando en cuenta el efecto que tiene el factor concentración sobre los factores de volumen del oxidante y tiempo, cuando éstos se encuentran en un valor máximo, se tienen las experiencias 111 y 011, donde en 111 se observa que el valor de la adsorción es mayor al porcentaje de adsorción de la experiencia 011, por lo tanto es importante utilizar un valor máximo de concentración para obtener altas adsorciones.
- Siguiendo con el efecto que tiene el factor concentración con respecto a los factores de volumen del oxidante y tiempo al encontrarse con su valor mínimo donde están ilustradas en las experiencias 100 y 000, para la experiencia 100 la adsorción es un poco más del doble 41,01% que la experiencia 000, notándose que a mayor concentración mayor será el porcentaje de adsorción del Níquel.
- Realizando un análisis conjunto entre las experiencias 111, 011 y 100, 000 se tiene que la variable que domina el proceso de oxidación para obtener una elevada adsorción son las altas concentraciones, sin embargo hay que tomar en cuenta que para que el proceso de oxidación sea provechoso con respecto a la adsorción del

Níquel es necesario emplear los factores de volumen del oxidante y tiempo con valores bajos, el resultado favorable para la adsorción de Níquel es la experiencia 100 con 41,01%.

- Teniendo como factores concentración y tiempo con valores máximos se discute el efecto que tiene el volumen del oxidante con respecto a la adsorción. En las experiencias 111 y 101 se puede apreciar lo antes mencionado, donde en 101 se observa el mayor valor de adsorción, considerando que al emplear una menor cantidad de volumen de KMnO_4 (50 ml) y un tiempo prolongado de oxidación se alcanza un porcentaje de 44,70%.
- Evaluando el efecto que tiene el volumen del oxidante con respecto a los factores de concentración y tiempo cuando estos se encuentran en valores mínimos se ilustran en las experiencias 010 y 000, donde no existe mayor diferencia entre los valores, ya que al utilizar una alta (200 ml) ó menor (50 ml) cantidad de volumen del oxidante no es tan relevante en el proceso de oxidación.
- Efectuando una observación conjunta entre las experiencias 111,101 y 010, 000 se tiene que se favorece la adsorción cuando las condiciones de oxidación se emplean valores de concentración y tiempo altos, pero no es necesario invertir gran cantidad de volumen del oxidante.
- Se realizó el análisis del efecto que tiene la concentración cuando los valores de los demás factores se encuentran alternados, como es el caso del tiempo con su valor mínimo y volumen del oxidante en su valor máximo, las experiencias que ejemplifican lo antes mencionado son 110 y 010, como se ha indicado con anterioridad al usar mayor concentración de oxidante mayor será la oxidación, por ende mayor es la adsorción.
- Evaluando el efecto de la concentración con los factores de volumen cuando está en un nivel bajo y el tiempo a un nivel máximo, se tienen en las experiencias 101 y 001, arrojando mayor adsorción para 101.
- Con respecto al análisis conjunto de las experiencias 110,010 y 101,001, se tiene que la adsorción es favorable a condiciones de oxidación con concentraciones altas y cuando los factores de volumen y tiempo se encuentran alternados 110 y 101.

- El factor implicado en las experiencias 101 y 100 es el tiempo donde se analiza el efecto que tiene éste con respecto a la concentración con valor alto y el volumen del oxidante con valor bajo, se puede decir que no es tan relevante emplear tanto tiempo para que ocurra la oxidación, sólo utilizando 1/6 parte del tiempo de la experiencia 101 se obtienen valores de adsorción semejantes 41,01%.
- Continuando el efecto del tiempo sobre las demás variables pero ahora son a concentración con valor bajo y volumen del oxidante con valor alto, como en las experiencias 011 y 010, donde en 011 se observa que al emplear gran tiempo se puede oxidar la estructura de la lignina de tal forma que origine un impedimento para que el metal Níquel sea adsorbido.
- El análisis conjunto entre las experiencias 101, 100 y 011, 010 arroja que las condiciones favorables en las cuales se obtiene una mayor adsorción es a una alta concentración y los factores de volumen y tiempo con sus niveles bajos.
- Comparando las experiencias 110 y 100 se observa que la variable involucrada es el volumen del oxidante sobre la concentración con un nivel máximo y el tiempo con un nivel mínimo, en 110 se nota a mayor volumen de oxidante mayor la adsorción, pero es importante decir que al emplear $\frac{1}{4}$ parte del volumen de esta experiencia se tiene un porcentaje alrededor de 41,01%.
- Continuando con el efecto de la variable volumen sobre la concentración con un nivel mínimo y el tiempo con un nivel máximo, reflejándose en las experiencias 011 y 001, se observa para 011 el empleo de gran tiempo el cual puede originar a la estructura de la lignina algún impedimento para que el metal Níquel sea adsorbido.
- Realizando un análisis conjunto entre las experiencias 110, 100 y 011, 001 la condición más factible que se desenvuelve la oxidación es a concentraciones altas con un tiempo de reacción corto y con mayor volumen de oxidante.
- Si se comparan cada una de estas experiencias con el valor de la adsorción de la lignina sin modificar, es clara la diferencia que existe, el efecto de emplear el oxidante de KMnO_4 no obtuvo resultados positivos para la adsorción de Níquel originando así una desmejora en la adsorción de dicho metal. Esta desmejora pudo suceder debido a que los grupos creados por la oxidación no formaron un complejo

con el Ni^{+2} lo suficientemente estable, ya que la adsorción de este catión ocurre por intercambio catiónico de protones de los grupos ácidos de la lignina.

Con respecto a los resultados del proceso de adsorción de Vanadio, dichos valores se encuentran en la figura N° 31 expresados en porcentaje.

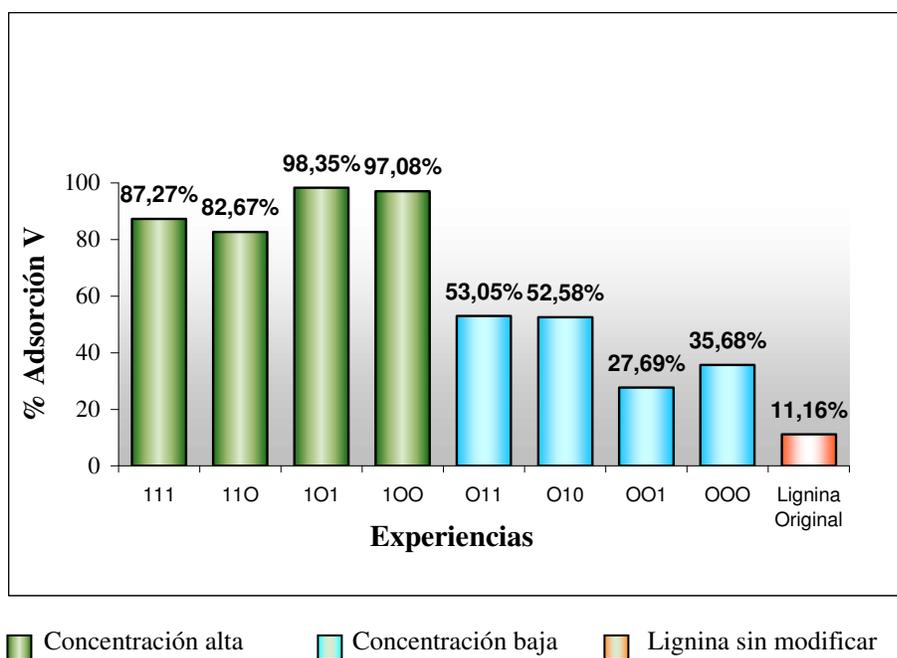


Figura N° 31 Porcentaje de adsorción (Vanadio) para las experiencias por contacto directo con KMnO_4

Al igual de la figura N° 30, la concentración es reflejada de acuerdo al color de las barras, a simple vista las experiencias que obtuvieron mayor rango de adsorción fueron 111, 110, 101 y 100, donde estas son de concentraciones altas. En general la mayoría de las experiencias obtenidas arrojaron resultados favorables para la adsorción del Vanadio, comparado con los resultados del trabajo de Gonzáles (2005), donde se empleó la adsorción con lignina Indulin AT sin modificar cuyo porcentaje de Vanadio alcanzado era de apenas 30%. Por lo tanto se puede decir que con el empleo de este tipo de oxidante el KMnO_4 se obtiene buenos resultados.

La discusión que se presentará a continuación es de forma comparativa con respecto a cada una de las experiencias:

- Evaluando la consecuencia que tiene el factor tiempo sobre los factores de concentración y volumen cuando éstos se encuentran en un valor máximo, se puede apreciar comparando las experiencias 111 y 110, donde existe una cercanía entre los valores de porcentaje, en este sentido, para poder lograr una exitosa oxidación es suficiente aplicar un tiempo de agregación del oxidante de 10 min.
- Evaluando el efecto que tiene el tiempo con respecto a los factores de concentración y volumen del oxidante en un mínimo valor, esto se puede considerar en la comparación de las experiencias 001 y 000 donde el empleo de un tiempo de 10 min. puede oxidar la lignina para tener un porcentaje de adsorción del 35,68%.
- Comparando las experiencias 111, 110 con 001, 000 se tiene que los factores sobresalientes para obtener una mayor oxidación son concentración y volumen en sus niveles altos. El tiempo no es tan importante ya que para las experiencias 111, 110 existe una cercanía en sus valores, por tanto es recomendable utilizar tiempos cortos (10 min.). Con respecto a 001, 000 se puede originar una estructura la cual pudo intervenir en el impedimento de atrapar el metal de V, con porcentajes de 27,7% y 35,7%.
- Comparando las experiencias 111 y 011, se obtiene mayor adsorción para 111 esto es debido a que el factor que se diferencia es la alta concentración, teniendo en común los factores de volumen del oxidante y tiempo, ambos encontrándose en valores altos.
- Describiendo el análisis del efecto de la concentración sobre las variables de volumen del oxidante y tiempo cuando se encuentran en valores mínimos, se tiene expresado en las experiencias 100 y 000, donde a mayor concentración mayor es la adsorción del Vanadio 97,08%.
- Realizando un análisis conjunto entre las experiencias 111, 011 y 100, 000 es importante destacar que al utilizar menor volumen de oxidante, menor tiempo y una mayor concentración, las condiciones para el proceso de oxidación son favorables, por ende también para la adsorción de Vanadio.

- Al comparar las experiencias 111 y 101 encontrándose en común la concentración y el tiempo ambos con niveles altos, se evalúa el efecto que tiene el volumen del oxidante sobre la oxidación, dando como mayor adsorción la experiencia 101 con un porcentaje de 98,35%, esto es debido a que se emplea una menor cantidad de oxidante (50ml).
- Entre las experiencias 010 y 000 lo que cambia es el volumen del oxidante, dando mayor adsorción para 010 con 52,58%, esto sucedió ya que se empleó más cantidad de oxidante, sin embargo las variables de concentración y tiempo de reacción se utilizaron con sus valores bajos.
- Confrontando el análisis entre las experiencias 111, 101 y 010, 000, se tiene que para obtener las mejores condiciones donde el proceso de oxidación se desenvuelve favorablemente es utilizando valores máximo de concentración y tiempo, pero empleando un valor mínimo de volumen de oxidante.
- Comparando las experiencias 110 y 010 se observa que se encuentran en común el volumen del oxidante con un nivel alto y el tiempo de reacción con un nivel bajo, aquí se evalúa el efecto de la concentración sobre el proceso de oxidación, dando mayor adsorción en la experiencia 110 en la cual se utilizó una concentración alta.
- Entre las experiencias 101 y 001 se tiene una mayor adsorción al emplear la variable de concentración con su valor máximo.
- El análisis conjunto entre las experiencias 110, 010 y 101, 001 se observa que al emplear un mayor valor de la concentración el proceso de oxidación es satisfactorio, sin embargo con un volumen de oxidante menor el proceso para la adsorción del Vanadio es excelente.
- Entre 101 y 100 ocurre lo mismo que las experiencias anteriores, los valores son muy cercanos, teniendo en común los factores de concentración y cantidad de oxidante, obteniéndose mayor adsorción aquella experiencia donde interviene mayor tiempo de agregación del oxidante 98,35%. Por ende, se puede decir que no es necesario aplicar tanto tiempo ya que en un tiempo de 10 min. se alcanza la oxidación de la lignina favorablemente.

- En 011 y 010 no existe una mayor diferencia entre los valores, siendo el tiempo el factor que se analiza con respecto a las variables concentración y volumen del oxidante las cuales se encuentran en común, no es tan necesario invertir un tiempo de 60min para poder alcanzar la oxidación si con un tiempo corto el porcentaje de adsorción llega a 52,58%.
- Realizando la comparación entre las experiencias 101, 100 y 011, 010 se tiene que las condiciones en las cuales el proceso de oxidación de la lignina es exitosa para la adsorción del metal Vanadio, es empleando alta la concentración del oxidante haciendo invirtiendo bajos valores de volumen del oxidante y tiempo de reacción.
- Comparando las experiencias 110 y 100 se observa que la variable involucrada es el volumen del oxidante sobre la concentración con un nivel máximo y el tiempo con un nivel mínimo, es importante destacar que al utilizar la ¼ parte del volumen de la experiencia 110 se obtiene una mayor adsorción.
- Continuando con el efecto de la variable volumen sobre la concentración con un nivel mínimo y el tiempo con un nivel máximo, reflejándose en las experiencias 011 y 001, se tiene mayor adsorción para 011 debido a que se empleo mayor volumen de oxidante generando una adsorción de 53,05%.
- Comparando las experiencias con 110, 100 y 011, 001 una de las mejores condiciones en las cuales la oxidación es exitosa, es cuando las condiciones de oxidación se realiza a alta concentración, cantidad de oxidante y tiempo de oxidación se encuentran en sus niveles bajos.
- Al comparar todas las experiencias con el valor de adsorción de la lignina sin modificar, existe una apreciable diferencia, al emplear el oxidante de KMnO_4 se produjeron resultados positivos para la adsorción de Vanadio generando un porcentaje de adsorción del metal casi del 100% contra un 11%, obteniéndose así una apreciable mejora en la adsorción.

Es importante resaltar cual de todas las experiencias realizadas para la modificación de la lignina es la mejor, dando como la mas ejemplar la experiencia 100, ya que emplea un concentración alta con menos volumen de oxidante y tiempo de reacción.

En general, las experiencias que manifiestan buenos resultados para el proceso de adsorción del Vanadio, fueron los realizados a concentraciones altas, donde se obtiene una adsorción del casi 100% del metal para las experiencias (101) y (100).

VI.3.2.3 Eficiencia del proceso de oxidación- adsorción de la lignina para la modificación con $KMnO_4$

Se presenta un parámetro diseñado en este trabajo denominado, eficiencia de lignina oxidada para el metal X. Esta cantidad busca poder analizar con claridad cual es el mejor conjunto de condiciones de oxidación y adsorción, que permite obtener la mejor lignina oxidada para la adsorción de los metales Ni y V.

Se definió “Eficiencia de lignina oxidada para el metal X” (de ahora en adelante se referirá a este valor solo como “ ϵ_f ”), como se muestra la ecuación:

$$\epsilon_f \text{ oxi} - \text{ads} = \frac{\text{masa lign oxidada}}{\text{masa lign original}} * \frac{\text{masa metal adsorbido}}{\text{masa lign para adsorber}} \quad (4)$$

Donde:

$$\text{masa metal adsorbido} = \text{volumen de metal} * (\text{Conc inicial} - \text{Conc metal en solución})$$

La masa de metal adsorbido; se refiere a los miligramos del metal adsorbidos por la cantidad de lignina que se usó en la impregnación, masa de lignina oxidada; representan los miligramos de lignina obtenidos por modificación, masa de lignina para adsorber; son los miligramos de lignina oxidada usados para ser impregnados en las solución del metal, masa de lignina original son los miligramos de lignina usados para obtener la lignina bajo las condiciones específicas. La unidad de este valor en este trabajo se considera en; miligramos del metal adsorbidos/miligramos de lignina original.

Con este valor se busca medir el efecto acumulado de las diversas condiciones en la fracción de lignina oxidada, con respecto a la capacidad de adsorber, es decir, las condiciones de laboratorio en las cuales se obtienen grandes cantidades de lignina y éstas no tienen buena adsorción, tendrá un valor bajo de calidad, en cambio, las

condiciones en las cuales se obtienen grandes cantidades de lignina y una buena adsorción producirán los valores altos de eficiencia.

La eficiencia de oxidación fue obtenida del trabajo de investigación de Hernández (2007), el cual se basaba en la Precipitación de lignina a partir de licores negros nacionales. En él se establece la eficiencia en función del volumen del licor negro que se refiere a mililitros de licor negro nacional (volumen LNK), donde se tomaba cierta cantidad de este licor y luego lo precipitaban para obtener la lignina.

$$\text{Eficiencia de lignina} = \frac{\text{masa lign oxidada}}{\text{volumen LNK}} * \frac{\text{masa metal adsorbido}}{\text{masa lign para adsorber}} \quad (5)$$

La diferencia que existe entre la eficiencia del trabajo de Hernández y el presente trabajo es que la lignina ya se encuentra precipitada, por tanto la eficiencia se establece en función de la masa de lignina original y no del volumen del licor negro.

A continuación se presentan las tablas N° 10 y 11 relacionadas con la eficiencia de la lignina de acuerdo a cada metal empleado.

Tabla N° 10 Eficiencia (ϵf) de lignina para el Níquel.

Experiencias	$\epsilon f \times 10^3$ mgNi/mgligorig
111	1,583
110	6,720
101	4,407
100	2,682
011	0,270
010	0,901
001	0,814
000	0,792
LigninaOriginal	4,747

Se aprecia en la tabla N° 10 que el valor más alto de ϵf corresponde a la experiencia 110, la cual se ubica en $6,2 \times 10^{-3}$ mgNi/mg lig orig con una adsorción de 54%,

originando así gran cantidad de lignina oxidada en las condiciones de un tiempo de reacción menor a concentración de KMnO_4 alto y volumen alto de oxidante

Se puede decir que las condiciones que generan una fracción de lignina oxidada con la menor eficiencia es a concentración de KMnO_4 mínimo, cantidad alto de oxidante y un tiempo de reacción alto, esta expresada en la experiencia 011.

Al comparar todas las ϵ_f de las experiencias con la de lignina sin modificar $4,74 \times 10^{-3}$ mgNi/mg lig orig se aprecia que sólo la experiencia 110 obtuvo un cambio positivo con respecto a la lignina oxidada para el proceso de adsorción del Níquel.

Seguidamente se presente en forma gráfica los valores que se encuentran en la figura N° 32

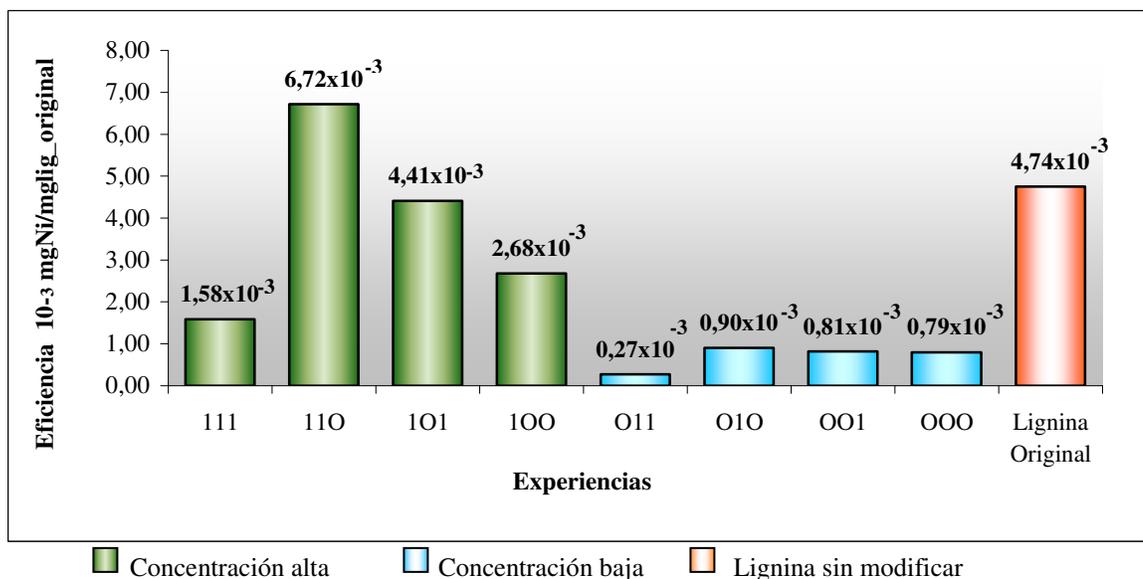


Figura N° 32 Eficiencia de Níquel en función de las experiencias.

Se nota en forma más clara las diferencias de cada una de las eficiencias relacionadas con el Níquel, reflejándose de manera más detallada que la mayor es la experiencia 110. Sin embargo se puede decir que las mayores eficiencias pertenecen a las concentraciones altas, por tanto una de las mejores condiciones para la oxidación es emplear concentraciones elevadas (0,15M).

La tabla que se presenta a continuación se representa las calidades relacionadas con el Vanadio.

Tabla N° 11 Eficiencia de lignina para el Vanadio.

Experiencias	$\epsilon f \times 10^3$ mgV/mg ligorig
111	8,2699
110	10,030
101	10,367
100	6,2599
011	2,0377
010	2,4624
001	1,1165
000	1,4798
LigninaOriginal	0,750

Para la adsorción de Vanadio, las condiciones óptimas en que ocurre la oxidación están reflejadas en las experiencias 110 y 101 (ver tabla N°3), con valores de eficiencia de $10,030 \times 10^{-3}$ mgV/mg lig_orig y $10,367 \times 10^{-3}$ mgV/mg lig_orig, cuyos porcentajes de adsorción se encuentran en 82,67% y 98,35%. Las condiciones que generan menor cantidad de lignina oxidada para la adsorción de Vanadio es la experiencia 001 cuya eficiencia es $1,1165 \times 10^{-3}$ mgV/mg lig_orig y porcentaje de adsorción 27,69%.

Al comparar los valores de las eficiencias de todas las experiencias con la lignina sin modificar $7,50 \times 10^{-4}$ mgNi/mg lig orig se puede observar que dichos valores son mayores, debido a que las condiciones en las cuales se efectuó la oxidación de la lignina generó mas cantidad de lignina oxidada, siendo esto favorable para el proceso de adsorción de Vanadio.

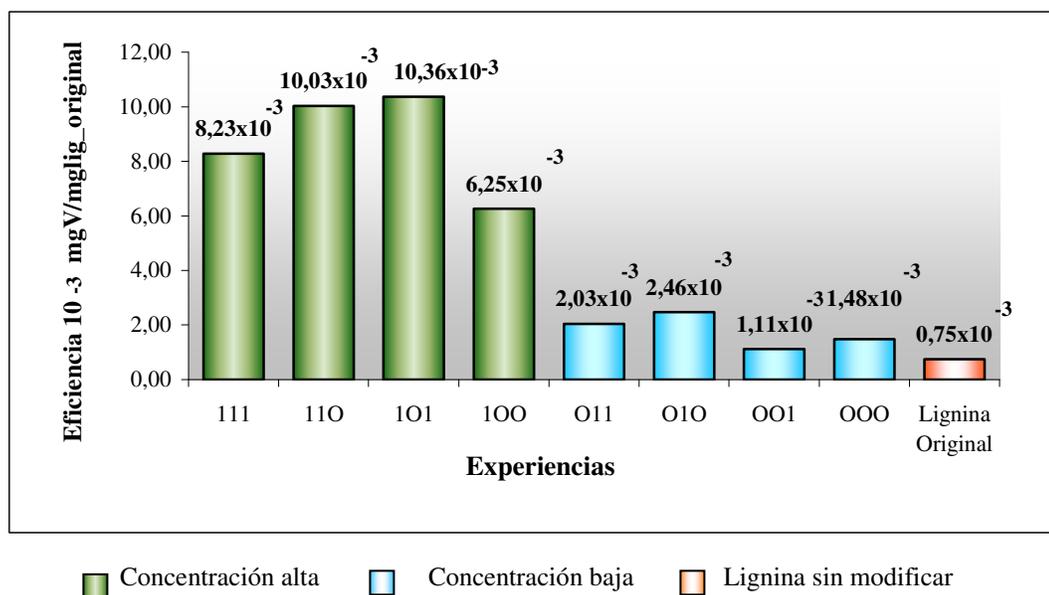


Figura N° 33 Eficiencia de Vanadio en función de las experiencias.

Con respecto a las eficiencias para metal Níquel gráfica N°32, y la gráfica N° 33 que corresponden a las eficiencias del metal Vanadio, se puede observar los máximos valores de eficiencia corresponden a las adsorciones de Vanadio, donde los mayores valores pertenecen a las altas concentraciones de oxidante (0,15M), observando que sí hubo un notable cambio con respecto a la lignina sin modificar. Este cambio se puede atribuir a la integración de oxígenos en la estructura de la lignina mediante los grupos aldehídos o carboxílicos, estos grupos son los capaces de ejercer buena interacción con el metal y así obtener un intercambio iónico favorable.

VI.3.3 Oxidación de la lignina con aire

La segunda alternativa usada para la modificación de la lignina fue el empleo de aire, donde la lignina es sometida a un tratamiento térmico a diferentes temperaturas y a diversos tiempos de contactos, para cada una de estas temperaturas se emplea un flujo constante de aire (ver tabla °N 4).

Al momento de culminar el proceso de oxidación de la lignina no se observó ningún cambio en su coloración para los tratamientos térmicos de 70°C, 100°C y 150 °C con sus respectivos tiempos de reacción, estas eran del mismo color que la lignina sin

modificar, en cambio para la temperatura de 250°C se vió una coloración blanca en la lignina, lo cual corresponde a la formación de cenizas por la combustión, esto se encuentra ejemplificado en la figura N° 34.

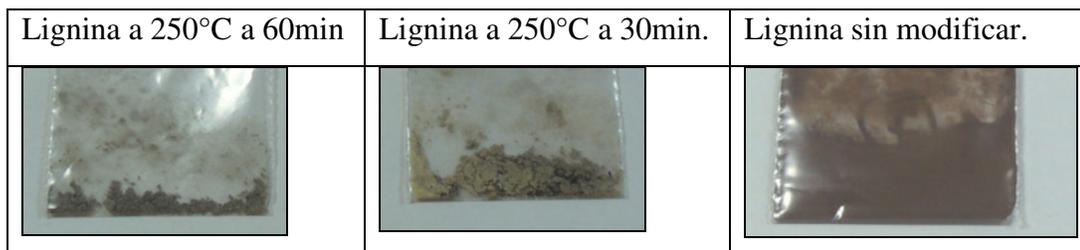


Figura N° 34 Comparación de ligninas a temperatura 250°C y sin modificar.

Los resultados luego del tratamiento térmico de la lignina, se pueden observar en la tabla N° 14, donde se indican las masas de las ligninas antes y después de ser oxidadas.

Tabla N° 12 Datos de la masa de la lignina original y lignina oxidada del tratamiento térmico

	Experiencias (°C, min.)	Lignina Original (gr)	Lignina Oxidada (gr)
a	70, 30	2,0480	1,8071
b	70, 60	2,0436	1,8537
c	100, 30	2,0300	1,8647
d	100, 60	2,0400	1,8360
e	150, 30	2,0930	1,7170
f	150, 60	2,0062	1,8900

Los resultados de la tabla N°12 se observa que ninguna de las masas de lignina oxidada es superior a la de lignina original, ya que a medida que se realizaba el proceso de oxidación parte de masa de lignina era arrastrada por el flujo de aire.

Esta reacción de oxidación no es más que una reacción de combustión, en la que normalmente se va a liberar una gran cantidad de calor, donde el comburente más habitual usado en la combustión es el aire (21% O₂, 79% N₂). Las reacciones

químicas que se utilizan en el estudio de las combustiones tanto si se emplea aire u oxígeno, son muy sencillas y las principales son:

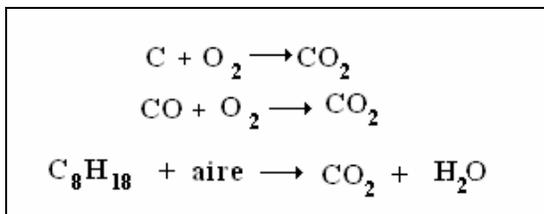


Figura °N 35 Mecanismo de combustión.

VI.3.3.1 Análisis IR de las ligninas modificadas con aire caliente.

Los espectros de IR de la lignina tratada térmicamente con aire proyectaron las mismas bandas de los diferentes grupos de la lignina sin modificar, pero las intensidades de estas bandas variaron ligeramente. En la figura N° 36 se presenta el espectro IR de la experiencia 100°C-30min, al ser comparado con el de la figura N° 24 se observa la leve diferencia que existe en las intensidades.

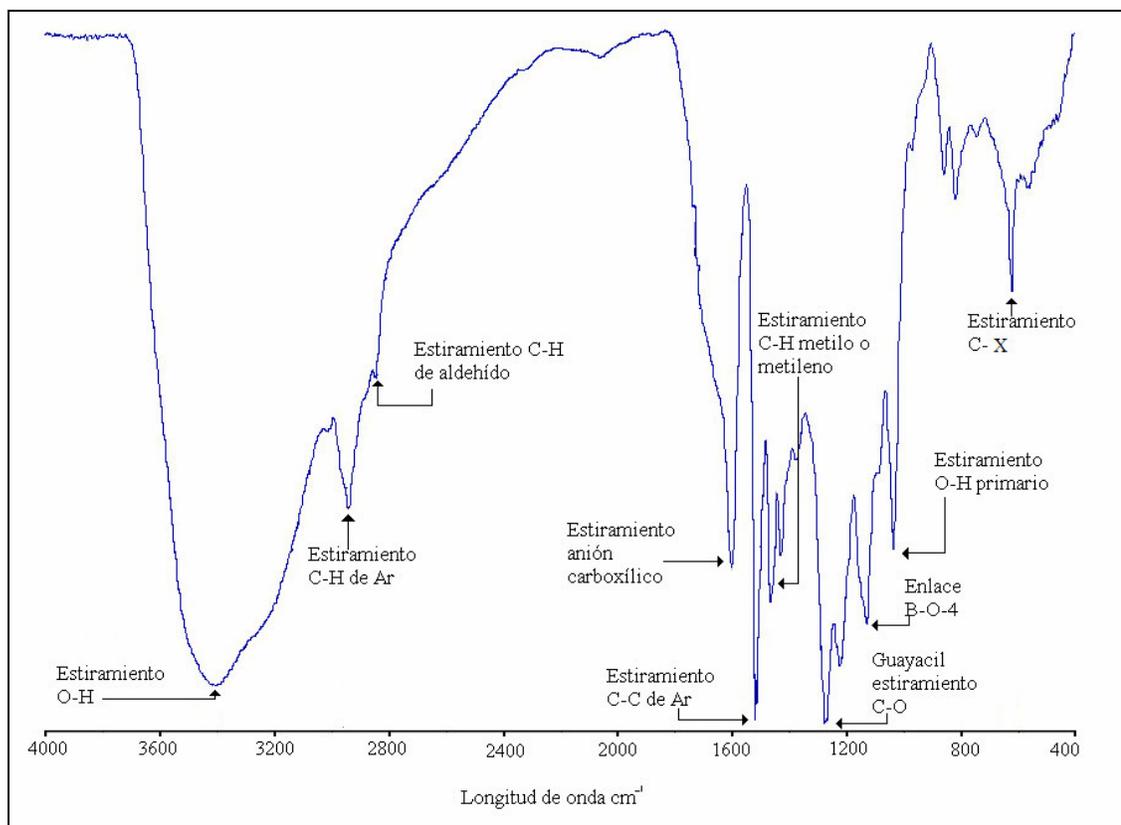


Figura N° 36 Espectro de IR de lignina oxidada con aire caliente con la experiencia 100°C-30min.

Los espectros de IR de las ligninas tratadas térmicamente con aire se muestran en la figura N° 37, donde se realiza un análisis conjunto de cada una de las experiencias. Los espectros se encuentran detallados con la siguiente nomenclatura: a(70C°-30min), b(70C°-60min), c(100C°-30min), d(100C°-60min), e(150C°-30min), f(150C°,60min), g lignina sin modificar.

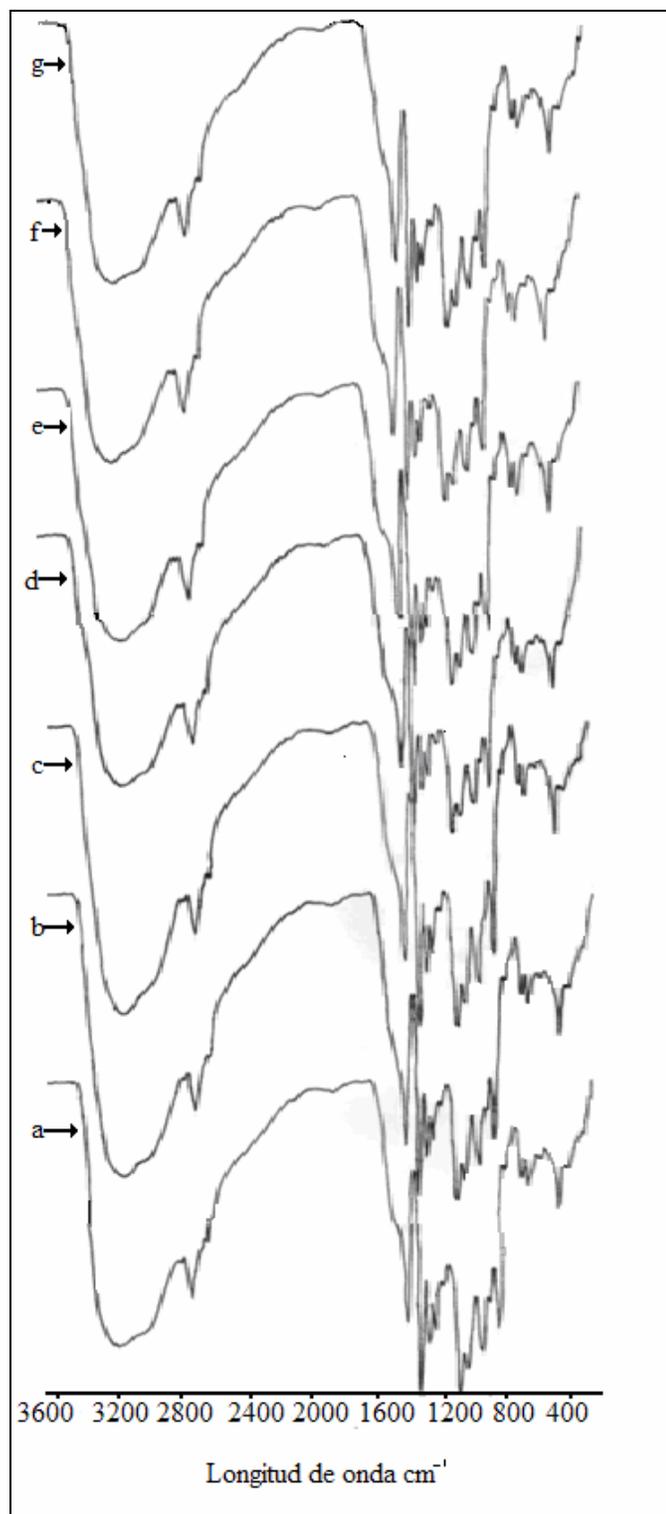


Figura N° 37 Espectros IR de lignina modificada con aire caliente

En los espectros de IR de lignina modificada con aire se ve claramente que las bandas de los diferentes grupos funcionales de ésta lignina se encuentran iguales a las bandas de la lignina sin modificar, sin embargo sus intensidades cambian levemente en los picos donde están ubicadas las bandas de estiramiento O-H, estiramiento C-H del anillo aromático, estiramiento del anión carboxílico, estiramiento C-C del anillo aromático, estiramiento C-H de los grupos metilo y metileno, relajación del anillo guayacil con estiramiento C-O, enlace éter β -O-4, estiramiento O-H del alcohol primario y el estiramiento del enlace C-X. De acuerdo a estas intensidades se puede decir que si pudo existir un cambio en la estructura de la lignina, el cual pudo ser originado por la incorporación de una cierta cantidad de oxígenos mediante de grupos de aldehídos o carboxílicos. Pero una de las inconveniencias del empleo del espectro IR es que sólo orienta de forma cualitativa, el cual no proporciona información acerca de la “*cantidad de grupos funcional*” que están presente en la molécula.

Se podrá apreciar en forma individual los espectros de IR de las ligninas modificadas con aire en el anexo A.6

VI.3.3.2 Proceso de adsorción de la lignina modificada por tratamiento térmico.

Se empleó el tratamiento térmico según la tabla N° 4 encontrada en el capítulo IV, luego se realizó el proceso de adsorción, originando como resultado lo expresado en la figura N° 38.

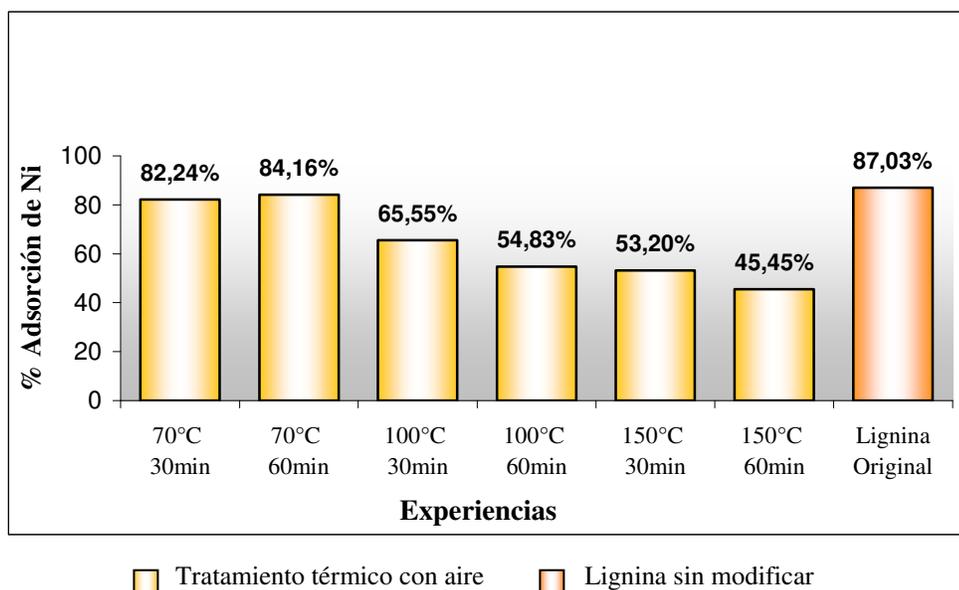
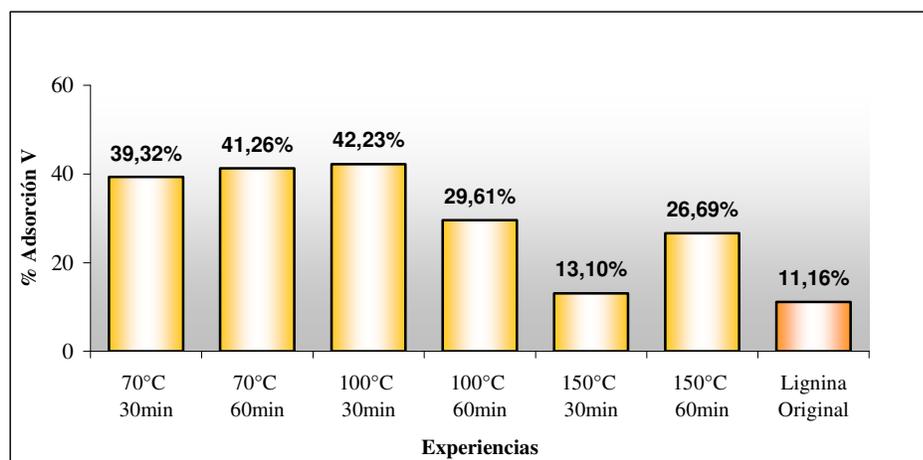


Figura N° 38 Porcentaje de adsorción (Níquel) para las experiencias de lignina modificada por tratamiento térmico.

Existe una clara diferencia entre cada uno de los tratamientos térmicos establecidos, ilustrados en las barras de color amarillo, y la lignina sin tratamiento térmico se ilustra en la barra de color anaranjado.

Se puede apreciar que para los 2 (dos) primeros tratamientos térmicos existe un importante porcentaje de adsorción, esto se puede atribuir a que pudo haber un cambio significativo en la estructura de la lignina, ya que si se comparan estos valores de porcentaje con la adsorción de la lignina original (sin modificar) se nota que el metal es adsorbido de forma más significativa que la lignina tratada. Seguidamente, al aumentar la temperatura de tratamiento el porcentaje de adsorción fue decreciendo, puede deberse que a medida que se incrementa la temperatura, esta puede atacar a la estructura de forma desfavorable y hacerla incapaz de adsorber los metales.

En la figura N° 39 que se encuentra a continuación, se presentan los valores de adsorción para el Vanadio, estos valores se representan en forma de porcentaje.



■ Tratamiento térmico con aire. ■ Lignina sin modificar.

Figura N° 39 Porcentaje de adsorción (Vanadio) para las experiencias de lignina modificada por tratamiento térmico.

Al igual que la figura N° 38 los tratamientos térmicos están ilustrados por las barras de color amarillo, y la lignina sin tratamiento térmico se ilustra en la barra de color anaranjado.

Se puede visualizar el pequeño cambio significativo que se pudo realizar en la estructura de la lignina al comparar los porcentajes de adsorción de las experiencias con tratamiento térmico y de la lignina sin modificar donde se produjo adsorciones superiores al 11%, notándose así que las experiencias con tratamiento térmico arrojan mayores porcentajes de adsorción que la lignina sin modificar.

VI.3.3.3 Eficiencia del proceso de oxidación- adsorción de la lignina para el tratamiento térmico.

Para calcular la eficiencia del tratamiento térmico se emplea la misma ecuación 4, donde a continuación se presentan las tablas N° 13 y 14 relacionadas con la eficiencia de la lignina de acuerdo a cada metal empleado, donde las nomenclaturas para las experiencias son las siguientes; a (70C°-30min), b (70C°-60min), c (100C°-30min), d (100C°-60min), e (150C°-30min), f (150C°,60min), g lignina sin modificar.

Tabla N° 13 Eficiencia de la lignina para el Níquel.

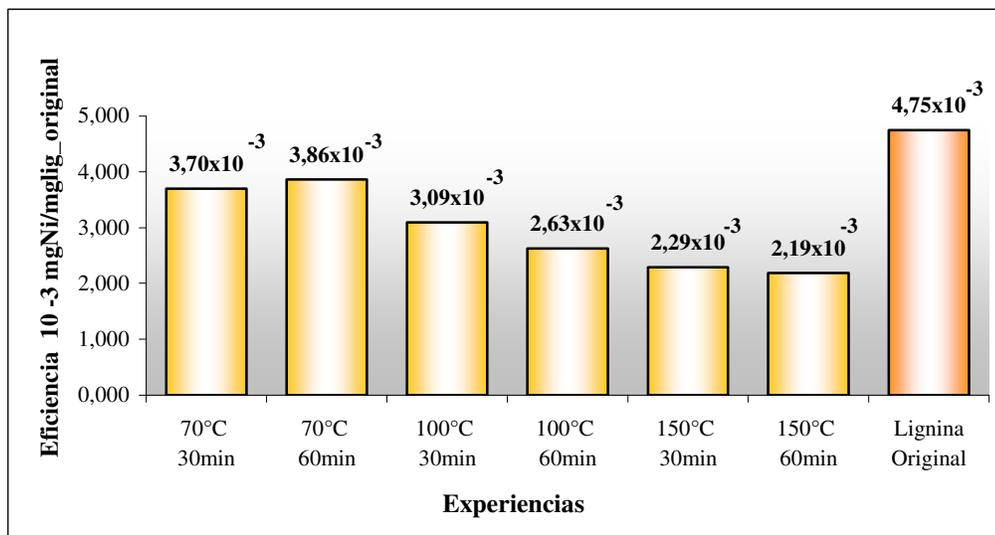
Experiencias	$\epsilon f \times 10^3$ mgNi/mg ligorig
a	3,700
b	3,860
c	3,097
d	2,630
e	2,294
f	2,192
g	4,750

Los valores más alto de la eficiencia expresado en la tabla N°13 corresponden a las experiencias de (a) y (b), cuya valores son $3,70 \times 10^{-3}$ mgNi/mg lig orig y $3,86 \times 10^{-3}$ mgNi/mg lig orig con una adsorción de 82,24% y 84,16%, de acuerdo a estas eficiencias las condiciones en las cuales se origina una cantidad de lignina oxidada son a bajas temperaturas y no es necesario invertir tanto tiempo para que ocurra la reacción de oxidación.

Las condiciones en las cuales se generan una fracción de lignina oxidada con la menor eficiencia son en las experiencias donde se emplea un alto tratamiento térmico (d, e, f).

Comparando los valores de la eficiencia de todas las experiencias con la eficiencia de la lignina sin modificar (g) se puede apreciar que empleando como condición el tratamiento térmico con aire en la lignina no genera una cantidad de lignina oxidada significativa para que el proceso de adsorción del Níquel sea exitoso, por lo tanto este método de modificación de la lignina no es tan valioso como el de la modificación con KMnO_4 .

Los valores de eficiencia para el Níquel se pueden apreciar también en la figura N° 40



■ Tratamiento térmico con aire. ■ Lignina sin modificar.

Figura N° 40 Eficiencia de Níquel en función de las experiencias.

Dicha figura representa de forma clara los valores de las eficiencias, se puede notar que a tratamientos térmicos bajos tiene a aumentar la eficiencia, sin embargo lo que se puede indicar es que a las condiciones en las cuales se origina más cantidad de lignina oxidada son a bajas temperaturas. Pero es importante resaltar que la eficiencia de la lignina sin modificar es mayor a todas las experiencias, y como se mencionó con anterioridad es mejor no aplicar este tipo de modificación de la lignina para el proceso de adsorción del Níquel.

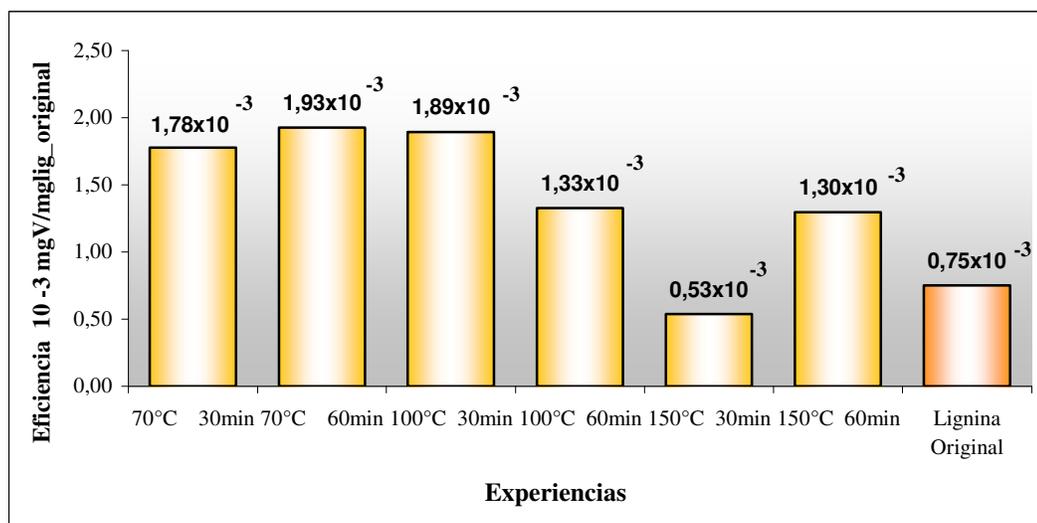
La tabla que se muestra a continuación representa las eficiencias relacionadas con el Vanadio.

Tabla N° 14 Eficiencia de la lignina para el Vanadio.

Experiencias	$\epsilon f \times 10^3$ mgV/mg lig orig
a	1,78
b	1,93
c	1,89
d	1,33
e	0,536
f	1,300
g	0,750

Los valores más alto de eficiencia expresado en la tabla N° 14 corresponden a las experiencias de (b) y(c), cuya valores son $1,93 \times 10^{-3}$ mgV/mg lig orig y $1,89 \times 10^{-3}$ mgV/mg lig orig con una adsorción de 41,26% y 42,23%, las condiciones antes mencionas son las que originó gran cantidad de lignina oxidada, cabe destacar que a estas condiciones puedo existir un cambio en la estructura de la lignina, ya que una lignina sin modificar genera adsorciones de Vanadio de apenas el 11,16%.

Cuando se compara el valor de la eficiencia de la lignina sin modificar con el resto de las experiencias, se puede apreciar que hubo un aumento en la cantidad de lignina oxidada la cual es favorable para el proceso de adsorción de Vanadio.



■ Tratamiento térmico con aire. ■ Lignina sin modificar.

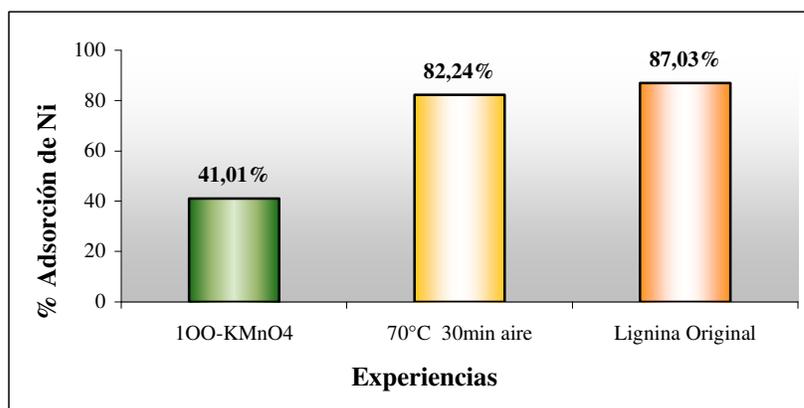
Figura N° 41 Eficiencia de Vanadio en función de las experiencias.

Se tiene en la figura N° 41 las diferentes eficiencias incluyendo la de lignina sin modificar, donde se aprecia que las experiencias (b) y (c) pudieron originar un pequeño cambio en la estructura de la lignina el cual fue favorable para el proceso de adsorción de Vanadio, generando así valores de eficiencias mayores.

VI.4 Comparación de las ligninas oxidadas por $KMnO_4$ y aire en los procesos de adsorción.

Se analiza la comparación entre los diferentes métodos de modificación de la lignina los cuales fueron empleados en los procesos de adsorción para el Níquel.

A continuación se presenta la figura °N 42 la cual ejemplifica las mejores experiencias de cada método de modificación con su respectiva lignina sin modificar.



■ Modificación con KMnO_4 ■ Tratamiento con aire ■ Lignina sin modificar

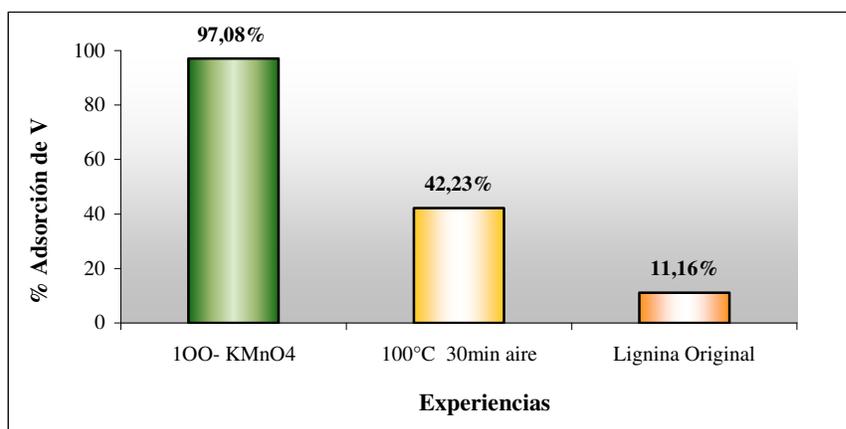
Figura N° 42 Comparación de las modificaciones con KMnO_4 y tratamiento térmico con aire para la adsorción del Níquel

Es importante destacar cual de todas las ligninas modificadas con KMnO_4 es la mejor, las cuales fueron empleadas para el proceso de adsorción de Níquel, dando como la mas exitosa la experiencia 100, ya que se emplea una concentración alta de 0,15M, el volumen del oxidante utilizado es 50ml y tiempo de oxidación corto de 10min.

Con respecto a la lignina modificada con aire, la que arrojo mejores condiciones de oxidación fue la experiencia de 70°C-30min, se puede presumir que la estructura de la lignina tubo un cambio muy insignificante y es por esto que a temperatura de 70 °C el porcentaje de adsorción es 5% por debajo al del porcentaje de la lignina sin modificar 87,03%.

Al comparar los porcentajes de adsorciones del Níquel, se nota el contraste que existe entre las adsorciones, donde al modificar la lignina con KMnO_4 y por tratamiento térmico se pudo producir una lignina oxidada la cual no beneficia el proceso de adsorción del Níquel.

En la figura °N 43 se comparan los diferentes métodos de modificación de la lignina mostrando las experiencias que arrojaron porcentajes de adsorción altos para los procesos de adsorción para el Vanadio.



■ Modificación con KMnO₄ ■ Tratamiento con aire ■ Lignina sin modificar

Figura N° 43 Comparación de las modificaciones con KMnO₄ y tratamiento térmico con aire para la adsorción de Vanadio.

De todas las ligninas modificadas con KMnO₄ la que obtiene mejores resultados en la adsorción de Vanadio es la experiencia 100, donde en altas concentraciones la oxidación de lignina es exitosa, esto se pudo deber a la integración de oxígenos en la estructura de la lignina, originando así un favorable intercambio iónico entre el adsorbato y adsorbente.

Con respecto al tratamiento térmico con aire, la mejor de todas las experiencias fue 100°C-30min, en este caso la capacidad adsorptiva aumenta hasta alcanzar un máximo alrededor de 30 minutos, el pequeño cambio que pudo existir en la lignina por esta modificación hizo que el V, donde la especie adsorbida en este estudio es el metavanadato (VO₃⁻) la cual es de forma iónica interactuara con la lignina modificada formando un complejo.

Al comparar los dos procedimientos de modificación de lignina se observa la discrepancia que existe entre los porcentajes de adsorción del Vanadio, dando como excelentes resultados la modificación con KMnO₄, el cual arrojó el mayor porcentaje de adsorción para el Vanadio.

CONCLUSIONES

A continuación se presentan las conclusiones más relevantes derivadas de la realización del presente trabajo especial de grado, Obtención de Ligninas Alcalinas modificadas por medio de agentes oxidantes.

- Al analizar el espectro IR de la lignina Indulin AT se pudo confirmar la presencia de los grupos funcionales los cuales son: hidroxilos tanto alifáticos como fenólicos, éteres, metóxilos, carbolinos y grupos guayacil, siringil.
- El tratamiento térmico con vapor de agua como proceso de oxidación no fue provechoso ya que no se produjo la modificación de la lignina, debido a las propiedades hidrofílicas de la lignina.
- El proceso de oxidación con KMnO_4 originó un aumento de la masa de la lignina luego de ser oxidadas, esto sólo sucedió al emplear altas concentraciones del agente oxidante, lo cual podría corresponder a la formación de nuevos grupos aldehídos o ácidos carboxílicos que se originaron de la oxidación.
- Para las experiencias (111) y (110) cuando se producía la agitación de lignina-oxidante se llegó a una temperatura de 40°C , de acuerdo a esto se evidencia que las reacciones de oxidación son exotérmicas.
- Las muestras tratadas a concentraciones altas y bajas de KMnO_4 presentaron una coloración en las ligninas, donde puede existir un desarrollo de cromóforos típicos de la oxidación de cadenas de hidrocarbonos.
- Al analizar los espectros infrarrojos realizadas a las ligninas modificadas por KMnO_4 , se identificaron los grupos funcionales característicos en la lignina, tales como; los O-H atribuidos a grupos hidroxilos de fenólico y alifático presentándose en todo los espectros; los grupos aromáticos metóxilo, metilo y el grupo metileno de la cadena lateral están presentes en algunos espectros con intensidades medianas y bajas, en otros espectros se encuentran solapados por vibraciones de adsorciones fuertes (estiramiento OH); en ningún espectro se

encuentra la presencia de grupos aldehídos; en la mayoría de los espectros se presenta el estiramiento del anión carboxílico cuya intensidad es fuerte; la presencia de los grupos guayacil con estiramiento C-O se puede ver de mayor y menor intensidad en cada espectro; finalmente se presentan vibraciones de estiramiento para los enlaces C-X.

- Los espectros IR que están relacionados a las ligninas modificadas con alta concentración (111), (110), (101), y (100) presentan grandes cambios en los picos que representan los grupos funcionales típicos. Cabe destacar que para 111 y 110 existe un solapamiento en el estiramiento C-H en los grupos aromáticos, debido a las absorciones fuertes causadas por vibraciones de estiramiento O-H, también se encuentra el solapamiento del estiramiento C-C del anillo aromático, el grupo metilo o metileno, el estiramiento C-O del grupo guayacil, el enlace B-O-4 y estiramiento O-H primario. Además existe una gran intensidad del pico en la banda del estiramiento C-X, todo este análisis está basado en los picos de la lignina sin modificar.
- Los espectros IR que están relacionados a las ligninas modificadas con baja concentración (011), (010), (001) y (000) muestran menos cambios en los picos que representan las grupos funcionales típicos de la lignina, aquí no existe ningún solapamiento de bandas, pero es importante decir que los cambios están implicados a las intensidades medianas y bajas de las bandas relacionadas a los grupos funcionales.
- Con respecto al proceso de adsorción con la lignina modificada con KMnO_4 , se observó que las mayores adsorciones para el Níquel fueron en las ligninas tratadas con altas concentraciones 110, 101,100, sin embargo la mejor condición el la cual se produjo una adsorción importante fue en la experiencia 100 que corresponde a una alta concentración, cantidad de oxidante y tiempo con sus niveles bajos.
- Para la lignina modificada con KMnO_4 a bajas concentraciones no fue tan relevantes el proceso de adsorción de Níquel, ya que los valores alcanzados de porcentaje de adsorción eran del 18% y 19%, estos comparados con el valor de adsorción de la lignina sin modificar 87,03%.

- Las condiciones de modificación de la lignina con KMnO_4 , para el proceso de adsorción de Níquel no se produjeron resultados efectivos, esto pudo ser ya que al crearse los grupos funcionales por la oxidación no formaron un complejo lo adecuadamente estable con el Ni^{+2} , ya que adsorción de este catión ocurre por intercambio cationico de protones de los grupos ácidos de la lignina.
- En el proceso de adsorción del Vanadio con la lignina modificada con KMnO_4 , se tiene que a concentraciones altas se logró de forma exitosa la oxidación, generando porcentajes de adsorción elevados del 97,08%.
- Para concentraciones bajas de la misma forma se obtuvieron resultados, superiores a los obtenidos por la lignina sin modificar, alcanzando como porcentaje más alto un 52,08%.
- El valor de eficiencia permite analizar con claridad cual es el mejor conjunto de condiciones de oxidación y adsorción, que permite obtener la mejor lignina oxidada para la adsorción de los metales Ni y V. Para realizar la selección del conjunto de condiciones que proporcionan el mejor material, sin embargo, dicho parámetro no toma en cuenta el factor económico
- Las condiciones que produjeron gran cantidad de lignina oxidada con mejor adsorción de Níquel fueron a concentración de KMnO_4 0,15M, el tiempo de oxidación de 10 min y volumen de oxidante 50ml, expresada en la experiencia 110 donde se obtenía una adsorción de 54% y el valor de eficiencia se ubica en $6,2 \times 10^{-3}$ mgNi/mg lig orig.
- Las condiciones que produjeron gran cantidad de lignina oxidada con mejor adsorción de Vanadio fueron a concentración de KMnO_4 0,15M, el tiempo de oxidación de 60min y volumen de oxidante 50ml expresada en la experiencia 101 donde se obtenía una adsorción de 98,35% y el valor de eficiencia se ubica en $10,367 \times 10^{-3}$ mgV/mg lig_orig.
- El proceso de oxidación por tratamiento térmico con aire a temperatura de 70°C, 100°C y 150 °C con sus respectivos tiempos de reacción (30min y 60min) eran del mismo color que la lignina sin modificar, sin embargo a temperatura de 250°C

se notó una coloración blanca en la lignina, lo cual corresponde a la formación de cenizas por la combustión.

- Por el tratamiento térmico con aire no ocurrió ningún aumento de las masas de lignina oxidada, ya que medida que se realizaba el proceso de oxidación parte de masa de lignina era arrastrada por el flujo de aire.
- En los espectros infrarrojos realizados a las ligninas modificadas por tratamiento térmico con aire, se identifican los grupos funcionales característicos en la lignina los cuales son: hidroxilos tanto alifáticos como fenólicos, éteres, metóxilos, carbonilos y grupos guayacil, donde se proyectan las mismas bandas de los diferentes grupos de la lignina sin modificar pero las intensidades de estas bandas cambian levemente. Esto indica que hubo un cambio significativo en la estructura de la lignina.
- El proceso de adsorción con la lignina modificada por tratamiento térmico para las experiencias 70°C-30min, arrojó un importante porcentaje de adsorción para el Níquel 82,24%, pero comparado con el porcentaje de adsorción de Níquel de la lignina sin modificar se nota que el metal es adsorbido de forma mas significativa con un 87,03%. Sin embargo al aumentar la temperatura del tratamiento el porcentaje de adsorción fue decreciendo, debido al incremento de la temperatura, esta puede atacar a la estructura de forma desfavorable y hacerla incapaz de adsorber los metales.
- Los porcentajes de adsorción para el proceso de adsorción de Vanadio por tratamiento térmico con aire, fueron superiores al 11% de adsorción de la lignina sin modificar, donde se puede decir que el cambio significativo que tuvo la estructura de la lignina favoreció la adsorción de Vanadio alcanzando un valores de 42,23%.
- Con respecto a la eficiencia para el tratamiento térmico, la experiencia que arrojó las condiciones en la cual produjo gran cantidad de lignina oxidada con mejor adsorción de Níquel fueron a temperatura de 70°C y un tiempo de 30min, cuyo valor es de $3,70 \times 10^{-3}$ mgNi/mg lig orig. Sin embargo esta modificación no genera

una cantidad de lignina oxidada significativa para que el proceso de adsorción del Níquel sea exitoso.

- Las condiciones donde se generó gran cantidad de lignina oxidada con mejor adsorción de Vanadio fueron a temperatura de 100°C y un tiempo de 30min, cuyo valor de eficiencia es $1,89 \times 10^{-3}$ mgV/mg lig orig. Sin embargo los pequeños cambios que estuvo sometida la lignina fue favorable para la adsorción de Vanadio.
- Es importante puntualizar cual de todas las modificaciones de lignina arroja las mejores adsorciones de Níquel. Por la modificación con KMnO_4 la experiencia fue 100 con un porcentaje de 41,01%, en la experiencia se emplea una concentración alta de 0,15M, el volumen del oxidante utilizado es 50ml y tiempo de oxidación corto de 10min, para el tratamiento térmico se tiene la experiencia 70°C-30min con un porcentaje de 82,24%, hay que tomar en cuenta el factor económico para la elección de esta experiencia. Cabe destacar que la lignina que se oxidó no beneficia el proceso de adsorción del Níquel.
- Entre los agentes oxidantes establecidos para la modificación de la lignina, el que generó excelentes resultados para la adsorción del metal Vanadio fue el KMnO_4 expresada en la experiencias 100 con un porcentaje de 97,08%.

RECOMENDACIONES

- Realizar métodos de determinación de la cantidad grupos ácidos en la superficie de las fracciones de LGN obtenidas, tales como el de Boehm a las que puedan proporcionar mejor información acerca de la capacidad adsortiva hacia de estos metales.
- Realizar un estudio de espectrometría de masa el cual permite determinar las fórmulas moleculares, por ende arrojaría información de los pesos moleculares.
- Realizar análisis de la factibilidad económica de la obtención de ligninas modificadas para una mejor capacidad adsortiva.
- Desarrollar un nuevo parámetro de eficiencia del proceso que tome en cuenta los costos involucrados para cada una de las propuestas de modificación

BIBLIOGRAFÍA

- Allan, G., Halabisky, D.D. (1970) *Pulp and Paper*. Magazine of Canada, 71. T50.
- Aries., Pollac.(1949), Commercial Lignins, Northeastern Wood utilization council.
- Abreu Carballo., Igarza Orea., Machado Cordero. (2004). *Composición química de tres maderas en la provincia de Pinar del Río, Cuba a tres alturas del fuste comercial. Parte I: Corymbia Citriodora*. Revista Chapingo. Serie ciencias forestales y del ambiente, año/ vol. 10, número 00. Universidad AutónomaChapingo-Mexico.pp.57-62.Disponible:
<http://redalyc.uaemex.mx/redalyc/pdf/629/62910109.pdf> Consultado: 06-05-2007
- Ball David. (2004). *Fisicoquímica*. Editorial Thomson
- Barrow. (1964). *Química Física*. 3ª Edición. Editorial Reverté. S.A.
- Baily, C.W.; Dence, C.W. Tappi 1969, 52, 491.
- Boeriu Carmen G., Dominique Bravo., Richard J.A. Gosselink., Jan E.G. van Dam. (2004). *Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy*. Industrial Crops and Products 20, pp 205–218.
- Brauns, D.E. J. Am (1939). *Isolation of Lignin from Finely Divided Wood with Neutral Solvents* Chem. Soc. 61, 2120.
- Brauns, D.E. (1940). *Ultrarotspektren von Holz und unlöslichen Ligninen* Paper Trade J., 111, 35.
- Brauns, F.E. (1952). *The Chemistry of Lignin*, Chapter 10, Academic Press: New York.
- Brito Clevi et al, (2006). *Determinación el efecto estérico de los metales sobre su capacidad de ser adsorbidos por la lignina*. Miniproyecto de Ingeniería Química. Universidad Simón Bolívar.
- Burt Delacala., Westvaco. (1997). *Agricultural Chemicals Division*. Charleston, South Carolina, Personal Communication.

- Castellan, Gilbert. W. (1987). *Fisicoquímica*. 2^{da} Edición. Editorial Addison Wesley Longman.
- Crockford, H. D., Knight, Samuel.B. (1970). *Fundamentos de fisicoquímica*. 2^{da} Edición. Editorial C.E.C.S.A. pp 386-394.
- Dence, C.W., Lin, S.Y.(1992). *Methods in Lignina Chemistry*. Springer Series in Word Science. pag 2-17.
- Dence, C.W., Meyer, J.A., Unger, K., Sadowski, J. (1965) Tappi, 48, 148.
- Demirbas, A. (2004). *Adsorption of lead and cadmium ions in aqueous solutions onto modified lignin from alkali glycerol delignification*. Journal of Haardous materials B109: 221-226.
- Dizhbite, T., Zakis, G., Kisima, A., Lazareva, E., Rossinskaya, G., Jurkijane, V., Telysheva, G. y Viesturs, U. (1999). *Lignin a useful bioresource for the production of sorption-active materials*. Bioresource Technology, 67:221-228.
- Dupont, L., Guillon, E. (2003). *Removal of Hexavalent Chromium with a Lignocellulosic Substrate Extracted from Wheat Bran*. Universite´ de Reims Champagne-Ardenne. Environ. Sci -Technol., 37, pp 4235-4241.
- Dyer, John. (1965). *Aplicaciones de espectroscopia de absorción en compuestos orgánicos*. Editorial Prentice/Hall Internacional.
- Fernández, Jenny. (2006). *Adsorción de Níquel con Lignina Modificada con ácido sulfúrico*. Miniproyecto de Ingeniería Química. Universidad Simón Bolívar.
- Fischer, F., Schroder, H. (1930) Briennstoff-Chem. 2, 2713.
- Gaslini, F. (1958) Tappi, 41, 162-A.
- Gierer, J., Wallin, N.-H. (1966). *Chemistry of delignification* . 20 (#8), 2059.
- Gonzáles, Natassha. (2005) Estudio de adsorción de Níquel y Vanadio por ligninas. Trabajo especial de grado. Inédito. Universidad Simón Bolívar, Sartenejal
- González Sánchez, Guillermo (2003). *Estudios cinético de la hidrotermólisis de compuestos modelo de lignina en agua sub- y supercrítica*. Universitat Rovira i Virgili, Tarragona. Disponible:

http://www.tdx.cesca.es/TESIS_URV/AVAILABLE/TDX-0426104-133911/Tesis_gugonzal.pdf. Consultado el 25-10-2006.

- Hernández, Ángel. (2007). *Precipitación de lignina a partir de licores negros nacionales*. Trabajo especial de grado. Universidad Simón Bolívar, Sartenejal.
- Hibbert, H., Marion, L. Can. J. (1930) Res. 3, 130.
- Higuchi, T. (1990). *Lignin biochemistry: Biosynthesis and biodegradation*. Wood Science and Technology, 24: 23-63.
- Holmberg, B. Svensk Kem. Tid. (1935), 57, 257.
- Itriago, Daniel. (2005). *Determinación de la capacidad adsortiva de la lignina sobre metales pesados contenidos en licores ácidos*. Departamento de Procesos y Sistemas, Mini proyecto de Ingeniería Química.
- Koch y Roundhill. (2001). *Removal of mercury (ii) nitrate and other heavy metal ions from aqueous solution by a thiomethylated lignin material*. Department of Chemistry and Biochemistry. Texas Tech University. Lubbock, Texas 79409-1061.
- Lalvani, S. B., Hubner, A. y Wiltowski, T. S. (2000). *Chromium Adsorption by Lignin*. Department of Mechanical Engineering and Energy Processes, USA, Energy Sources, 22; pp 45-56.
- Medina D. et al (2006). *Efecto de las variables operacionales: acidez inicial, tiempo de residencia y escalamiento sobre la adsorción con lignina de Níquel y Vanadio contenidos en licores ácidos*. Departamento de Procesos y Sistemas, Mini proyecto de Ingeniería Química.
- Meister John. (2002) “*Modification of lignina*” J. Macromol. SCI.—Polymer Reviews, C42 (2), 235–289.
- Mohammed-Ziegler, I., Holmgren, A., Forsling, W., Lindberg, M., Ranheimer, M. (2004). *Mechanism of the adsorption process of pinosylvin and some polyhydroxybenzenes onto the structure of lignin*. Science Direct vibrational spectroscopy 36: 65-72. Disponible en www.sciencedirect.com. Publicado el 22/04/2004.

- Morton, J., Adler, E., Marton, T. y Falkehag, S.I. (1966) *Lignin Structure and Reactions*. Advances and Chemistry Series, 59, 125.
- Nada Abd-Alla M. A., El-Sakhawy Mohamed & Kamel Samir M. (1998a). *Infrared spectroscopic study of lignins*. Polymer Degradation and Stability 60, pp. 241-251.
- Nada Abd-Alla M. A., M. A. Yousef, K. A. Shaffei & A. M. Salah (1998b). *Infrared spectroscopy of some treated lignins*. Polymer Degradation and Stability 62, pp. 157-163.
- Nord, F.F., Stevens, G. (1952) *Naturwissenschaften*. 39, 479.
- Norman, R.O.C., Taylor, R. (1965). *Chapter 3 In Electrophilic Substitution in Benzenoid Compounds*. Elsevier: London.
- Okabe, J., Hachihama, Y. J.(1955) *Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, 58, 779; *Chem. Abstr.* 1956, 50, 10400.
- Pérez, N., Rincón, G., Delgado L., Guerrero, C. y Peña, A. (2006a). *Equilibrium studies and isotherm paraméters on Adsorption of Níkel onto lignin*. VII Iberoamerican Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties for Process design. México.
- Pérez, N., Rincón, G., Delgado, L. y Itriago, D. (2006b). *Use of Remainders of the Industry of Paper Manufacture in the Extraction of Nickel from Petroleum Coke*. XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Brasil.
- Ralph y Lundquist. (2004). *Lignins: Natural polymers from oxidative coupling of 4-hydroxyphenyl-propanoids*. Kluwer Academic Publishers.
- Reinoso, R. *Carbón Activado: Estructura, Preparación y Aplicaciones* Universidad de Alicante España. Disponible: <http://wwwprof.uniandes.edu.co/~infquimi/revista01/id65.htm>. Consultado el 06-04-2006
- Reyes Toriz, E. D., Córdova, Cerino. y Suárez Herrera, M. A. (2006). *Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana*. Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas, UANL, Abril-Junio Vol IX, N°

31. Disponible: <http://www.medigraphic.com/pdfs/lamico/mi-2000/mi003f.pdf>. Consultado el 3-11-2006.
- Ribeiro, Elizabeth. (2006). *Adsorción de Níquel con Lignina Modificada con Peróxido de Hidrógeno*. Miniproyecto de Ingeniería Química. Universidad Simón Bolívar.
- Robert Northey. (1997). Georgia Pacific Corporation. Personal Communication.
- Rosy, A., Ojeda, G. (2002). *Estudio del efecto de la temperatura sobre la adsorción con lignina de metales pesados contenidos en licores negros*. Departamento de Procesos y Sistemas, Mini proyecto de Ingeniería Química.
- Ruiz K, Juan Manuel. (2004). *Determinación de factores ambientales para el crecimiento de dos hongos (Lentinus edodes y Stereum hirsutum) y su acción biodegradante sobre la madera de Pinus radiata y Eucalyptus globulus*. Universidad de Chile. Facultad de Ciencias Forestales, Santiago – Chile.
- Santiago. M. A. (2002) *Metodología analítica basadas en espectroscopia de infrarrojo*. Universitat Rovira i Virgili.
- Sarkanen, K. V., Ludwing, C. H. (1971) *Lignins Ocurrence, Formation, structure and reactions*.
- Schmidt., Zeiser., Dippold. Ber. (1937). *Saccharolactone Methyl Ester*. 70, 2102.
- Shorygina, N.N., Grushnikiv, O.P., Tychima, V.D. (1968). *Nitration of some isolated lignins by an alcoholic solution of nitric acid*. 17 (9).
- Shin Eun Woo., Rowell Roger M.. (2005). *Cadmium ion sorption onto lignocellulosic biosorbent modified by sulfonation: the origin of sorption capacity improvement*. School of Chemical Engineering and Bioengineering, University of Ulsan. South Korea. And U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, USA, Chemosphere 60. pp 1054–1061.
- Shriner R., Suson R., Curtin T. (2005). *Identificación sistemática de compuestos orgánicos*. Editorial Limusa- Mexico.

- Solomons, Graham. (1999). *Química Orgánica*. 2ª Edición, Editorial Limusa Wiley.
Disponible:<http://www.textoscientificos.com/quimica/alcoholes> Consultado el 03-08-2006.
- Soto Silva., Ricardo A., Aldo E., González Becerra. y J. Carlos Villar Gutiérrez (2000). *Aplicación de hongos ligninolíticos al blanqueo de pastas al sulfato*. CIADICYP. Laboratorio de pasta y papel. Disponible: <http://ciadicyp.unam.edu.ar/trabajos/trabajos/blanqueo/Villar-64-INIA-Es.pdf> Consultado el 25-10-2006
- Srebotnik, E. y Messner, K. (Eds.). *Biotechnology in the pulp and paper industry. Recent advances in applied and fundamental research*. Proceedings of the sixth international conference on biotechnology in the pulp and paper industry. Facultas-Universitätsverlag. Vienna, Austria. pp. 3-8.
- Traynard, Ph, Robert, A. Bull. (1952) Soc. Chim. France, 746.
- Urban, H. (1926). *Cellulosechemie*, 7, 73.

Fuentes Electrónicas

- [1].-*La adsorción de micropoluentes orgánicos sobre carbón activo en el tratamiento del agua potable*. Disponible: <http://tierra.rediris.es/hidrored/ebooks/ripda/contenido/CAPÍTULO06.html>. Consultado 3-11-2006.
- [2].-<http://www.uclm.es/users/higueras/mam/MMAM5.htm> Consultado 24-11-2006
- [3]. *Reutilización de residuos de rapa para la eliminación de metales tóxicos en efluentes líquidos*. Disponible: <http://biblioteca.upc.es/PFC/arxiu/migrats/31244-2.pdf>. Consultado el 28-03-2006.
- [4].- Disponible: http://es.geocities.com/go_16_alcoholes/. Consultado el 20-04-2006.
- [5].- Disponible: <http://es.wikipedia.org/wiki/Oxidante> Consultado el 03-08-2006

[6].- Disponible: <http://www.mrl.ucsb.edu/mrl/centralfacilities/chemistry/icp.html>

Consulta el 06-04-2006.

[7].- Disponible: http://es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_infrarroja Consultado

el 20-05-2007.

