

Obtaining the conditions of nitration of lignin for the optimization of the adsorption of Ni and V

Narciso Pérez

Universidad Simón Bolívar (USB), Grupo TECALL, Caracas, Dto Capital, Venezuela, naperez@usb.ve

Jean González

Universidad Simón Bolívar (USB), Grupo TECALL, Caracas, Dto Capital, Venezuela, ghcjean@gmail.com

Alejandra Meza

Universidad Central de Venezuela (UCV), Caracas, Dto Capital, Venezuela, alejandra.meza@ucv.ve

Johliny Casanova

Universidad Central de Venezuela (UCV), Caracas, Dto Capital, Venezuela, johliny@yahoo.com

ABSTRACT

The adsorption process of Ni and V with lignin as adsorbent in acid solution is of chemical type (chemisorption), so an increase in the groups that function as active sites for adsorption on lignin should increase the adsorptive capacity of the same. A modification of the lignin was raised, by means of adding nitro groups and using the nitric acid (HNO₃) as nitration agent in sulfuric acid, and then was evaluated its effect on the adsorption of Ni and V. For this, an experimental design of type 2⁴ was used, in which four operational variables were studied. These variables were selected as those that during the nitration could affect the amount of active sites, such as nitric acid concentration, temperature, time and stirring rate of nitration. From this experimental work were obtained lignins with high adsorption capacity for both metals. A statistical analysis showed that between the four operational variables studied, only concentration of HNO₃ and the temperature of nitration, generate significant changes for adsorption, its for this that it is recommended working at the highest possible conditions for these two variables and the lowest possible for the rest.

Keywords: Nitration, lignins, adsorption Ni and V

RESUMEN

El proceso de adsorción de Ni y V con lignina como agente adsorbente en solución ácida es de tipo químico (quimisorción), por lo que un aumento en los grupos que funcionan como centros activos para la adsorción en la lignina debe aumentar la capacidad adsorptiva de la misma. Se planteó modificar la lignina mediante la incorporación de grupos nitro usando como agente de nitración ácido nítrico HNO₃ en ácido sulfúrico y posteriormente se evaluó su efecto en la adsorción de Ni y V. Para ello se realizó un diseño experimental del tipo 2⁴, donde se estudiaron cuatro variables operacionales que durante la nitración podrían afectar la cantidad de centros activos, tales como: concentración de ácido nítrico, temperatura, tiempo y velocidad de agitación de la nitración, del trabajo experimental se obtuvieron ligninas con alta capacidad de adsorción de ambos metales. A partir de un análisis estadístico se encontró que de las cuatro variables operacionales estudiadas sólo la concentración del HNO₃ y la temperatura de nitración generaban cambios significativos en la adsorción, por lo que se recomienda trabajar a las condiciones más altas posibles para esas dos variables y las más bajas posibles para el resto.

Palabras claves: Nitración, ligninas, adsorción Ni y V

1. INTRODUCCIÓN

El uso de materiales biológicos (biosorbentes) en el tratamiento de corrientes líquidas para la recuperación de metales pesados es una alternativa competitivamente económica en relación a algunos procesos que existen en la actualidad, además de tener beneficios para el ambiente al utilizar un desecho o un subproducto en materiales para el tratamiento de efluentes líquidos. La capacidad adsorptiva de los biosorbentes se debe a una variedad de grupos funcionales presentes en su superficie que tienen la capacidad de retener especies iónicas de un tamaño y carga específica (Pérez et al., 2006a).

Algunos de los biosorbentes más comunes son: las algas marinas y hongos que tienen la capacidad de concentrar metales a partir de soluciones acuosas diluidas y de acumularlas dentro de su estructura microbiana, para el tratamiento y recuperación de metales tóxicos o valiosos presentes en aguas residuales industriales. (Torres et al., 2007); el quitosano, extraído de la quitina es considerado un buen adsorbente de metales como el cobre y la lignina proveniente de los licores negros es efectiva en la remoción de metales tóxicos como níquel y vanadio proveniente de la desmetalización del coque (Pérez et al., 2006b).

La lignina es una macromolécula que se encuentra en las plantas como constituyente de su pared celular. La misma es obtenida como subproducto de los denominados procesos de obtención de pastas químicas de celulosa para la producción de papel. Es un recurso renovable muy abundante que es considerado un pasivo ambiental por no poseer un uso concreto (Rivas, 2007).

En la búsqueda de un uso comercial y competitivo para la lignina se encuentra el de mejorar su capacidad adsorptiva para la remoción de iones de Ni y V. En trabajos anteriores se encontraron mejores resultados para la adsorción de Ni que para la del V (Pérez, 2007), lo cual se puede deber a la presencia limitada de grupos oxigenados en la superficie de la misma que favorecen la formación de quelatos entre el oxígeno y el ion metálico. Para mejorar la capacidad adsorptiva de la lignina se podría aumentar la presencia de oxígeno en su estructura molecular o con la adición de grupos que sean capaces de aumentar la formación de quelatos (como los grupos nitros).

De modo que en este trabajo se ha planteado modificar la estructura de la lignina por medio de la incorporación de grupos nitro (NO_2) mediante la acción del ácido nítrico en ácido sulfúrico como agente de nitración (Figura 1) con el fin de obtener las condiciones de nitración o modificación que permitan obtener una optimización de la capacidad adsorptiva sobre iones de Ni y V.

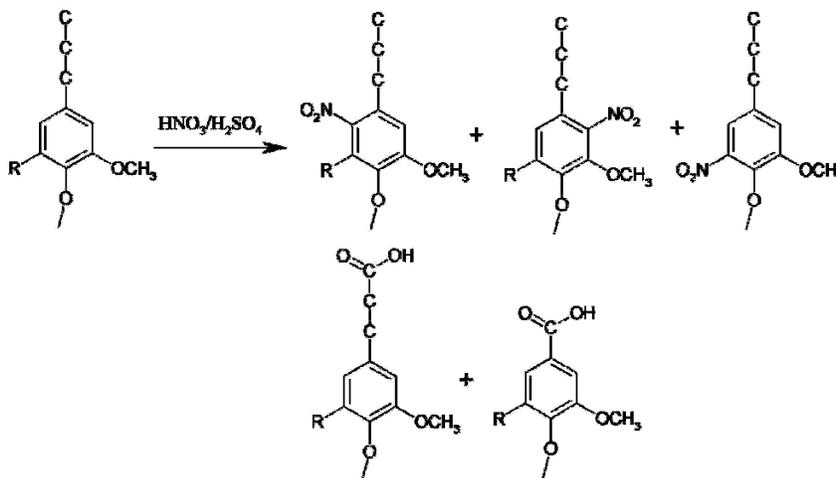


Figura 1: Estructuras resultantes de la reacción de nitración de lignina

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A continuación se presenta la metodología empleada para el desarrollo de este trabajo:

2.1 REACTIVOS

Lignina Indulin AT. Número de Registro CAS 8068-05-1

Solución patrón de Cloruro de Níquel (II) ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de 1000 ppm de Fluka.

Solución patrón de (meta) Vanadato de Amonio (NH_4VO_3) de 1000 ppm, Riedel-de Haën.

H_2SO_4 concentrado al 98% Fluka.

HNO_3 concentrado al 67% Fluka.

2.2 OBTENCIÓN DE LIGNINA MODIFICADA EMPLEANDO COMO AGENTE NITROGENANTE EL ÁCIDO NÍTRICO EN PRESENCIA DE ÁCIDO SULFÚRICO

Se colocó ácido sulfúrico concentrado en un matraz donde se añadió la lignina. El ácido nítrico concentrado se añadió gota a gota en continua agitación hasta obtener una relación de ácidos 1:1 en volumen, se mantuvo la mezcla fría en todo momento. Para mantener el sistema a baja temperatura, el matraz estaba conectado a un refrigerante de reflujo y se conservaba en un beaker con agua a 0 °C (temperatura variable) por 5 minutos. La mezcla de reacción se vertió sobre 25 g. de hielo picado y el precipitado se filtró (Vogel, 1996). Luego se secó en una estufa a 40 °C. La temperatura fue controlada y medida por medio de un baño térmico (para el caso de altas temperaturas) y en agua con hielo (para el caso de bajas temperaturas).

2.2.1 DISEÑO EXPERIMENTAL

Para la realización de este experimento se empleó un diseño factorial de 2^4 . Los cuatro factores manejados fueron los siguientes: concentración del agente nitrante, temperatura, agitación y tiempo de nitración, de la misma forma se especificaron 2 niveles, alto y bajo, generando así un total de 16 corridas experimentales que se ven reflejadas en la tabla 1 mostrada más adelante.

2.2.2 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE LAS VARIABLES OPERACIONALES

La nitración se debe llevar a cabo en un rango de temperatura entre 0°C y 40°C, es importante tomar en cuenta que no es recomendable superar los 50°C por la posibilidad que reacciones colaterales como la producción de nitrobenzeno y sus derivados sean importantes (Vogel, 1996). Por lo que 0 y 40°C se tomaron como los valores bajo y alto para la temperatura respectivamente.

Se verificó que en el proceso de precipitación de la lignina, la velocidad de agitación tiene una gran influencia, dado que las ligninas resultantes variaban su poder adsorptivo dependiendo de la velocidad con la cual se obtuvieron manteniendo las condiciones restantes constantes. Este fenómeno tiene que ver con desaglomeración, es decir, el incremento en la velocidad de agitación primero aumenta la velocidad de colisión de las partículas, incrementando así la aglomeración, sin embargo a velocidades demasiado altas el aglomerado se desintegra (Wang, 2006), por lo que dependiendo de como se conglomeren las moléculas de lignina variará la proporción de grupos funcionales en la superficie de la misma y con ello se determina también la adsorción de iones metálicos (Fernández, 2007). Por lo que los valores bajo y alto para esta variable fueron respectivamente 100 y 800 rpm.

Dado que se está usando Indulin AT (lignina comercial resultante de un proceso Kraft de obtención de papel), se supone que es una lignina con un alto grado de pureza según las especificaciones del fabricante, por lo que no tendrá componentes solubles en ácido. De modo que los rangos de operación para la concentración del ácido nítrico usado fue de 10% en peso (Vogel, 1996) y concentrado tal como es suministrado por el fabricante, quedando así establecidos el valor bajo y el valor alto para la concentración del agente nitrante.

Finalmente para definir los rangos de tiempo del proceso se llevaron a cabo experiencias de nitración utilizando temperaturas cercanas a 0°C, con una concentración del ácido nítrico de 10%, y una agitación con un valor de 800 rpm (Vogel, 1996), con los cuales se obtuvieron los datos para la construcción de la curva mostrada en la figura 2.

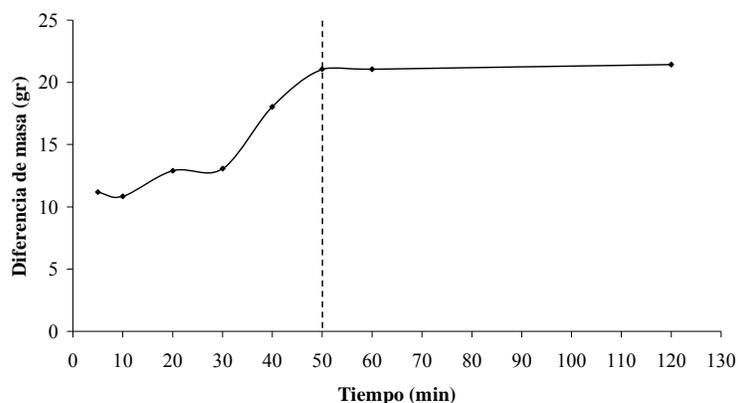


Figura 2: Variación del tiempo en función de la diferencia de masa para nitraciones

Como se observa en la figura 2, la diferencia de masa se hace prácticamente constante para los tiempos de 50 a 120 minutos con un valor de ganancia del 21%, lo que lleva a seleccionar un tiempo máximo de 50 minutos. Esto se debe a que 50 minutos representa el menor tiempo donde la ganancia se hace constante. Dicho aumento en la masa de cada una de las muestras puede deberse a un aumento del peso molecular de la lignina por la incorporación de nuevos grupos a la molécula de lignina, posiblemente de grupos del tipo nitro. Por lo que para el tiempo se tomó como valores bajo y alto respectivamente 5 y 50 min. En la tabla 1 se resumen las condiciones a las cuales fue tratada la lignina Indulin AT.

Tabla 1: Datos para la modificación de lignina con HNO₃

Experiencia	A	B	C	D	E	F	G	H
Concentración del HNO ₃ [g HNO ₃ /(g HNO ₃ +g H ₂ O)]x100	67	67	67	67	67	67	67	67
Temperatura (°C)	40	40	40	40	0	0	0	0
Tiempo (min)	50	50	5	5	50	50	5	5
Agitación (rpm)	800	100	800	100	800	100	800	100
Experiencia	I	J	K	L	M	N	O	P
Concentración del HNO ₃ [g HNO ₃ /(g HNO ₃ +g H ₂ O)]x100	10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura (°C)	40	40	40	40	0	0	0	0
Tiempo (min)	50	50	5	5	50	50	5	5
Agitación (rpm)	800	100	800	100	800	100	800	100

2.2.3 PROCESO DE ADSORCIÓN

Se prepararon por separado dos soluciones de 20 ppm de Ni (II) y V (V) a partir de sus respectivas soluciones patrón de concentración 1000 ppm. Cada solución sintética de 20 ppm se llevó a pH 4 antes de aforar. Luego, se pusieron en contacto 0,400g de cada una de las ligninas con 100ml de cada una de las soluciones sintéticas por separado. Las mezclas resultantes fueron sometidas a un proceso de agitación (300 rpm) por espacio de 2 horas, (Pérez et al., 2006c). Seguidamente, se procedió a filtrar cada mezcla al vacío usando como medio filtrante un filtro de vidrio poroso. Al filtrado se le midió la concentración de los iones metálicos por absorción atómica mediante el método Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP) por sus siglas en inglés.

2.2.4 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (IR)

El método de IR empleado fue el de Pastilla de KBr con un porcentaje de muestra de 5% por gramo de KBr, en un equipo marca TENSOR 27 de 8 ciclos, una resolución de 4 cm⁻¹ y un rango de trabajo: 4000-400 cm⁻¹

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis se dividió en dos partes: en la primera se buscaron las condiciones de modificación que permiten mejorar el adsorbente para remoción de Ni y V, así como la significancia estadística de cada una de las variables operacionales en la contribución para generar buenos adsorbentes de Ni y V. En la segunda, a partir de una caracterización de las ligninas modificadas obtenidas se realizó un análisis comparativo de los grupos funcionales presentes a fin de proponer la influencia de la presencia de cada uno de esos grupos en la lignina sobre la adsorción de los metales en estudio.

3.1 EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD ADSORTIVA DE LOS ADSORBENTES ESTUDIADOS

En esta sección se determinó la capacidad adsortiva de Ni y V de las ligninas modificadas por la incorporación de grupos nitro (NO₂). Los resultados obtenidos se resumen en las figuras 3 y 4.

En la figura 3 se puede observar la variación en la capacidad para adsorber el Ni de las ligninas sometidas al tratamiento de nitración comparadas con aquella sin modificar (Indulin AT) donde con las ligninas modificadas no se obtuvo un incremento de la capacidad adsortiva de Ni con respecto a la referencia. Esto se debe fundamentalmente a que la Indulin AT sin ningún tratamiento ya es un excelente adsorbente de Ni.

En la figura 4 se comparan la capacidad de adsorción de V de las ligninas modificadas con la de aquella sin modificar. Como puede observarse en la figura 4 se mejoró la adsorción de V en diferentes proporciones, obteniéndose mejores resultados para las ligninas modificadas A, B, C y D, donde se obtienen aumentos de la capacidad adsortiva del V de hasta 7 veces aproximadamente.

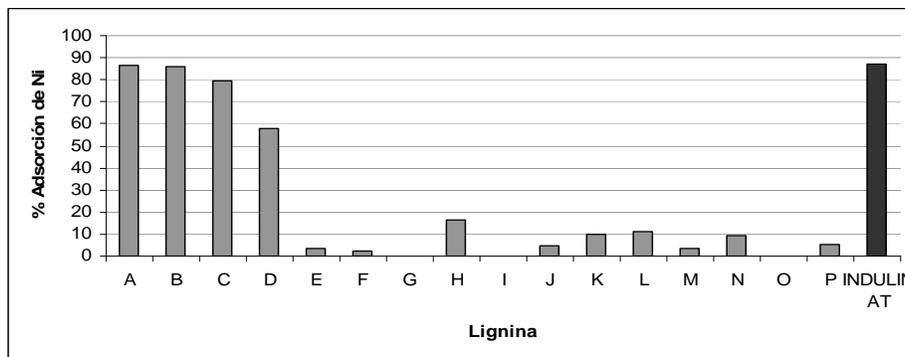


Figura 3: Adsorción de Ni de las ligninas

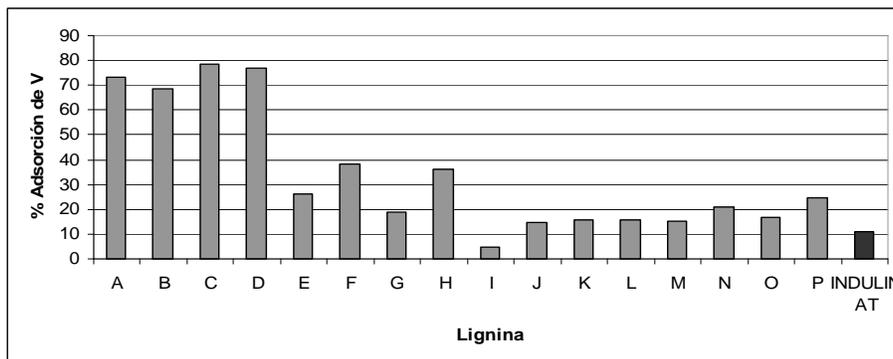


Figura 4: Adsorción de V en las ligninas

Con el fin de conocer cuáles de los cambios de las variables operacionales generan efectos que sean estadísticamente significativos, se realizó un estudio de la contribución de cada uno de ellos sobre el

mejoramiento de la capacidad adsorptiva, para ello se utilizaron diagramas de Pareto de los efectos para comparar la magnitud relativa y la significancia estadística tanto de los efectos principales como de la interacción de los mismos. En el diagrama se muestra el valor absoluto de los efectos no estandarizados en el cual se utiliza el método de Lenth (Lenth, 1989) para trazar la línea de referencia.

El método de Lenth (Lenth, 1989) asume que se tienen m contrastes o efectos estimados, y que todos ellos tienen la misma varianza. En un diseño experimental a dos niveles 2^k de N observaciones, por ejemplo, cada contraste o efecto tiene la forma de la ecuación 1, que es la diferencia de los promedios de las observaciones del efecto en su nivel alto y bajo. Por lo cual para N observaciones del experimento se tendrán $m = N-1$ contrastes.

$$C_i = \overline{y_{i+}} - \overline{y_{i-}} \quad (1)$$

Donde el error se definiría como

$$S_0 = 1,5 \times \text{mediana}_i |C_i| \quad (2)$$

El pseudo error estándar de los contrastes sería:

$$PSE = 1,5 \times \text{mediana}_{|C_i| < S_0} |C_i| \quad (3)$$

Donde PSE es un estimado de la varianza

La línea de referencia es el "margen de error" de Lenth (ME). Este "margen de error" (ME) es el producto del "Error Estándar Estimado de Lenth", por un valor crítico de una distribución T.

$$ME = t_{0,975;d} \times PSE \quad (4)$$

Donde $t_{0,975;d}$ es una cantidad de una distribución t en d. Donde se sugiere que $d=m/3$

Por lo que se grafican los efectos colocando los valores absolutos de los mismos en orden decreciente. La línea de referencia en la gráfica indica cuáles efectos son significativos. Para ello se utilizó el software de análisis estadístico Minitab 15, todas las pruebas de hipótesis se han realizado a un nivel de confianza del 95%.

Los diagramas de Pareto obtenidos para los datos evaluados en este trabajo se muestran en las figuras 5 y 6.

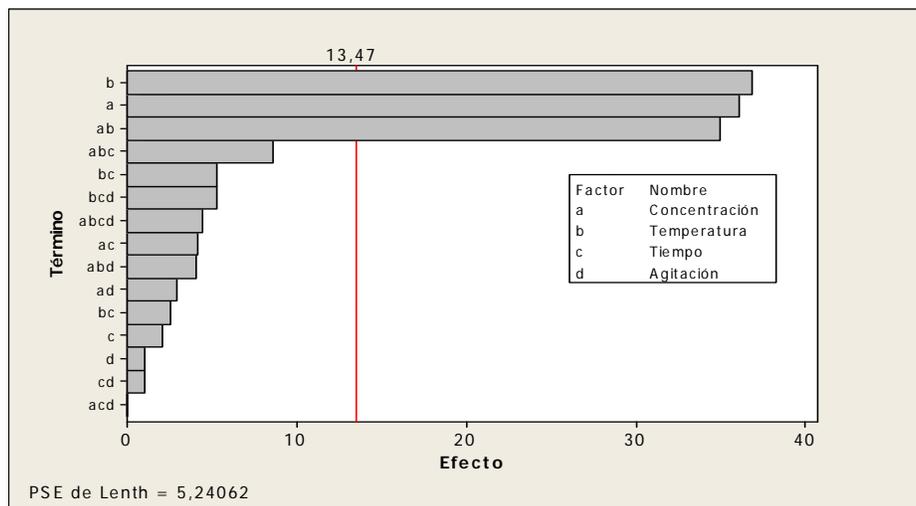


Figura 5: Diagrama de Pareto- Adsorción Ni

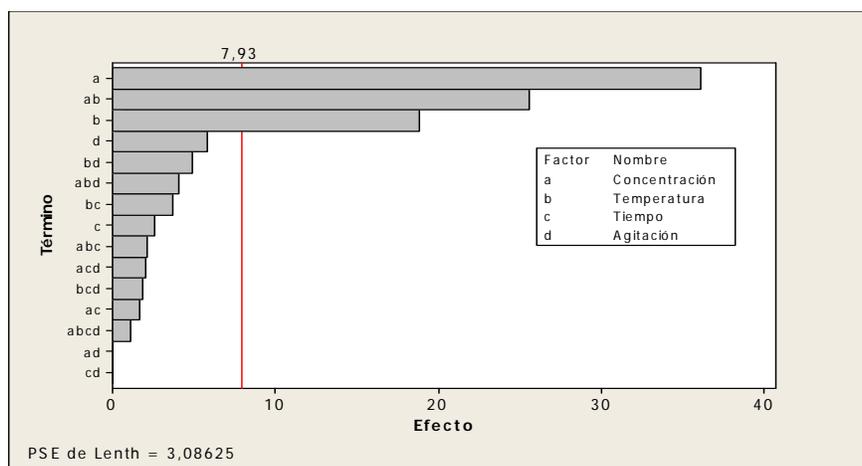


Figura 6: Diagrama de Pareto -Adsorción V

A partir de la figura 5 para la adsorción de Ni, sólo la concentración de HNO₃, la temperatura de nitración y la interacción entre ambos factores, tienen un efecto estadísticamente significativo en la mejora del poder adsorptivo hacia el Ni como consecuencia de la modificación que sufre la lignina por nitración. Del mismo modo, esto también se puede apreciar para la adsorción de V (Figura 6), donde los efectos o los parámetros de mayor importancia son exactamente los mismos que para el caso del Ni.

A partir de lo anterior, el tiempo de nitración y el nivel de agitación del proceso de nitración deberían ajustarse a su nivel inferior ya que la agitación simplemente actúa en la homogeneización de la reacción a fin de favorecer la obtención de una lignina modificada con una capacidad de adsorción óptima y la poca influencia del tiempo en el rango estudiado indica la gran rapidez con que se lleva a cabo el proceso de nitración de las ligninas. Las variables claves en la optimización del poder adsorbente de la lignina por medio de la nitración son la concentración del HNO₃ y la temperatura, esto se traduce en que, como el HNO₃ es el agente de nitración, a mayor cantidad del mismo en el medio puede implicar una mayor cantidad de grupos nitro ingresando a la molécula de lignina, y no solamente eso, sino que al requerir altas temperaturas también puede presentarse la degradación de la lignina por oxidación dado que el HNO₃ es un fuerte agente oxidante (Figura 1), originando de esta manera el aumento de grupos carboxílicos que pueden de igual modo favorecer la adsorción de los iones metálicos.

3.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS LIGNINAS POR ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO

Este estudio se realizó mediante una recopilación de las asignaciones a los picos o bandas de espectros de distintas ligninas estudiadas (Jahan et al., 2007). Se realizó el estudio a un grupo específico de ligninas, compuesto por la lignina sin modificar (Indulin AT) y tres ligninas modificadas por nitración con HNO₃, identificadas con las letras A, B e I, donde las dos primeras corresponden a las ligninas con mayor capacidad adsorptiva y la última con la menor adsorción de Ni y V, para un total de cuatro ligninas en este análisis (Figura 7). Las ligninas modificadas A, B e I fueron tratadas a la misma temperatura y tiempo de reacción, la única diferencia entre éstas es la concentración de agente nitrante (HNO₃) y la velocidad de agitación. A partir del análisis de la influencia de las variables operacionales se puede decir que la concentración del agente nitrante es el responsable de los cambios en la estructura que se indican a continuación:

En líneas generales los espectros albergan las bandas características de las ligninas, alrededor de los 3400 cm⁻¹ se presenta la banda correspondiente al grupo hidroxilos (OH). El siguiente rasgo característico son las bandas sobre 2930 cm⁻¹ correspondientes al alargamiento de los enlaces carbono hidrógeno para los grupos metil y metileno, además se pueden observar las bandas o picos típicos de anillos aromáticos como lo son las señales a 1600 y 1515cm⁻¹ de vibraciones del esqueleto aromático, y aquellas alrededor de 855 y 818 cm⁻¹ de vibración C-H del anillo aromático fuera del plano.

Entre las principales diferencias se pueden apreciar la aparición de las señales que identifican la incorporación del grupo nitro en las ligninas modificadas, es decir, aquella alrededor de 1543 cm⁻¹ correspondiente a las

elongaciones asimétricas N=O, a 1350 cm^{-1} de las elongaciones simétricas N=O, y alrededor de 1075 cm^{-1} aquella correspondiente a las elongaciones de enlace C-N (Maqsud et al., 2004). En la figura 7 se muestra que la distribución de las señales del grupo nitro varía entre las ligninas modificadas seleccionadas para este estudio presentándose en su mayor proporción las señales 1543 y 1350 cm^{-1} en las ligninas A y B que fueron tratadas a la mayor concentración de HNO_3 lo cual puede ser indicativo de una mayor nitración.

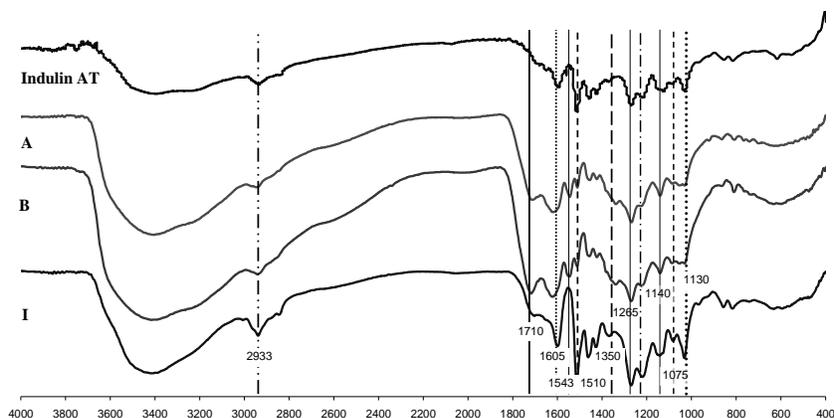


Figura 7: Espectros de IR de la lignina original (Indulin AT), muestra A, B e I

En la nitración se pueden obtener diferentes estructuras nitrogenadas que se pueden formar en la lignina, las cuales se ilustran en la figura 8.

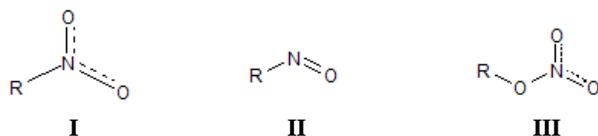


Figura 8: Posibles estructuras nitrogenadas que se pueden formar en la lignina (Meister, 2002)

De la figura 8, la estructura tipo I representa entre el 70 y 80 % del nitrógeno que ingresa en la molécula de lignina el tipo II es poco común y representa más del 2% del nitrógeno. Cuando la nitración se realiza con un exceso de ácido nítrico o se altera cualquiera de las condiciones a las que se lleva a cabo la nitración es común observar grupos nitro ésteres según se ilustra en la estructura tipo III (Meister, 2002).

La formación de la estructura tipo III podría explicar porque la señal alrededor de 1075 cm^{-1} es muy tenue o no se observa en el espectro de las ligninas A y B, las cuales como ya se sabe se obtuvieron utilizando la mayor concentración de ácido nítrico e igualmente a todas las condiciones operacionales en su valor alto.

Además puede apreciarse la aparición de la señal a 1710 cm^{-1} correspondiente a las elongaciones de grupos carbonilos (C=O) para las ligninas modificadas A, B e I, presentándose en una mayor proporción en las ligninas A y B lo cual es debido a la mayor concentración del HNO_3 en el tratamiento de estas ligninas, obsérvese que dicha señal no se presenta en el espectro del Indulin AT lo cual es indicativo de que además de la nitración ocurre una subsecuente oxidación de la ligninas, lo que puede corresponder o explicar la disminución de las señales a 2930 , 1460 y 1425 cm^{-1} correspondientes respectivamente a las elongaciones -CH saturado de grupos metilos y metileno; alargamiento C-H asimétrico en -CH₃ y -CH₂-; y vibraciones del esqueleto aromático combinados con deformaciones C-H en plano.

También en los espectros de IR puede observarse la disminución de la señal alrededor de 850 cm^{-1} correspondiente a las elongaciones C-H fuera del plano en la posiciones 2 y 6 de unidades siringilo, y en todas las posiciones de unidades p-hidroxifenilo que puede ser consecuencia de los dos efectos que se presentaron con el tratamiento de modificación de la ligninas, es decir, con la nitración y la consecuente oxidación.

De modo que las ligninas A y B obtuvieron la mejor adsorción tanto de Ni como de V, consiguiendo respectivamente 86,36 y 85,86% de Ni adsorbido, y 73,26 y 68,75% de V adsorbido, valores muy cercanos entre sí considerando que la única diferencia en la modificación de estas ligninas fue la velocidad de agitación. Por su parte la lignina I resultó con la peor adsorción para ambos metales, obteniendo 0,00 y 4,91% de Ni y V respectivamente. Los resultados de IR sugieren que el incremento del poder adsorptivo puede ser consecuencia además de la oxidación que sufre la lignina con el ácido nítrico originando grupos carboxílicos (COOH) cuyas señales también se observan en el IR, es decir, la señal a 1710 cm^{-1} de grupos carbonilos (C=O) y aquella banda que se extiende desde 2200 cm^{-1} hasta la banda de grupos OH, lo cual puede ser indicativo de los OH de ácidos carboxílicos que presentan estas características (Thielemans y Wool, 2005). De hecho la oxidación sufrida por la lignina durante la nitración ha sido confirmada (Khvan et al., 1995) debido a que el contenido de grupos carboxílicos se incrementa de 0,12 en la hidrólisis de lignina a 0,40 por unidad de fenilpropano en nitroligninas. Lo cual concuerda con las tendencias encontradas en la adsorción tanto para Ni como para V (González, 2008), acerca del incremento en los grupos carboxílicos en las ligninas, donde dependiendo del mecanismos de adsorción estos grupos funcionales tienen una marcada influencia, a lo cual en este caso se le debe sumar el efecto que pueden tener los grupos nitro o nitrato ésteres en la adsorción dado que estos grupos pueden ejercer funciones quelantes. Una ilustración del mecanismo propuesto se muestra en la figura 9 (Khvan et al., 1995).

La interacción entre las moléculas de nitrolignina y los iones metálicos es acompañada por cambios en el equilibrio ácido-base del sistema lo cual indica que la reacción entre la nitrolignina y los iones metálicos procede por un mecanismo electrostático con la liberación de protones (Khvan et al., 1995).

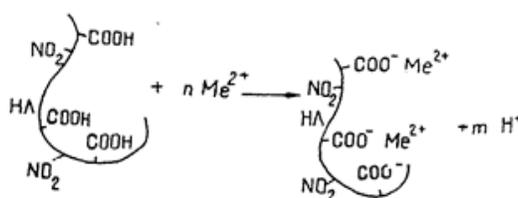


Figura 9: Mecanismo de adsorción de iones metálicos de nitroligninas (Khvan et al., 1995)

4. CONCLUSIONES

Las condiciones de nitración que dieron origen a una lignina modificada con la mejor capacidad adsorptiva de iones de Ni y V son: ácido nítrico concentrado a 40 °C y 800 rpm de agitación sin considerar tiempos de reacción mayores a 5 min, obteniéndose una lignina nitrada con un poder adsorbente de 86,36 y 73,26 % de Ni y V respectivamente. En base a los resultados del estudio estadístico se obtuvo que en la nitración de las ligninas la agitación del proceso es una de las variables operacionales que no generan cambios estadísticamente significativos en la adsorción de iones de Ni y V, por lo que se recomienda el uso de esta variable al menor valor posible que garantice el contacto adsorbente-adsorbato.

Fue corroborado que durante el proceso de modificación de la lignina por nitración también implica la consecuente oxidación de la misma, lo cual puede tener un efecto sinérgico que beneficia el proceso de adsorción para los metales en estudio tomando en cuenta el mecanismo que siguen es el propuesto. Por lo que fue observado que el tratamiento llevado a cabo en este estudio puede cambiar la capacidad adsorbente de ligninas y con ello cambiar la selectividad de las mismas.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores quisieran agradecer el financiamiento del Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (FONACIT) de Venezuela por medio del proyecto N° 2005000432. También quieren agradecer CESMA-USB por el diseño experimental que se llevó a cabo en este trabajo y a la UGA-USB por los análisis ICP realizados.

REFERENCIAS

- Fernández, J. (2007). "Evaluación de la calidad adsortiva para Ni y V de lignina kraft precipitada a diferentes condiciones". Trabajo de Grado de Ingeniería Química, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela.
- González, J. (2008). "Caracterización de ligninas nacionales precipitadas por diferentes vías". Trabajo de Grado de Licenciatura Química, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela.
- Khvan, A., Abduazimov, A. y Abduazimov, A. (1995) "Interaction of nitrolignin with metal ions". *Chemistry of Natural Compounds*. Vol. 31, No. 4, pp. 532-533.
- Lenth, R. (1989). "Quick and Easy Analysis of Unreplicated Factorials". *Technometrics*, Vol.31 No.4, pp.469-473.
- Maqsud, J., Jumaniyazov, Amanulla F., Khodjayev and Baltabay D. Dyusebekov. (2004) "Investigation of Complex Formation of the Modifications of Hydrolytic Lignin with Metal Ions". *Chemistry for Sustainable Development*. Vol. 12, pp. 53-59
- Meister, J. (2002). "Modification of Lignin". *Polymer Reviews*. New York. Vol. 42 No. 2, pp. 235-289.
- M. S. Jahan, D.A. Nasima, M. Khalidul, S.M. Iqbal. (2007). "Characterization of lignin isolated from some nonwood available in Bangladesh". *Bioresource Technology*. Vol. 98, pp. 465-468.
- Pérez, N., Rincón, G; Delgado, L. y González, N. (2006a). "Use of biopolymers for the removal of heavy metals produced by the oil industry - A feasibility study". *Adsorption*, Vol. 12, pp. 279-286.
- Pérez, N., Rincón, G., Delgado, L., Itriago, D. (2006b) "Use of Remainers of Industry of Paper Manufacture in the Extraction of Nickel from Petroleum Coke". *XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química COBEQ*. Río de Janeiro. Brasil
- Pérez, N., Rincón, G., Delgado, L., Guerrero, C., Peña, A. (2006c). "Equilibrium studies and isotherm parameters on Adsorption of Nickel onto Lignin". *VII Equifase Morelia*. México, pp. 122-129.
- Pérez, N., Sánchez, M., Rincón, G., Delgado, L. (2007) "Study of behavior of metal adsorption in acid solutions on lignin using a comparison of different adsorption isotherms". *Latin American Applied Research (L.A.A.R.)*. Vol. 37. No. 2, pp. 157-162.
- Rivas, G. (2007). "Obtención de Ligninas Alcalinas Modificadas por medio de Agentes Oxidantes". Trabajo de Grado de Ingeniería Química, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.
- Thielemans, W. y Wool, R. (2005). "Lignin Esters for Use in Unsaturated Thermosets: Lignin Modification and Solubility Modeling". *Biomacromolecules*. Vol. 6, pp. 1895-1905.
- Torres, G., Navarro, A., Languasco, J., Campos, K., Cuizano, N. (2007) "Estudio preliminar de la adsorción de cobre divalente mediante alga marina". *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales*, Vol. 3, pp. 13-20.
- Vogel, A. (1996). *Practical Organic Chemistry Including Qualitative Organic Analysis*, 5^o Ed, Prentice Hall, pp. 552 -569.
- Wang, X., Gillian, J., Kirwan, D. (2006). "Quasi-Emulsion Precipitation of Pharmaceuticals. Conditions for Formation and Crystal Nucleation and Growth Behavior". *Cristal Growth & design*. Vol.6 No.10, pp.2214-2224.

Authorization and Disclaimer

Authors authorize LACCEI to publish the paper in the conference proceedings. Neither LACCEI nor the editors are responsible either for the content or for the implications of what is expressed in the paper.