

Remoción de plomo (II) usando lignina obtenida a partir del procesamiento delseudotallo de plátano

Lead (II) removal using lignin obtained from pseudostem banana treatment

José Herney Ramírez Franco y Maryeni Karina Enríquez Enríquez*

Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá, Colombia. *Autor para correspondencia: mkenriqueze@unal.edu.co

Rec.: 15.05.2014 Acep.:03.12.2014

Resumen

Se evaluó la adsorción de iones plomo (Pb^{2+}) sobre lignina recuperada del licor residual generado en el proceso de producción de papel a partir de pseudotallos (vástago) de plátano. La eficiencia de recuperación encontrada fue de aproximadamente 82%. La lignina fue caracterizada mediante espectroscopia de infrarrojo con el objeto de identificar sitios activos adecuados para el proceso de adsorción de metales pesados. Sus características de superficie se determinaron mediante isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno (N_2). La lignina recuperada después de su uso en adsorción mostró un área superficial de $840\text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen total de poros de $0.30\text{ cm}^3/\text{g}$. Para evaluar la capacidad de adsorción de la lignina respecto de la concentración inicial de los iones, se prepararon soluciones de Pb^{2+} 0.6, 0.8 y 1.0 mM. Finalmente, se determinó la concentración final de Pb^{2+} por medio de espectroscopia de absorción atómica, encontrando remociones de 55%.

Palabras claves: Adsorción, plomo, licor residual, lignina, pseudotallo de plátano.

Abstract

The adsorption of lead ions (Pb^{2+}) on lignin was investigated. Lignin of black liquor generated in the paper production process from banana stem recovered, obtaining an efficiency of 82% regarding to recovery process. Lignin was characterized by infrared spectroscopy to identify suitable active sites for the adsorption of heavy metals. Surface characteristics were determined by adsorption-desorption isotherms of nitrogen (N_2). Recovered lignin showed a surface area of $840\text{ m}^2/\text{g}$ and a total pore volume of $0.30\text{ cm}^3/\text{g}$. After that, solutions of Pb^{2+} at 0.6, 0.8 and 1.0 mM were prepared to evaluate the adsorption capacity of lignin with respect to initial concentration of the ions. The final concentration of Pb^{2+} was determined by Atomic Absorption Spectroscopy (AA) achieving removal efficiencies of 55%.

Key words: Adsorption, residual liquor, lignin, pseudostem.

Introducción

En los últimos años se ha incrementado el control de la contaminación causada por presencia de metales pesados en el agua. En particular es de gran importancia la remoción de iones metálicos como Pb(II), Hg(II) y Cd(II) los cuales presentan efectos nocivos para la salud humana cuando su concentración se encuentra por encima de los límites establecidos por entes reguladores (Basso *et al.*, 2000). Uno de los metales más nocivos es el plomo que resulta de las industrias de transformación dedicadas al procesamiento de baterías, fabricación de tetraetilo de plomo, petroquímicas, refinerías, industrias de cerámica y vidrio, galvanoplastia, entre otras (Goel *et al.*, 2005).

Las principales técnicas utilizadas para eliminar los metales pesados en el agua incluyen la precipitación química, la filtración de membrana, el intercambio iónico y la adsorción sobre carbón activado (Gabaldón *et al.*, 1996). No obstante, estos métodos tienen limitaciones tales como altos costos de operación, en el caso de la adsorción con carbón activado, y dificultades para cumplir con los requisitos de regulación, en el caso de la precipitación química. Según la Organización Mundial de la Salud (OMS) para la potabilización de agua se ha establecido un valor de referencia para la concentración de plomo de 0.010 mg/l (FAO, 2004). Por las razones anteriores en la actualidad se busca el desarrollo de materiales adsorbentes que permitan retirar contaminantes metálicos de manera eficiente y a un bajo costo. Entre estos materiales se encuentran residuos agroindustriales (Basso *et al.*, 2002), cenizas volantes, corteza de pino y lignina. Según Mazzeo *et al.* (2010) el 79% del seudotallo de plátano permanece en campo, el 6% es depositado como residuo y sólo 15% se usa para alimentación animal o abono. Este residuo es fuente de lignocelulosa por lo que puede ser usado como materia prima para la producción de papel; además, contiene aproximadamente 60% de celulosa, 16% de lignina, y 23% de hemicelulosa y minerales.

La lignina es igualmente el principal componente del licor residual generado en la industria papelera. Según Guo *et al.* (2007) en esta actividad industrial anualmente se producen 500,000 t de este subproducto y sólo 2% tiene algún uso, mientras que el restante 98% se solubiliza y forma parte de la carga contaminante. No obstante esta alta carga contaminante es recuperable, debido a que la solubilidad de la lignina en medio alcalino e insolubilidad en medio ácido, permite su recuperación por medio de procesos físicos como filtración o centrifugación.

Por otra parte, la lignina presenta propiedades químicas como dispersante, adsorbente, aglomerante, emulsionante y estabilizador de emulsio-

nes (Gilarranz, 1998), propiedades no han sido ampliamente desarrolladas. Los principales grupos funcionales en la lignina incluyen hidroxilos fenólicos, hidroxilos alifáticos, metoxilos, carbonilos, carboxilos y sulfonatos (Mansouri, 2006) y su estructura puede variar según el material vegetal de origen, por tanto es necesario identificar los grupos carboxilos y fenólicos en la molécula de lignina. El estudio de Guo *et al.* (2007) demostró que debido a la presencia de estos sitios activos, la molécula de lignina tiene mayor afinidad con iones metálicos, por lo que puede ser utilizada en la adsorción de metales pesados como Pb(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II), y Ni(II) en el tratamiento de aguas residuales. Este trabajo tuvo como objetivo evaluar la utilidad del seudotallo de plátano, un residuo agroindustrial, en la adsorción de plomo.

Materiales y métodos

Obtención de celulosa y licor residual con lignina. Seudotallos de plátano con contenidos de humedad del 71.1% fueron sometidos a un tratamiento inicial para eliminar la corteza y reducir su tamaño. La reducción se hizo mediante cortes transversales de 0.5 mm y el material resultante fue posteriormente licuado. A continuación se realizó el proceso de deslignificación por medio de tratamiento alcalino con una solución de hidróxido de sodio (NaOH) 30% p/v a temperatura menor que 60 °C durante 30 min. La extracción se hizo a temperatura ambiente durante 3 h. Finalmente se realizó una filtración para separar el material sólido (celulosa), que se utilizó en la fabricación de papel, y el líquido o licor residual con pH 13 donde se encuentran la lignina y los demás componentes del seudotallo.

Para esta recuperación de lignina se evaluaron tratamiento con ácido sulfúrico (H₂SO₄) y ácido clorhídrico (HCl) (Abarca y Blanco, 2003).

Ensayo de adsorción. Se prepararon soluciones de plomo en concentraciones de 0.6, 0.8 y 1.0 mM a partir de nitrato de plomo (Pb(NO₃)), de acuerdo con las recomendaciones de Guo *et al.* (2007), con el fin de obtener puntos de comparación entre los resultados obtenidos vs. resultados de otros estudios sobre el tema.

Caracterización de lignina. La lignina recuperada fue caracterizada mediante espectroscopia infrarroja (NIR) y análisis estructural. El objetivo de la caracterización por NIR fue identificar sitios activos en la lignina obtenida experimentalmente (Figura 1). El espectro NIR de lignina presenta una banda muy ancha, entre 3500 – 3100/cm, asignada a la tensión O-H debido a la formación de puentes de hidrógeno (Bykov, 2008). Además, para asegurar la presencia del grupo carbonilo, se identifican tensiones asociadas con la presencia de enlaces C=O (1730 – 1700/cm), C-O

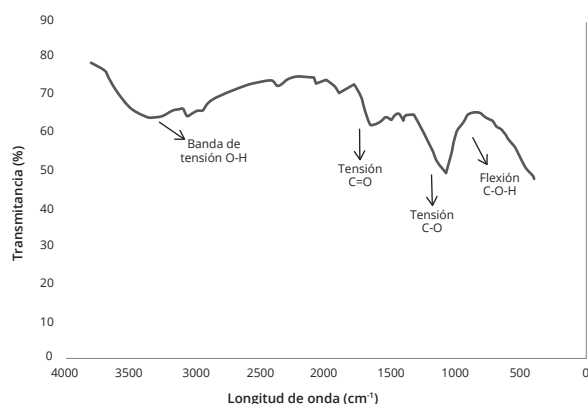


Figura 1. Identificación de sitios activos de lignina recuperada de licor residual.

(1320 – 1200/cm) y una flexión en C-O-H que forma una banda en forma de campana a 900/cm (Fernández, 2013).

El análisis estructural se realizó a partir de isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a 77.3 K. El área superficial se obtuvo mediante el modelo propuesto por S. Brunauer, P. Emmett y E. Teller (BET) (Castellar, 2012) y de la misma forma se obtuvo el volumen total de poro. Las isoterma se tomaron con 45 puntos, pero sólo se tuvieron en cuenta las mediciones correspondientes a presiones relativas dentro del rango de aplicabilidad del método BET (0.05 - 0.30) (Castellar, 2012). En este caso no se realizó el ensayo con valores menores que 0.05 por la existencia de heterogeneidades superficiales, ni por encima de 0.30 debido al fenómeno de condensación (Martín, 1990). La cantidad de nitrógeno adsorbido se mide por cambios de presión de la fase que se adsorbe hasta la obtener una monocapa, a partir de la cual, y teniendo en cuenta el área ocupada por cada molécula, se calcula el área superficial (Rodríguez, 2011).

Ensayos de adsorción. Como material adsorbente se usó la lignina resultante. Inicialmente se hidrató 1 g de lignina en 400 ml de solución 0.01M de nitrato de sodio (NaNO_3) y se agitó durante 2 h. A continuación se agregó $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ en concentraciones de 0.6, 0.8 y 1.0 mM, según el tipo de análisis, que permaneció en contacto con la solución durante 30 min a temperatura ambiente. Para retirar la lignina junto con el ión Pb^{2+} , se procedió a filtrar las soluciones (Guo *et al.*, 2007). La concentración final de los iones en la solución se determinó mediante espectroscopia de absorción atómica. Aunque generalmente se hace un gráfico de absorbancia en función de la concentración para los patrones utilizados (concentración conocida); en este caso se trabajó con sustancias patrón de concentraciones 0.5, 1.0 y 1.5 mg/lit. Antes de la lectura, se determinó si la muestra inicial (lignina hidratada con NaNO_3) presentaba contenidos de ión plomo (Pb^{+2}), para ello se realizó un tratamiento blanco como testigo

para determinar la absorbancia. El valor calculado fue cero. Finalmente se realizó la lectura de las muestras en las que se agregaron individualmente soluciones de Pb^{+2} de concentraciones iniciales 0.6, 0.8 y 1.0 mM.

La efectividad del método utilizado se determinó mediante el cálculo de la capacidad de adsorción de lignina (q), definida en términos de la concentración inicial (C_0), concentración final de la solución o concentración de equilibrio (C_f), el volumen de la muestra (V) y la cantidad de material adsorbente (G) (ecuación 1) (Suteu *et al.*, 2010).

$$q = \frac{(C_0 - C_f)V}{G} \quad (1)$$

Resultados y discusión

Extracción y caracterización de lignina. En la tabla 1 se observa que el tratamiento más efectivo para la recuperación de lignina fue el de ácido sulfúrico, el cual permite recuperar mayor cantidad (82%) de este compuesto debido a la precipitación de los productos degradados de los polisacáridos; por el contrario, cuando se utiliza ácido clorhídrico se genera mayor cantidad de impurezas.

Tabla 1. Lignina recuperada por medio de HCl y H_2SO_4 .

Ensayo	Método	Volumen licor (ml)	Lignina recuperada (%)
1	Tratamiento HCl	70	61.4
2	Tratamiento H_2SO_4	70	82.13

Los datos mostraron los mejores resultados con el uso del ácido sulfúrico, por tanto se adicionaron 3 ml de éste para reducir el pH del medio y precipitar la lignina, la cual fue recuperada en estado sólido por filtración a vacío (0.7 bar), lavado con agua destilada y secado a 60 °C.

El área superficial de lignina se calculó por el método BET (Castellar, 2012) utilizando la ecuación 2 que correlaciona la presión reducida (P_r), la cantidad adsorbida (n^s), la cantidad necesaria para formar la monocapa (n_m) y una constante (C) que relaciona el calor medio de adsorción en la primera capa con el calor de licuefacción del adsorbato (Martín, 1990).

$$\frac{P_r}{n^s(1 - P_r)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m} P_r \quad (2)$$

Los parámetros C y n_m se calcularon mediante análisis de la regresión lineal de la curva presentada en la Figura 2. El área superficial según BET se evaluó con la ecuación 3, donde se relaciona el

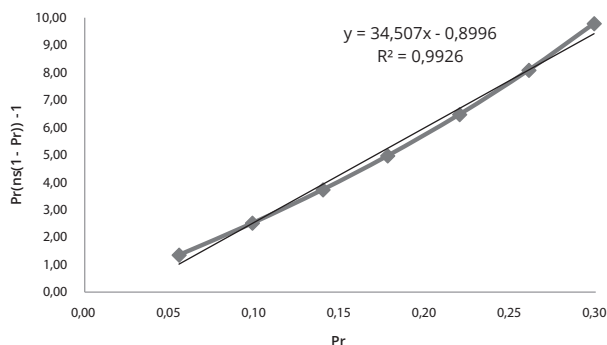


Figura 2. Isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K.

parámetro n_m , el número de Avogadro (L) y que representa el área transversal ocupada por una molécula de nitrógeno.

$$a_{BET} = Ln_m a_m \quad (3)$$

En la Figura 3 y en la Tabla 4 aparecen los volúmenes de nitrógeno adsorbido (V_{ads}) en función de la presión relativa, según la clasificación de isothermas experimentales más comunes.

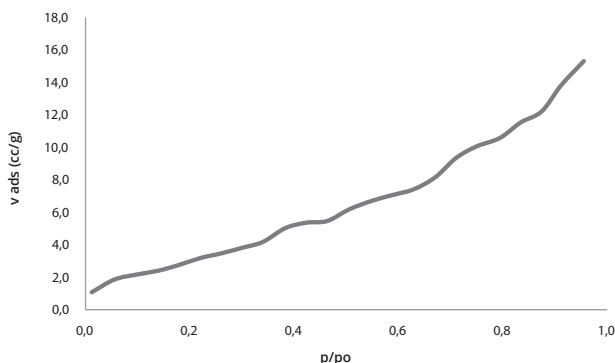


Figura 3. Isoterma de adsorción de nitrógeno sobre muestra de lignina recuperada de licor residual.

La isoterma obtenida en la Figura 3 se asemeja a isothermas tipo II y III, lo que muestra que se presenta adsorción en multicapas en sólidos no porosos o con múltiples microporos que favorece el proceso de adsorción (UNAM, 2012).

Tabla 4. Resultados de caracterización mediante isothermas de adsorción de nitrógeno.

Parámetro	Valor
C	1.298
n_m	0.0086
a_m (nm ²)	0.162
a_{BET} (m ² /g)	839.04
V_T (cm ³ /g)	0.30

El volumen total de poro se calculó mediante la ecuación 4 que relaciona la masa molar de nitrógeno (M), y la densidad del nitrógeno líquido a 77 K.

$$V = \frac{Mn_m}{\rho} \quad (4)$$

En la Tabla 2 aparece un resumen de los resultados del análisis de estructural.

Tabla 2. Datos experimentales para extracción de lignina mediante hidrólisis alcalina y recuperación con H₂SO₄.

Ensayo No.	Materia prima húmeda (g)	Lignina extraída (%)
1	226.1	82.13
2	237.4	64.53
3	268.4	80.04
4	119.1	79.21
5	246.3	83.05

Adsorción de plomo con lignina. Para el ensayo de adsorción se definieron las concentraciones iniciales de plomo según la información de pruebas experimentales (Guo *et al.*, 2007). De acuerdo con los datos en la Tabla 3, al comparar la capacidad de adsorción respecto a la concentración inicial del ión Pb⁺², se encontró que a mayor concentración en la solución inicial la capacidad de adsorción disminuye, ya que en estos casos la solución puede saturar el material adsorbente.

Tabla 3. Eficiencias de remoción de Pb²⁺ usando lignina como agente adsorbente.

C_{ini} (mM)	C_{fin} (mM)	m_{in} (g)	m_{fin} (g)	q (mg /g lignina)	Eficiencia de remoción (%)
0.632	0.2828	0.02619	0.01170	23.27	55.25
0.811	0.5931	0.03361	0.02458	14.58	26.87
1.027	0.9264	0.04128	0.03724	6.70	9.80

Datos promedio de dos experimentos por cada concentración.

La eficiencia de remoción fue moderadamente alta (55%). Se debe mencionar que otros adsorbentes, como el carbón activado, presentan eficiencias de remoción superiores, pero los procesos de obtención son más complejos y más costosos por estar asociados con el proceso de pirólisis requerido para la obtención de carbón. Además se requieren temperaturas superiores a 500 °C lo que implica altos gastos energéticos, la activación de los carbones requieren el uso de compuestos químicos, comúnmente ácidos, cuyo valor también debe ser agregado al proceso. Por el contrario, la lignina tratada con el proceso usado en la presente investigación resulta del uso de residuos agroindustriales (seudotallo de plátano) de bajo costo y altamente disponible en la agroindustria.

Conclusiones

La lignina obtenida a partir de licor residual generado en la producción de papel con seudotallo de plátano, contiene un material adecuado para adsorción de metales ya que, además de un área específica de 840 m²/g, se encuentran sitios activos en su estructura.

Se establecieron métodos eficientes para la extracción y la recuperación de lignina. El tratamiento con ácido sulfúrico alcanzó una eficiencia aproximada de 82%.

Las pruebas de adsorción muestran una alta afinidad de la lignina por el plomo, con una remoción máxima de 23.27 mg/g de lignina (55 %).

Referencias

- Abarca, R. y Blanco, M. Obtención y caracterización de lignina y de vainillina (3-Metoxi-4-hidroxibenzaldehído) a partir de *Tectona grandis* L. F. Universidad de Costa Rica. <http://www.una.ac.cr/index.php/informacion-para/2012-10-26-21-37-57dsadsa> 2003. 15-01-2014.
- Basso, M. C.; Cerrella, E. G.; y Cukierma A. L. 2002. Lignocellulosic materials as potential biosorbents of trace toxic metals from wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.* 151:3580 - 3585.
- Basso, M. C.; Cerrella, E. G.; y Cukierma A. L. Remociones de cadmio (II) de soluciones acuosas mediante carbón activado preparado a partir de caña. Universidad de Buenos Aires, Argentina. Recuperado de: <http://www.cricyt.edu.ar/asades/modulos/averma/trabajos/2000/2000-t009-a001.pdf> 2000. 15-01-2014.
- Bykov, I. 2008. Characterization of natural and technical lignins using FTIR spectroscopy. Tesis MSC. Suecia. Luleå University of Technology 43 p.
- Castellar, G. 2012. Remoción de Pb(II) en disolución acuosa sobre carbón activado: Experimentos en columna. Tesis MSc. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.
- FAO. Comisión del codex alimentarius. Comité del codex sobre aditivos alimentarios y contaminantes de los alimentos: <ftp://ftp.fao.org/docrep/fao/meeting/008/j2262s.pdf> 2004. 04-12-2014
- Fernández, G. Espectro IR: Ácidos Carboxílicos. (Recuperado de: <http://www.quimicaorganica.org/espectroscopia-infrarroja/786-espectro-infrarrojo-de-acidos-carboxilicos> 2013. 05-11-2013.
- Gabaldón, C.; Marzal, P.; Ferrer, J.; y Seco, A. 1996. Single and competitive adsorption of Cd and Zn onto a granular activated carbon. *Water Res.* 30:3050 - 3060.
- Gilarranz, M. R. 1998. Acid preparation and purification of wheat straw lignin. *Sep. Sci. Techn.* 3(9):1359 - 1377.
- Goel, J.; Kadirvelu, K.; Rajagopal, C.; y Garg V.K 2005. Removal of lead (II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies. *J. Haz. Mat.* 125:211 - 220.
- Guo, X.; Shan, X.-Q.; y Zhang, S. 2007. Adsorption of metal ions on lignin. *J. Haz. Mat.* 151:134 - 142.
- Mansouri, N. E. 2006. Despolimerización de lignina para su aprovechamiento en adhesivos para producir tableros de partículas. Tesis doctoral. Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, Cataluña
- Martín, J. 1990. Adsorción física de gases y vapores por carbones. Universidad de Alicante, España; p 35
- Mazzeo, M.; León, L.; Mejía, L.; Guerrero, L.; y Botero, J. 2010. Aprovechamiento industrial de residuos de cosecha y poscosecha del plátano en el departamento de Caldas. *Educación en Ingeniería* 9:128 - 139.
- Ortiz, A. L. 2009. Tratamiento por acidificación controlada del licor negro derivado de bagazo de caña para la recuperación de lignina y reducción de la demanda química de oxígeno. Tesis MSc. Universidad Tecnológica de Pereira, Risaralda.
- Rodríguez, J. Modificación y Caracterización calorimétrica de carbón activado granular, para la remoción de Cd (II) y Ni (II) en adsorción simple y competitiva <http://www.bdigital.unal.edu.co/6446/1/197550.2012.pdf> 2011. 10-04-2014.
- Suhas, E.; Carrott, P.; y Ribeiro Carrott, M. 2007. Lignin -from natural adsorbent to activated carbon: A review. *Biores. Techn.* 98:2301 - 2312.
- Suteu, D.; Malutan, T.; y Bilba, D. 2010. Removal of reactive dye brilliant red HE-3B from aqueous solution by industrial lignin: Equilibrium and kinetics modelin. *Desalination* 225:84 - 90.
- UNAM (Universidad Nacional Autónoma de México). Departamento de Programas Audiovisuales - Facultad de Química. de Fenómenos de transporte: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Unidad3Adsorcion_19664.pdf 2012. 15-01-2014.