LIGNINA COMO ADSORBENTE DE METALES PESADOS

Viviana Eloisa Gomez Rengifo*, Jorge Alberto Velásquez Jiménez*, Germán Camilo Quintana Marín†

*Facultad de Ingeniería Química, Grupo Pulpa y Papel, Universidad Pontificia Bolivariana, Cir. 1 # 70-01, of. 11-259, Medellín, Colombia.

> Recibido 14 Junio 2013; aceptado 08 Agosto 2013 Disponible en línea: 19 Diciembre 2013

Resumen: Este trabajo es una revisión bibliográfica sobre el empleo de la lignina en la adsorción de diversos metales pesados, teniendo en cuenta variables como la concentración del metal, pH de la solución, temperatura, dosis y tiempo de contacto. La capacidad de adsorción de la lignina depende de la cantidad de grupos superficiales como los metóxilos, hidroxilos fenólicos, carboxilos, sulfónicos, que pueden retener especies iónicas de diversos tamaños y carga. En las últimas décadas la lignina se ha convertido en un material interesante en procesos de adsorción por su bajo costo, alta capacidad de carga y que puede ser competitivo con los que se encuentran en el mercado.

Palabras clave: Lignina, Adsorción, Metales pesados, Tratamiento de aguas

LIGNIN AS HEAVY METAL ADSORBENT

Abstract: This paper is a literature review on the use of lignin in the adsorption of various heavy metals, taking into account variables such as the metal concentration, solution pH, temperature, and dose and contact time. The adsorption capacity of lignin depends on the amount of surface groups such as methoxyl, phenolic hydroxyl, carboxyl, sulfonic which may retain ionic species of various sizes and load. In recent decades the lignin has become an interesting material in adsorption processes for their low cost, high loading capacity and can be competitive with those found on the market.

Keywords: Lignin, Adsorption, Heavy metal, Water treatment

1. INTRODUCCIÓN

Los procesos industriales generan una gama de residuos de naturaleza sólida, pastosa, líquida o gaseosa, con características que, en algunos casos según el criterio CRETIB, pueden presentar riesgos potenciales a la salud humana y al ambiente. Dentro de las fuentes que generan los residuos peligrosos, están los hospitales, el

comercio, la minería, la industria química, entre otros. En Colombia se generan más de 5 millones de toneladas de residuos sólidos al año, de los cuales el 46% corresponde a residuos industriales, donde el 32% es depositado en rellenos sanitarios, un 53% en botaderos a cielo abierto, y el resto es arrojado a cuerpos de agua (García y Tabares, 2004). Según la DNP (Portal Web Departamento Nacional de Planeación), en

E-mail: german.quintana@upb.edu.co (Germán Camilo Quintana Marín)

[†] Autor al que se le dirige la correspondencia: Tel. (+574) 4488388 ext 14121, fax 4118779.

Colombia se generan aproximadamente 541 ton/día de residuos potencialmente peligrosos.

Dentro de los desechos industriales que son expelidos al medio ambiente se encuentran metales pesados, los cuales son elementos que tienen pesos atómicos entre 63,5 y 200,6 y una gravedad específica mayor que 5,0 (Srivastava y Majumder, 2008). A diferencia de los contaminantes orgánicos, los metales pesados no son biodegradables y tienden a acumularse en los organismos vivos (Hernández, 2011). Los metales de interés en el tratamiento de aguas residuales industriales incluyen el cobre, zinc, níquel, mercurio, cadmio, plomo, cromo, vanadio, entre otros.

Existen diversas técnicas para la remoción de estos metales, como la precipitación química, intercambio iónico, ósmosis inversa, electrodeposición, y adsorción con carbón activado o lignina (<u>Kadiverlu et al., 2001</u>; <u>Hasar, 2002</u>; Quintana, 2009).

La lignina es la segunda materia prima natural (Gosselink et al., 2004) y de naturaleza aromática (fenoles) más abundante (Lora y Glasser, 2002). Cuya función principal es consolidar las fibras de celulosa de las plantas. Por lo general, se obtiene del bagazo de caña (SIAP), el cual es el subproducto de mayor interés en la producción de azúcar, el 85% se utiliza como combustible y el resto es materia prima de la industria papelera. Al separarse la lignina de la celulosa en los procesos de pulpeo se genera una corriente de desecho denominada licor negro, que está compuesta por NaOH, lignina, carbohidratos, aceites y cargas inorgánicas (Quintana, 2009).

La cantidad que se produce de lignina es más de 50 millones de toneladas/año y se ha incrementado con el desarrollo de nuevas aplicaciones que son económicamente viables (Suhas y Ribeiro, 2007).

En la actualidad, gran parte de la lignina producida por la industria del papel se consume como combustible. Algunos como adhesivos, agente de curtido, o como precursor para la producción de carbón activado. Durante las últimas décadas se ha estudiado el uso de la lignina como adsorbente para la eliminación de sustancias del agua (Suhas y Ribeiro, 2007), debido a su abundante disponibilidad y su bajo

costo. Cabe mencionar que la lignina contiene sitios de unión capaces de adsorber hasta más de un metal

El objetivo de este estudio fue recopilar información sobre la lignina y su uso como adsorbente principalmente de metales pesados, siendo esta una opción competitiva ante otros materiales que se encuentran en el mercado.

2. LIGNINA

La palabra lignina proviene del término latino lignum, que significa madera; así, a las plantas que contienen gran cantidad de lignina se las denomina "leñosas". Ésta constituye del 20 al 30% de la materia orgánica de los vegetales (SanJuán, 2003).

Es un componente característico de las plantas superiores (gimnospermas y angiospermas), y aparece típicamente en los tejidos vasculares. Su función es formar la lamela media, que adhiere las fibras unas con otras funcionando como pegante natural y debido a su carácter hidrofóbico, favorece el flujo de agua hacia la parte superior de la planta.

La lignina es un polímero tridimensional de fenilpropano unido por enlaces carbono-carbono o enlaces peróxido; su composición (libre de cenizas) es aproximadamente 62% en C, 32% en O y 6% en H. Ésta conforma entre el 18 y el 35% (peso seco) de la madera, según la especie (Khezami et al., 2005).

Es la responsable de dar cohesión a las fibras de celulosa de la madera, funcionando así, como un agente de ligación. Durante el pulpeo ocurre la fragmentación de la lignina, principalmente en las ligaciones éter (Quaroni, 2004).

Después de los polisacáridos, la lignina es el polímero orgánico más abundante en el mundo vegetal que asegura la protección contra la humedad y los agentes atmosféricos (Redondo, 2011)

2.1. Estructura química de la lignina

La lignina es un polímero con una estructura difícil de establecer pues la estructura cambia según el tipo de material vegetal. Los procesos bioquímicos que ocurren durante su formación son complejos y depende de las condiciones ambientales, y además, dicha estructura sufre modificaciones durante su aislamiento (Fengel y Wegener, 1989; Saliba et al., 2001). Los enlaces predominantes entre los diferentes precursores son del tipo β -O-4, el cual se da por la condensación de radicales libres (Sjostrom y Raimo, 1999). Aproximadamente entre el 40 al 60% de todos los enlaces entre monómeros de lignina se dan por medio de esta unión tipo éter, la cual se rompe durante los procesos de pulpeo (Casey, 1990).

Los diferentes modelos propuestos para la lignina muestran que está reticulada de forma natural y que presenta diferentes grupos funcionales tales como hidroxilos fenólicos, grupos metoxilos, grupos carboxílicos, entre otros (Sarkanen y Ludwig, 1971). Las ligninas pueden clasificarse según la cantidad de copolímeros, derivados de los alcoholes precursores (alcohol coumarílico, alcohol coniferílico, alcohol sinapílico), que están presentes en la molécula.

Las ligninas de maderas duras son formadas por unidades guayacilo (G) y siringilo (S), derivadas del alcohol coniferílico y el sinapílico respectivamente. Las ligninas de maderas blandas son principalmente unidades G y las gramíneas son compuestas por unidades G, S y phidroxifenilos (H), este último derivado del alcohol coumarílico (Fengel y Wegener, 1989).

El primer tipo de modelo de lignina fue desarrollado por Freudenberg en 1964, quien obtuvo el modelo de lignina para la picea consistiendo de una sección de 18 unidades fenilpropano de las 100 en estado nativo. Alder en 1977 propuso una estructura alternativa de la lignina de picea, de 16 unidades de fenilpropano a partir de experimentos de degradación oxidativa, sin embargo algunas estructuras derivadas del análisis no pueden ser explicadas correctamente.

El método usado para estudiar la estructura de la lignina incluye el análisis elemental, determinación de azúcares y cenizas, análisis por RMN, determinación de grupos funcionales, oxidación con KMnO₄ y análisis por GC/MS y cromatografía de permeación en gel, todo seguido de un análisis por computador. Dentro de los diversos métodos de análisis de la lignina, la espectroscopia uv-vis y la espectroscopía

infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) sobresalen por su simpleza y su relación con los grupos funcionales relacionados con la adsorción de metales.

Debido a su naturaleza aromática, la lignina absorbe en la región ultravioleta. El espectro uvvis típico de la lignina presenta un máximo a 280 nm, seguido de una cuesta y un hombro a 230 nm. Otro máximo ocurre en la región entre 200 a 208 nm. A longitudes de onda de 310 y 330 nm, pueden presentarse pequeños hombros en los espectros, los cuales se atribuyen a la absorción de grupos carbonilos de la lignina. El uso de la espectroscopia UV está limitado a la comparación de diferentes ligninas y la evaluación de algunos grupos funcionales especiales.

La espectroscopia IR entre números de onda de 4000 a 400 cm⁻¹ también es ampliamente utilizada para la caracterización cualitativa de la lignina. Las principales bandas características de la lignina se encuentran entre 1510 y 1600 cm⁻¹ y corresponden a vibraciones del anillo aromático. Estos picos son necesarios para identificar la lignina.

Entre 1470 y 1460 cm⁻¹ se presentan picos indicando deformaciones C-H y vibraciones del anillo aromático. Las bandas de los grupos carbonilos aparecen en la región entre 1660 y 1725 cm⁻¹, la posición de la banda depende si está conjugado con un anillo aromático o no. Los grupos hidroxilos presentan bandas en 3400 cm⁻¹ sin especificar la estructura de la molécula (<u>Faix</u>, 1991).

3. ADSORCIÓN DE METALES EMPLEANDO LIGNINA

El proceso de concentración de una sustancia sobre la superficie de un sólido o de un líquido, se llama adsorción. La sustancia acumulada sobre la superficie se llama fase adsorbida, mientras que la sustancia sobre la cual se acumula se llama adsorbente (Triviño, 1984).

La adsorción puede ser el resultado de interacciones de Van der Waals (adsorción física o fisisorción) o el resultado de procesos de carácter químico (adsorción química o quimisorción). La diferencia fundamental entre ambas es que en el caso de la fisisorción la especie adsorbida (fisisorbida) conserva su

naturaleza química, mientras que durante la quimisorción la especie adsorbida (quimisorbida) sufre una transformación, dando lugar a una especie distinta (Agouborde, 2008).

En el proceso de adsorción intervienen las propiedades de los compuestos que se requiere extraer, las características del adsorbente y las condiciones de contacto entre las fases fluida y sólida. Las propiedades del adsorbato tales como peso molecular, concentración, grupos funcionales, solubilidad en el líquido, al igual que las propiedades del sólido adsorbente (tales como distribución de tamaño de poros y los grupos químicos de superficie, entre otras) son determinantes en la mayor o menor afinidad del adsorbato por el sólido adsorbente (Tuñon, 2009).

La gran capacidad de adsorción de metales de la lignina se debe en parte a los fenoles y otros grupos funcionales presentes en su superficie, la presencia de éstos aumentan el carácter ácido de la lignina en solución acuosa, aunque no puede ser atribuida a un único grupo funcional, pero entre ellos existe uno que posee mayor afinidad con el ion metálico (Navarro, 2006). También se debe a las fuerzas de atracción electrostática entre la superficie de la lignina y el ión metálico. Esta fuerza de enlace con la que los iones son adsorbidos es debida al tamaño del radio del ion que entre más grande, mayor será la fuerza con la que es retenido, esto se presenta porque existe una fuerza de repulsión electrostática de los iones metálicos con menor radio iónico con los sitios de unión de la lignina (Correa et al., 2012).

Para estudiar la adsorción de metales sobre un adsorbente como la lignina pueden ser utilizadas dos técnicas:

3.1. Ensayos en batch (Discontinuo)

Consiste en mezclar y agitar una cantidad determinada del adsorbente con diferentes concentraciones del soluto (Metal pesado). El estudio de la fase de equilibrio es una parte de la termodinámica que relaciona la composición de equilibrio de dos fases. Para describir la distribución entre el adsorbente y la disolución generalmente se emplean las isotermas de Freundlich y las de Langmuir (Mancera, 2008). La isoterma de Langmuir considera una monocapa adsorbida con distribución homogénea de los sitios de unión y la energía de adsorción, sin la interacción entre las moléculas adsorbidas.

El modelo de Freundlich sugiere monocapas adsorbidas, donde la interacción de las moléculas adyacentes es adsorbida, y la distribución de energía es heterogénea debido a la diversidad de los sitios de unión y la naturaleza de los iones metálicos adsorbidos (Oliveira et al., 2011).

La adsorción de iones metálicos en materiales lignocelulósicos, así como en el carbón activado obtenido a partir de ellos, se perfila como una buena alternativa a los tratamientos biológicos y químicos tradicionales; en los últimos años se han realizados ensayos al respecto, en torres empacadas y tanques agitados, encontrándose que iones de metales como Pb, Cu, Zn, Cr, Fe, Ni y Cd, entre otros, han sido removidos con eficiencias entre el 50 y el 100%, de manera que materiales adsorbentes empleados comportaron por lo menos igual, y muchas veces mejor, que los carbones activados comerciales (Basso et al., 2002; Basso et al., 2001; Basso et al., 2000; Dupont y Guillon, 2003; Gonzalez-Serrano et al., 2004). Se ha observado además que esta tecnología puede ser más económica y más amigable con el medio ambiente que las usadas tradicionalmente para la remoción de metales de efluentes líquidos.

El uso exclusivo de la lignina como adsorbente de metales pesados también ha sido estudiado; esta aplicación de la lignina se basa en el hecho que muchos de los fenoles forman complejos con metales (Morrison y Boyd, 1987) como en el caso del FeCl₃, el cual se usa como una forma de identificación.

Los experimentos se pueden realizar con:

3.1.1. Lignina sin modificar

Uno de los primeros trabajos publicados utilizando lignina para la adsorción de metales fue el realizado por Srivastava (<u>Srivastava y Singh, 1994</u>). Evaluaron la remoción de Zn(II) y Pb(II) en lignina granular entre 150 y 100 mallas, removiendo hasta un 50% del metal con tiempos de adsorción de 10 horas y un pH 5; Srivastava plantea que la remoción de estos metales está relacionada con la cantidad de grupos fenólicos que se encuentran en la superficie de la lignina.

Posteriormente Lalvani (<u>Lalvani S, 1997</u>) realizó ensayos con Cr(III), Cr(VI), Pb(II) y Zn(II), encontrando capacidades máximas de adsorción

superiores a las encontradas por Srivastava con dosis de lignina de 1 g/L; también encontró que a menor tamaño de partícula el porcentaje de remoción aumentaba y que el incremento de la temperatura incrementaba la capacidad de remoción. En los ensayos de adsorción de dos iones metálicos se presentó competencia entre ellos y se afirma que son los grupos ácidos los responsables de la afinidad hacia los cationes en solución.

La adsorción de Hg (II) es reportada por Bailey (Bailey, 1999) con una capacidad máxima de adsorción de 150 mg/g; se explica la adsorción de metales por la presencia de grupos ácidos superficiales en la molécula de lignina.

Peternele y otros (Peternele et al., 1999). Estudiaron la adsorción de Cd(II) y Pb(II), sus ensayos fueron realizados con una dosis de lignina de 2 g/L a pH entre 5 y 6. El tiempo de adsorción fue de 8 horas a temperaturas de 30°C, 40°C, 50°C observándose un incremento de la adsorción por aumento de la temperatura. Concluyendo que se presenta una mayor afinidad por el Cd (II) y que existe una competencia entre los iones cuando se realiza la adsorción de una mezcla de metales.

Lalvani y Hubner (<u>Lalvani y Hubner</u>, 2000) realizaron un nuevo estudio para la remoción de Cr(III) y Cr(VI) con tiempos de adsorción de 24 h y temperatura de 25 °C, la dosis de lignina fue 5 g/L. La capacidad máxima de adsorción obtenida para Cr(VI) fue de 5,64 mg/g.

Merdy (Merdy, 2002) estudió la remoción de Cu(II) en lignina de paja de trigo con dosis de lignina de 3,33 g/L y tiempos de adsorción de 1 h. La capacidad máxima de adsorción fue de 4,2 mg/g.

Acemioğlu (<u>Acemioglu</u>, <u>2003</u>) utilizó lignina organosolv etanol de álamo negro para la remoción de Cu(II), la lignina utilizada fue de un tamaño menor a 100 mallas con dosis de lignina de 7,14 g/L y una temperatura de adsorción de 30 °C, el pH óptimo fue de 5,5 y la adsorción fue realizada por 40 min. Un incremento en la concentración inicial del metal hace que se incremente la capacidad máxima de adsorción de 1,1 mg/g a 1,6 mg/g. El aumento de la temperatura disminuyó la capacidad de remoción.

La lignina kraft de pino fue utilizada por Crist (<u>Crist et al., 2003</u>). Para la adsorción de Pb(II), Cu(II), Ca(II) y Sr(II) encontrando que la adsorción de metales está asociada a la pérdida de protones en la molécula de lignina o al intercambio de metales.

Flogeac (Flogeac, 2003) utilizó celulignina (75% celulosa y 25% lignina) de paja de trigo a una dosis de 2 g/L y tiempo de adsorción de 12 h para la adsorción de Cr(III). El pH óptimo fue de 4,8 y la adsorción máxima reportada fue de 4,52 mg/g.

Dermibas (<u>Dermibas</u>, <u>2004</u>) estudió la adsorción de Pb(II) y Cd(II) en lignina de álamo y haya extraídas en medio alcalino y glicerina. La temperatura de adsorción se fijó en 57 °C. Se obtuvieron capacidades máximas de adsorción de 9,0 mg/g para el Pb(II) y 7,5 mg/g para el Cd(II). Los tiempos de adsorción fueron de 4 h para el Pb(II) y 10 h para el Cd(II).

Sciban y Klasnja (<u>Sciban y Klasnja</u>, <u>2004</u>) utilizaron ligninas de maderas blandas y duras para remover Cu(II), las capacidades máximas de adsorción fueron de 1,77 mg/g y 9,35 mg/g.

Basso y otros (<u>Basso et al, 2005</u>), utilizaron lignina Aldrich estudió la remoción de Cd(II), la dosis de lignina óptima fue de 3 g/L y los tiempos de adsorción de 7 h a un pH de 5,8 y una temperatura de 28 °C obteniéndose una capacidad de remoción máxima de 48,3 mg/g. La comparación con otros lignocelulósicos, mostró que la lignina presentó una mayor capacidad de adsorción.

Pérez y Delgado (Pérez y Delgado, 2006) utilizaron lignina precipitada del licor negro del bagazo de caña de azúcar para la remoción de Ni(II) y V(II), las isotermas se construyeron a 25°C con tiempos de adsorción de 2,2 h, dosis de lignina de 1 g/L y un pH entre 4 y 5. La capacidad máxima de adsorción obtenida fue de 0,9 mmol/g para la remoción de Ni(II) y de 0,078 mmol/g para la remoción de V(II); él afirma que son los grupos superficiales los responsables de la adsorción de iones metálicos, en especial los grupos fenólicos y metoxilos.

En otro estudio, Mohan y otros (<u>Mohan et al.</u>, <u>2006</u>) utilizaron lignina kraft de eucalipto de tamaño entre 150 a 100 mallas BSS para estudiar el efecto de la temperatura sobre la adsorción de

Cu(II) y Cd(II). La adsorción se realizó por un tiempo de 48 h a un pH inicial de 4,5 y se varió la temperatura entre 10°C y 40°C. Los resultados mostraron un efecto positivo de la temperatura sobre la capacidad máxima de adsorción y se justifica la adsorción por la presencia de los grupos fenólicos, carbonilos y sulfurosos en la superficie de la molécula de lignina.

Guo y otros (Guo et al., 2008) utilizaron lignina kraft de eucalipto con tamaño menor a 0,25 mm para la adsorción de Pb(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II) y Ni(II). La dosis de lignina utilizada fue de 2,5 g/L y el pH de las soluciones se fijó en 5,5. Se encontró que la fuerza iónica tiene un efecto en la adsorción, su aumento conduce a la disminución de Cu(II). Se encontró que son los grupos ácidos superficiales los que tienen una afinidad por los iones metálicos siendo los responsables de la adsorción. Las capacidades máximas obtenidas fueron de 0,432 mmol/g para Pb(II), 0,360 mmol/g para Cu(II), 0,226 mmol/g para Cd(II), 0,172 mmol/g para Zn(II) y 0,102 mmol/g para Ni(II).

Wu y otros (<u>Wu et al., 2008</u>) estudiaron la adsorción de Cr(III) en lignina kraft de eucalipto. La temperatura de adsorción fue fijada en 20°C y el tiempo de adsorción fue de 24 h. La dosis de lignina utilizada fue de 5 g/L obteniéndose una capacidad máxima de adsorción de 14,97 mg/g.

Bulgariu y otros (<u>Bulgariu et al., 2009</u>). Evaluaron la adsorción de plomo (II) empleando lignina. Obteniendo que el equilibrio de adsorción se acercó a los 30 min, con una capacidad máxima de adsorción de 32,36 mg/g. Los resultados indican que la lignina tiene el potencial de convertirse en un adsorbente eficaz y económico para la eliminación de Pb(II) a partir de las aguas residuales industriales.

Sciban y otros (Sciban et al., 2011). Trabajaron con lignina kraft para la remoción de iones cromo, zinc, cadmio y cobre de aguas. Los estudios se llevaron a cabo por lotes para determinar los parámetros de equilibrio. Los iones de los metales pesados adsorbidos siguen el orden Cr(VI) >>> Cd(II) > Cu(II) > Zn(II). Los resultados obtenidos apoyan la idea de que el comportamiento de la adsorción de iones metálicos pesados tiene que ser percibido desde el aspecto de la posible influencia de especies de iones interferentes.

Ahmad v otros (Ahmad et al., 2011) trabajaron con lignina para la remoción de Cr(IV), empleando la metodología de reacción superficial. Él encontró que la capacidad de sorción de la lignina depende del pH de la solución, con una capacidad máxima de sorción de cromo a pH 2. La máxima capacidad de sorción obtenida mediante Dubinin-Radushkevich v Khan para Cr(IV) fue de 31,6 v 29,1 mg/g respectivamente. El estudio de la difusión intrapartículas indica que la difusión de la película puede estar involucrada en la adsorción. Además, el porcentaje de remoción de cromo disminuyó significativamente en presencia de sales como NaHCO3 y K2P2O7. Por último se evidencia que el mecanismo de sorción implicó la atracción de cromo hexavalente y cromo trivalente sobre la superficie de la lignina.

Zhang y otros (Lv et al., 2012) estudiaron la lignina para la adsorción de mercurio utilizando una combinación de experimentos de adsorción por lotes, un modelo de complejación superficial (SMC) y espectroscopía de adsorción de rayos X (XAS). El primero indicó que hay tres tipos de sitios ácidos en la superficie de la lignina (carboxílicos alifáticos, aromáticos carboxílicos y fenólicos) contribuyendo a la adsorción de Hg(II). La aplicación combinada del XAS y SMC hace que las especies predominantes en la adsorción de Hg(II) con lignina cambien de HgCl2O a complejos monodentados -C-O-HgCl y luego complejos bidentados -C-O-Hg-O cuando el pH aumenta de 2 a 6.

Milicevic y otros (Milicevic et al., 2012) emplearon una lignina serbia "Kolubara", para la eliminación de Cu2+ a partir de soluciones acuosas. Realizó una comparación básica entre el carbón activado y la lignina. La eliminación óptima de los iones de cobre se logró a valores de pH 5, alrededor del 90% de los iones de cobre en un tiempo de contacto de 5 minutos, con la concentración más baja de cobre de 50 mg/L. Se demostró con los resultados experimentales que las capacidades de adsorción de lignina para el cobre disminuyen al aumentar la cantidad de adsorbente. Concluyendo que la utilización de cantidades pequeñas de lignina proporcionar una saturación completa de los iones de cobre. En comparación con el carbón activado, la lignina no necesita pre-tratamiento, es de bajo costo y alta adsorción.

Li y Luo (Li y Luo, 2012) trabajaron con una lignina porosa reticulada (PLB) como adsorbente para la adsorción de iones tóxicos como el Pb²⁺ y Cd²⁺ a partir de soluciones acuosas. Los resultados mostraron que la adsorción de los iones metálicos aumenta con el pH y con la temperatura. Ésta última indica la naturaleza endotérmica del proceso de adsorción. El estudio cinético mostró que la adsorción de Cd²⁺ sigue una cinética de pseudo-segundo orden y Pb²⁺ sigue una cinética de pseudo-primer orden. La adsorción de Cd²⁺ sobre PLB se dio a través del mecanismo de quimisorción, mientras que en la adsorción de Pb²⁺ hay una coexistencia entre la adsorción química y física.

3.1.2. Lignina modificada

La lignina se puede someter a una inmensa serie de reacciones químicas que permiten definir su estructura, lo cual refleja un acercamiento clásico a la comprobación de la síntesis de la estructura o a la búsqueda de nuevas estructuras (Meister, 2002). Algunas de las diversas reacciones con las que se puede modificar la lignina son: alquilación metoxilación, dealquilación, aminación, carboxilación y acilación, halogenación nitración. hidogenólisis, sulfometilación sulfonación (Rivas, 2007).

Gonçalves (Goncalves, Chelating agents through the oxidation of acetosolv lignin, 1997) modificó la lignina del pulpeo organosolv con ácido acético del bagazo de caña, oxidándola con oxígeno en medio ácido, evaluando la adsorción de Cu(II) mediante cromatografía de permeación en gel encontrando una capacidad de adsorción de Cu(II) de 350 mg/g de lignina. Un incremento de grupos carbonilos de 7,5% originó un aumento del 5% en la capacidad de adsorción de la lignina. Se establece que los grupos polares y los carbonilos son los responsables por la capacidad de adsorción.

Goncalves y Luz (Gonçalves y Luz, 1999), en experimentos posteriores presentaron la adsorción de Pb(II), Cu(II), Cd(II) y Cr(III) en lignina kraft de eucalipto y luego de ser sometida a oxidación con oxígeno en medio ácido; nuevamente se encontró que la oxidación mejoraba la capacidad de adsorción de la lignina en aproximadamente un 30% y que este incremento estaba asociado al aumento en grupos de alta densidad electrónica.

Parajuli (Parajuli D., 2005) utilizó lignina de madera modificada mediante la introducción de 1,2 bencenodiol v reticulada para adsorber metales como Al(III), Cd(II), Co(II), Fe(II), La(II), Ni(II), Pb(II) y Zn(II). La dosis de adsorbente utilizada fue de 1,33 g/L, a concentraciones de metales de 0,2 mM, temperatura de 30 °C y tiempos de adsorción de 24 h. Los resultados muestran una alta selectividad de la lignina de la siguiente forma $Pb(II) \sim La(II) > Fe(III) > Al(III) > Ni(II) \sim$ Zn(II) ~ Cd(II) ~ Co(II) y las capacidades máximas alcanzadas son 1,35 mol/Kg para Fe(III), 1,15 mol/Kg para Cd(II), 0,74 mol/Kg para La(III), 0,74 mol/Kg para Co(II) y 1,79 mol/Kg para Pb(II).

Parajuli y otros (Parajuli et al., 2006) también estudiaron la adición de 1,2,3 bencentriol y fenol a la lignina. Los resultados fueron comparados con los obtenidos por la introducción del 1,2 bencenodiol. Se estudió la adsorción de Cu(II), Fe(III), Zn(II), Pt(IV), Pd(II) y Sn(II) a concentraciones iniciales de 0,2 mM y dosis de adsorbente de 0,67 g/L; el tiempo utilizado para la adsorción fue de 24 h a una temperatura de 30°C. Los resultados muestran una selectividad de los tres adsorbentes hacia el Au(III) y se presentó un ligero incremento en la capacidad de adsorción en la medida que aumentaban los grupos OH de las moléculas introducidas. Las capacidades máximas de adsorción para el Au(III) fueron 1,9 mol/kg para el lignofenol, 2,4 para el lignocatecol y de 1,9 para el lignopirogalol.

introducción de La amina primaria etilendiamina y su efecto sobre la remoción de metales también fue estudiado por Parajuli y otros (Parajuli et al., 2006), los resultados muestran una mayor adsorción por parte de la lignina modifica con la etilendiamina para la adsorción de Cu(II), Au(III), Zn(II), Pt(IV), Pd(II) y Ni(II). La dosis de adsorbente utilizada fue de 1,33 g/L y el adsorción de fueron 100 manteniendo la temperatura a 30°C. Las capacidades máximas de adsorción para Au(III) fue de 3,08 mol/kg para lignina con etilendiamina y de 1,95 mol/kg para lignina con amina primaria, para el Pd(II) las capacidades fueron de 0,213 mol/kg para lignina con etilendiamina y de 0,380 mol/kg para lignina con amina primaria y para el Pt(IV) se obtuvo 0,536 mol/kg para lignina con etilendiamina y de 0,220 mol/kg para lignina con amina primaria.

Lei v Huizhen (Lei v Huizhen, 2013) emplearon lignina de caña alcalina como adsorbente para remover metales pesados, empleando el método de la modificación con fenol. Estudiaron como la cantidad de adición de fenoles, la temperatura de reacción v el tiempo de la reacción afectan los productos modificados en la adsorción de metales pesados. Los resultados arrojan que la mejor adsorción de Pb2+, Cd2+, Cr3+ se consigue cuando la cantidad de fenoles es de 4 g, la temperatura de reacción es de 100°C, y el tiempo de reacción es de 90 min. Comparado con la lignina alcalina, la velocidad de adsorción obtiene una mejora evidente. La tasa de remoción de Pb2+ se eleva desde 92,4 a 97,8%, la de Cd2+ de 44,5 a 63,8% y la de Cr3+ de 43,4 a 62,5%. También la velocidad de adsorción se mejora con el incremento de los hidroxilos fenólicos, lo que muestra que éstos facilitan la adsorción.

Quintana ha desarrollado estudios en oxidación química de lignina con peróxido de hidrógeno para aplicaciones ambientales, evaluando su uso como adsorbente (Quintana et al., 2007). Los resultados encontrados muestran que la oxidación con peróxido de hidrógeno en medio ácido mejora la capacidad de adsorción aumentando la cantidad de grupos carbonilos y ocasionado la desmetilación de la lignina (Mancera, 2007; Quintana et al., 2006)

La diferencia entre trabajar con lignina y lignina modificada está en que en esta última lo que se quiere es aumentar los grupos funcionales de la lignina que son los sitios activos en el momento de la adsorción, por lo tanto esto debería aumentar la capacidad adsortiva por medio de la introducción de un agente externo, que le permitiría ser competitiva con la lignina no modificada y con otros adsorbentes que se encuentran en el mercado.

La afinidad de los metales hacia la lignina sigue el siguiente orden: Au(III) > Pb(II) > Hg(II) > Zn(II) > La(III) > Fe(III) > Pt(IV) > Cd(II) > Co(II) > Cu(II) > Pd(II) > Cr(III) > Ni(II) > Cr(VI) > V(II), está secuencia muestra una mayor afinidad en la medida que el número atómico aumenta.

Los resultados encontrados permiten concluir que una alta densidad electrónica en la molécula permite incrementar la capacidad máxima de adsorción y que los grupos funcionales como los hidroxilos, carbonilos y carboxílicos son los que mayor relación tienen con la afinidad de la lignina hacia los iones metálicos. Además de la adsorción de metales, la lignina también ha sido usada para remover otros materiales tales como colorantes, ácidos bílicos, colesterol, sulfactantes, pesticidas y fenoles. Por ejemplo estudiando la hidrólisis ácida de la lignina y sus derivados de nitrógeno para remover contaminantes orgánicos, ácidos bílicos y colesterol, se encontró que el material exhibe buena capacidad de adsorción hacia fenoles y compuestos aromáticos que contienen nitrógeno. Además se sugirió que la aminación de materiales lignocelulósicos mejora la capacidad de adsorción de ácido biliar (Suhas y Ribeiro, 2009).

Finalmente, el estudio de adsorción y cinética realizado a los datos experimentales de los autores mencionados anteriormente, en general determinan que la isoterma de equilibrio se ajusta mejor al modelo de Langmuir y sigue un modelo cinético de pseudo-segundo orden.

3.2. Ensayos de columnas (Continuo):

Los ensayos en continuo permiten por medio de las curvas de ruptura visualizar el comportamiento transitorio del proceso de adsorción. Este tipo de modelos se emplea mucho cuando el adsorbente es carbón activado o biomateriales.

El Grupo Pulpa y Papel de la Universidad Pontificia Bolivariana ha estudiado la factibilidad de remover Ni(II) de soluciones acuosas diluidas mediante la adsorción con lignina, obtenida por precipitación ácida de licores negros de la sosa resultante del pulpeo del bagazo de caña azucarera (Herrera et al., 2006); se realizaron isotermas de adsorción para el proceso en discontinuo, y las curvas de rompimiento para la adsorción y desorción del proceso en continuo. Los resultados indicaron que la lignina se puede utilizar para reducir el nivel de níquel del agua cuando excede los límites sanitarios admisibles, además, se verificó que la lignina puede reutilizarse en cuando se emplea el proceso en continuo.

El modelo dinámico en continuo para la curva de ruptura se puede describir mediante varios modelos matemáticos, la mayoría de ellos son complicados al tener en cuenta fenómenos tales como la difusión intraparticular, la cinética de la adsorción en la superficie y la misma resistencia de película en la difusión. Por ello se desarrollaron modelos convencionales basados en balances de masa, donde se considera un comportamiento determinado de la difusión intraparticular y se asume una condición de equilibrio local que elimina la necesidad de considerar la cinética de la adsorción.

Belter y Cussler desarrollaron un modelo basado en dos parámetros no difunsionales que funciona bien para curva de ruptura simétrica. Chu (Chu, 2004) modificó el modelo anterior para eliminar las diferencias presentadas entre los resultados experimentales y los arrojados por el modelo en los casos de curva de ruptura asimétrica (Herrera Muñoz, 2005).

4. CONCLUSIONES

Un método de adsorción de bajo costo, eficaz y abundante es emplear lignina, la cual contiene grupos funcionales que le confieren una gran capacidad de intercambio iónico por lo que se considera un adsorbente efectivo para la eliminación de metales pesados.

Una alta densidad electrónica en la molécula permite incrementar la capacidad máxima de adsorción y los grupos hidroxilos, carbonilos y carboxílicos son los grupos funcionales que mayor relación tienen con la afinidad de la lignina hacia los iones metálicos.

La adsorción de metales sobre la lignina no solo depende de su estructura porosa sino de la cantidad de grupos oxigenados en la superficie lo que origina una carga distribuida, siendo estas modificaciones las que incrementan el carácter ácido u oxidan la molécula que mejoran la capacidad de adsorción.

REFERENCIAS

- Acemioglu, B. (2003). Copper(II) removal from aqueous solution by organosolv lignin and its recovery. Journal of applied polymer science, 1538.
- Agouborde, L. I. (2008). Remoción de metales pesados por medio de adsorbentes no convencionales. Temuco, Chile.

- Ahmad, B., & Otros. (2011, Mayo). Biosorption of toxic chromium from aqueous phase by lignin: mechanism, effect of other metal ions and salts. Chemical Engineering Journal, 169(1-3), 20-30.
- Bailey, S. (1999, Agosto). A review of potentially low-cost sorbnets for heavy metals. Water research, 2470.
- Basso, M., Cerrella, E., & Cukierman, A. (2000). Remoción de cadmio (II) de soluciones acuosas mediante carbón activado preparado a partir de caña. Avances en energías renovables y medio ambiente, 4(1-2), 09.04.
- Basso, M., Cerrella, E., & Cukierman, A. (2001). Tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados mediante carbones activados obtenidos de un precursor renovable. Avances en energías renovables y medio ambiente, 5(1-2), 09.03.
- Basso, M., Cerrella, E., & Cukierman, A. (2005). Cadmium uptake by lignocellulosic materials: effect of lignin content. Separation science and technology, 1164.
- Bulgariu, L., Bulgariu, D., Malutan, T., & Macoveanu, M. (2009, Mayo). Adsorption of lead(II) ions from aqueous solution onto lignin. Adsorption Science and Technology, 27(4), 436-445.
- Casey, J. (1990). Pulpa y papel: química y tecnología química (Vol. 1). México: Limusa.
- Chu, K. (2004). Improved fixed bed models for metal Biosorption. Chemical Engineering Journal, 97, 233-239.
- Correa, M. L., Velásquez, J. A., & Quintana, G. C. (2012). Uncommon crop residues as Ni (II) and Cd(II) biosorbents. Industrial & Engineering Chemistry Research, 51, 12459.
- Crist, D., Crist, R., & Martin, J. (2003). A new process for toxic metal uptake by a kraft lignin. Journal of chemical technology and biotechnology, 199.
- Dermibas, A. (2004, Junio). Adsorption of lead and cadmium ions in aqueous solutions onto modified lignin from alkal glycerol delignification. Journal of hazardous materials, 222.

- Dupont, L., & Guillon, E. (2003, Septiembre). Removal of hexavalent chromium with a lignocellulosic substrate extracted from wheat bran. Environmental science and technology, 37(18), 4238.
- Faix, O. (1991). Classification of lignins from different botanical origins by FT-IR spectroscopy. Holzforschung, 45, 21-27.
- Fengel, D., & Wegener, G. (1989). Wood: chemestry, ultrastructure, reactions. Walter de Gruyter.
- Flogeac, K. (2003). Speciation of chromium on Straw lignin: adsorption isotherm EPR, and XAS studies. New Journal of Chemistry, 715.
- García, H. A., & Tabares, F. A. (2004). Lineamientos para el manejo integrado de residuos peligrosos en el sector de la industria química para la contrucción de obras civiles. Medellín.
- Goncalves, A. (1997). Chelating agents through the oxidation of acetosolv lignin.
- Goncalves, A., & Luz, S. (n.d.).
- Gonzalez-Serrano, E., & otros (2004). Removal of water pollutants with activated carbon prepared from H3PO4 activation of lignin from kraft black liquors. Water research, 38(13), 3048.
- Gosselink, R., deJong, E., Guran, B., & Abacherli, A. (2004). Coordination network for lignin—standardisation, production and applications adapted to market requirements. Ind. Crops Prod, 20, 121-129.
- Guo, X., & otros. (2008, Febrero). Adsorption of metal ions on lignin. Journal of hazardous materials, 135.
- Hasar, H. (2002, Agosto). Adsorption of nickel (II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from almond husk. Journal of Hazardous Materials, 49-57.
- Hernández, A. (2011). Determinación de metales pesados en suelos de natividad, Ixtlán de Juárez Oaxaca. Ixtlán de Juárez Oaxaca.
- Herrera Muñoz, F. (2005). ADSORCIÓN DE NÍQUEL EN LIGNINA PRECIPITADA DE LICORES NEGROS. Medellín, Colombia.
- Herrera, F., Velásquez, J., & Quintana, G. (2006). Adsorción de Ni(II) en lignina precipitada de

- licores negros. REUNIÓN IBÉRICA DE ADSORCIÓN. TARRAGONA, 82.
- Kadiverlu, K., Thamaraiselvi, K., & Navasivayam, C. (2001, Abril). Adsorption of nickel (II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from coirpith. Separation and purification Technology, 497-505.
- Khezami, L., Chetouani, A., Taouk, B., & Capart, R. (2005). Production and characterisation of activated carbon from wood components in powder:Cellulose, lignin, xylan. In Compiegne cedex. Powder Technology (Vol. 157, pp. 48-56).
- Lalvani, S. (1997, Noviembre). Metal removal from process water by lignin. Environmental technology, 1164.
- Lalvani, S., & Hubner, A. y. (2000). Chromium adsorption by lignin. Energy sources, 47.
- Lei, Y., & Huizhen, Y. (2013). Modification of reed alkali lignin to adsorption of heavy metals. Advanced Materials Research, 622, 1646-1650.
- Li, X., & Luo, X. (2012). Adsorption of Cd(II) and Pb(II) from wastewater onto porous lignin beads. Advanced Materials Research, 549, 423-427.
- Lora, J., & Glasser, W. (2002). Recent industrial applications of lignin: a sustainable alternative to nonrenewable materials. Polym. Environ, 10, 39-48.
- Lv, J., Zhang, J., Christie, P., & Zhang, S. (2012, Marzo). Adsorption of mercury on lignin: Combined surface complexation modeling and X-ray absorption spectroscopy studies. Environmental Pollution, 162, 255-261.
- Mancera. (2008). PRODUCCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO DEL LICOR NEGRO Y SU APLICACIÓN COMO ADSORBENTE. Medellín, Antioquia, Colombia.
- Mancera, A. (2007). Oxidation of lignin from sugar cane bagasse. LIGNOCARB FINAL MEETING, 22.
- Martín Lara, M. (2008). Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados. (U. d. Química, Ed.) Granada, España.

- McCabe, J., & Smith, P. H. (1991). Operaciones Unitarias en Ingenieria Química (Cuarta ed.). Mc Graw Hill.
- Meister, J. (2002). Modification of lignina. Polymer Reviews, 42(2), 235-289.
- Merdy, P. (2002). Copper sorption on a straw lignin: experiments and EPR characterization. Journal of colloid interface science, 26.
- Milicevic, S., & otros. (2012, Marzo). Removal of copper from aqueous solutions by low cost adsorbent-Kolubara lignite. Fuel Processing Technology, 95, 1-7.
- Mohan, D., & otros. (2006). Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on kraft a biosorbent. Journal of colloid and interface sciences, 490.
- Morrinson, R., & Boyd, R. (1987). Química orgánica. Massachusets: Addison-Wesley Iberoamericana.
- Navarro, A. (2006). Elucidación del efecto del pH en la adsorción de metales pesados mediante biopolímeros naturales: Cationes divalentes y superficies activas. Polímeros, 7(2), 121.
- Oliveira, R. C., Palmieri, M. C., & Garcia, O. (2011). Biosorption of Metals: State of the Art, General Features, and Potential Applications for Environmental and Technological Processes. Araraquara, Brazil: Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista.
- Parajuli, D. (2005, Febrero). Adsorption of heavy metals on crosslinked lignocatechol: a modified lignin gel. Reactive and functional polymers, 8.
- Parajuli, D., & otros. (2006, Enero). Selective recovery of gold by novel lignin-based adsorption gels. Industrial engineering chemistry research, 45(1), 8.
- Parajuli, D., Hidetaka, K., Katsutoshi, I., & Masamitsu, F. (2006, Enero). Recovery of gold(II), palladium(II), and platinum(IV) by aminated lignin derivades. Industrial engineering chemistry research, 45(19), 6406.
- Pérez, N., Rincón, G., & Delgado, L. (2006). Use of biopolymers for the removal of heavy

- metals produced by the oil industry a feasibility study. Adsorption, 280.
- Peternele, W., & otros. (1999, Abril). Adsorption of Cd(II) and Pb(II) onto functionalized formic lignin from sugar cane bagasse. Bioresource technology, 96.
- Portal Web Departamento Nacional de Planeación. (n.d.). Retrieved Agosto 3, 2011, from http://www.dnp.gov.co/
- Quaroni, C. (2004). Reducción de viscosidad del licor negro de eucalipto a través del tratamiento térmico y de la adición de sales. ATCP.Chile, 8-15.
- Quintana, G. C. (2009). Estudio de la modificación química de lignina y su efecto en la adsorcion de metales. Medellín: Universidad Pontificia Bolivariana.
- Quintana, G., Rocha, G., Goncalves, A. R., & Velásquez, J. A. (2007). Oxidation of lignins for removal metal ions from water. LIGNOCARB FINAL MEETING. 22.
- Quintana, G., Velásquez, J., Goncalves, A., & Rocha, G. (2006). Evaluación de la capacidad de remoción de metales pesados de ligninas oxidadas en medio ácido provenientes de diferentes fuentes. CONGRESO IBEROAMERICANO DE INVESTIGACIÓN EN CELULOSA Y PAPEL, 24.
- Redondo, L. (2011). La fibra terapéutica: Lignina. Retrieved 10 25, 2011, from http://www.fibra-salud.com/obra.htm
- Reichhold, A. (1995). Internally circulating fluidized bed for continuous adsorption and desorption. Chemical Engineering and Processing, 34, 522.
- Rivas, G. (2007). Obtención de ligninas alcalinas modificadas por medio de agentes oxidantes. Caracas.
- Saliba, E., & Otros. (2001, Septiembre). Ligninas
 Métodos de obtenção e caracterização química. Ciência rural, 31(5), 917-928.
- SanJuán, R. (2003). Proceso de fabricación de pulpas. In Cenpapel (Ed.)., 4, p. 63. Pereira.
- Sarkanen, K., & Ludwing, C. (1971). Lignins: occurrence, formation, structure and reactions. New York.

- Sciban, M. y. (2004, Abril). Study of the adsorption of copper(II) ions from water onto wood sawdust, pulp and lignin. Adsorption science and technology, 196.
- Sciban, M., & Klasnja, M. (2004, Abril). Study of the adsorption of copper(II) ions from water onto wood sawdust,pulp and lignin. Adsorption Science & Technology, 22(3), 195-206.
- Sciban, M., Klasnja, M., & Antov, M. (2011). Study of the biosorption of different heavy metal ions onto Kraft lignin. Ecological Engineering, 37, 2092-2095.
- Seader, J. D., & Henley, E. J. (2006). Separation Process Principles (Second ed.). United States of America: Wiley.
- SIAP. (n.d.). Panorama mundial producción mundial de caña de azúcar. Retrieved Agosto 3, 2011, from http://w4.siap.gob.mx/sispro/portales/agricolas/cania/ce_panorama2009.pdf
- Sjostrom, E., & Raimo, A. (1999). Analytical methods in wood chemestry, pulping, and papermaking (79 ed.). Springer, Alemania.
- Slejko, F. A. (1985). Step-by-step approach to process evaluation and application. (M. Dekker, Ed.) Adsorption Technology, 32.
- Srivastava, N. K., & Majumder, C. B. (2008). Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater. Journal Hazard Mater, 151, 1-8.
- Srivastava, S., & Singh, A. y. (1994). Studies on the uptake of lead and zinc by lignin obtained from black liquor – a paper industry waste material. Environmental technology, 354.
- Suhas, P. &. (2007, Septiembre). Lignin from natural adsorbent to activated carbon: a review. Bioresource technology, 2302.
- Suhas, P. (2007). Lignin from natural adsorbent to activated carbon: A review. Bioresource Technology.
- Suhas, P., & Ribeiro, M. (2007, Septiembre). Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: a review. Bioresource technology, 98(12), 2302.
- TAJAR, A., & KAGHAZCHI, T. y. (2009, Junio). Adsorption of cadmium from aqueous

- solutions on sulfurized activated carbon prepared from nut shells. Journal of Hazardous Materials, 1159.
- Triviño, C. (1984). Manual de prácticas de laboratorio de fisico-química. Venezuela: Universidad de Carabobo.
- Tuñon, I. (2009). Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea. Retrieved 2013, from http://www.uv.es/tunon/pdf_doc/Superficies_Solidas A.pdf
- Wu, Y., & otros. (2008). Adsorption chromium(III) on lignin. Bioresource technology, 7710.

SOBRE LOS AUTORES

Viviana Eloisa Gomez Rengifo

Ingeniera Química de la Universidad Pontificia Bolivariana

Jorge Alberto Velásquez Jiménez

Profesor Titular de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Pontificia Bolivariana. Ingeniero Químico de la Universidad Pontificia Bolivariana. Maestro en Ciencias Forestales, graduado de la Universidad de Guadalajara. Doctor en Ingeniería Química de la Universitat Rovira i Virgili. Áreas de interés investigativo: Pulpa y Papel, Simulación de procesos químicos.

Germán Camilo Quintana Marín

Ingeniero Químico de la Universidad Pontificia Bolivariana. Maestro en Sistemas Energéticos y Doctor en Ingeniería, graduado de la Universidad de Pontificia Bolivariana. Actualmente es Profesor Titular de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Pontificia Bolivariana y sus áreas de interés investigativo son: los procesos papeleros y el aprovechamiento de residuos agrícolas, obtención de insumos químicos con énfasis en química de materiales lignocelulósicos.