

Obtención y Evaluación de Ligninas Procedentes de Licores Negros Nacionales como Adsorbentes

Narciso Pérez Santodomingo

Universidad Simón Bolívar, Baruta, Miranda, Venezuela, naperez@usb.ve

Rafael Suárez Penagos

Universidad Simón Bolívar, Baruta, Miranda, Venezuela, rapapaus@yahoo.com

Luisa Delgado Madera

Universidad Simón Bolívar, Baruta, Miranda, Venezuela, ldelgado@usb.ve

RESUMEN

El desarrollo de adsorbentes de bajo costo y la necesidad de disminuir el contenido de níquel y vanadio en el coque de petróleo justifican el presente estudio, en el cual se plantea la evaluación del potencial adsorbente de ligninas extraídas de licores negros para la remoción de níquel y vanadio de corrientes líquidas. Se caracterizaron y evaluaron ligninas precipitadas con ácido clorhídrico y con ácido sulfúrico. La caracterización de las ligninas se efectuó empleando métodos de espectroscopía de Infrarrojo y Ultravioleta. A los fines de un análisis comparativo se evaluó también la lignina comercial Indulin AT. Los resultados obtenidos sugieren en primer término diferencias estructurales entre las ligninas derivadas del licor negro nacional relacionadas con el tipo de ácido empleado para su precipitación. En segundo término, los análisis de espectroscopía infrarroja en particular, parecen señalar un mecanismo de intercambio iónico para la remoción del níquel, no fue posible hacer una propuesta similar para el caso del vanadio. Por último, se construyeron las isotermas de Langmuir para los dos sistemas estudiados observándose que el modelo se ajusta eficientemente para ambos casos, mostrando una mayor afinidad de la lignina para adsorber el níquel.

Palabras claves: Adsorción, lignina, níquel, vanadio.

ABSTRACT

The development of low cost adsorbents and the necessity of minimizing the content of nickel and vanadium in the petroleum coke justify the present study, in which the evaluation of the adsorbent potential of extracted lignins from black liquors for the removal of nickel and vanadium from liquid currents was considered. Lignins precipitated with HCl and H₂SO₄ were characterized and evaluated. The characterization of the lignins took place using methods of Ultraviolet and Infrared spectroscopy. To the aims of a comparative analysis the commercial lignin Indulin AT was also evaluated. The obtained results suggest in first term that exist structural differences between the lignins derived from national black liquor which are related to the type of acid used for their precipitation. In second term, the analyzes of infrared spectroscopy in particular, seem to indicate to a mechanism of ion exchange for the removal of nickel, was not possible to make a similar proposal for the case of vanadium. Finally, the isotherms of Langmuir for both systems studied were constructed, being observed that the model adjusts efficiently for both cases, showing a greater affinity of the lignin to adsorb nickel.

Keywords: Adsorption, lignin, nickel, vanadium.

1. INTRODUCCIÓN

La tendencia actual es el desarrollo de nuevas tecnologías con el menor impacto posible sobre el medio ambiente. Esto hace que cada vez sean mas los procesos destinados a incrementar el valor agregado de los subproductos, ya que darle un uso adecuado a estos es una forma efectiva, práctica y viable para reducir el impacto ambiental de las industrias donde se generan.

El proceso de coquización es un método empleado para recuperar derivados de interés partiendo de crudos pesados. El coque venezolano que se deriva de estos procesos posee un alto contenido de níquel y vanadio que debe ser removido para aumentar su valor comercial.

Por su parte la industria de producción de papel ha estado subutilizando una gran cantidad de un biopolímero conocido como lignina, contenido en un residuo denominado licor negro, el cual es un subproducto del proceso. La lignina tiene diversas aplicaciones en el campo industrial. Entre estas aplicaciones está su uso como adsorbente de metales pesados, ya que ha demostrado tener una gran afinidad para adsorberlos del seno de una solución acuosa (González et al., 2006).

En este sentido el grupo TECall de la Universidad Simón Bolívar ha venido trabajando desde el año 1992 en el desarrollo de un proceso para remover vía microondas el níquel y el vanadio, tanto del crudo como del coque. Complementariamente, desde el año 2006, se ha venido estudiando la remoción de los metales extraídos del coque empleando residuos lignocelulósicos. Los resultados obtenidos hasta el momento son promisorios.

En esta misma línea de investigación se propuso que la lignina empleada proviniese de papeleras nacionales, de esta forma el costo de la materia prima sería marginal al procesar licor negro nacional para obtener el adsorbente. De esta forma surgió la necesidad de estudiar el potencial de ligninas precipitadas por acidificación a partir de licores negros nacionales a nivel de laboratorio. Se ha comprobado que las ligninas dependiendo de su fuente, presentarán características estructurales diferentes. Debido en gran parte a que está conformada mayoritariamente por 3 grupos de monómeros, los cuales se pueden arreglar de formas muy diversas resultando en la imposibilidad de hallar dos macromoléculas iguales de lignina. Así el biopolímero obtenido a partir de un tipo de madera diferirá notablemente de otro que se obtenga partiendo de una madera diferente, por ello es necesario no sólo evaluar su potencial sino además realizar una caracterización estructural. El objetivo principal del trabajo fue determinar cuantitativamente la adsorción de metales, específicamente níquel y vanadio, sobre ligninas obtenidas a partir de licores negros provenientes de industrias papeleras en Venezuela.

2. METODOLOGÍA

2.1 OBTENCIÓN DE LOS ADSORBENTES UTILIZADOS

Los adsorbentes utilizados fueron obtenidos a partir de licor negro proveniente del aserradero Smurfit Kappa Cartón de Venezuela C. A. en San Felipe, Estado Cojedes. Dicha empresa se encarga de producir papel y cajas de cartón, para ello utiliza el método Kraft partiendo de madera obtenida de *Pinus Caribaea*.

De estudios previos (Hernández, 2007) se seleccionaron 2 ligninas obtenidas a partir de condiciones de precipitación diferentes. El adsorbente utilizado para adsorber vanadio, que en adelante será denominado lignina 1 (LIG1), se obtuvo mediante la precipitación de la lignina contenida en el licor negro, empleando una solución de ácido sulfúrico 0,1N. El pH inicial de la solución de licor negro era de 11,20 mientras que el pH final de esta solución luego del tratamiento con el ácido, fue 2,00. Por otro lado, el adsorbente utilizado para remover níquel de la solución, en adelante será denominado lignina 2 (LIG2) fue obtenido a partir del mismo licor negro pero empleando ácido clorhídrico 1N como agente precipitante. El pH final de esta mezcla fue 5. En todos los casos las mediciones se llevaron a cabo con un medidor de pH marca Denver Instruments, modelo UB 10.

Una vez obtenida la mezcla respectiva de licor negro con lignina precipitada, se separaba por filtración, sobre un embudo Büchner con papel de filtro Whatman #4. La pasta obtenida fue secada utilizando una lámpara a una temperatura aproximada de 100 °C. Una vez seca se procedió a triturar con un mortero el sólido obtenido, pasando nuevamente a secar el material durante algunos minutos sobre la lámpara.

2.2 OBTENCIÓN DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

El sistema seleccionado para evaluar este fenómeno fue por cargas. Se utilizaron titrisoles estandarizados a 1000 ppm tanto de níquel como para vanadio empleando distintas concentraciones durante la adsorción dependiendo del diseño experimental. La detección final del metal en solución fue detectada por medio de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP por sus siglas en inglés) con un equipo marca GBC, modelo XL Integral.

Se establecieron las mejores condiciones de adsorción según lo expresado por un trabajo anterior (Suárez, 2008), las cuales fueron: pH= 4, cantidad de lignina= 0,5g y temperatura= 25 °C y variando la concentración inicial de las soluciones entre 5 y 50 ppm fue posible la construcción de las isotermas.

2.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES ADSORBENTES

2.3.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

El estudio fue llevado a cabo mediante la técnica de la pastilla de Bromuro de Potasio (KBr). Para ello se tomaron 100 mg. de KBr. Cada procedimiento fue repetido dos veces. El análisis fue realizado para la LIG1 y la LIG2, antes y después de ser empleadas como adsorbentes y el patrón usado Indulin AT para un total de cinco (5) muestras. El estudio se llevó a cabo en un espectrómetro marca Broker, modelo Tensor 27.

2.3.2 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA

Se realizó una curva de calibración con Indulin AT. Para ello se disolvió 0,01 grs. de lignina en una solución 9:1 de agua-etanol respectivamente. El equipo utilizado fue un espectrómetro modelo 50Conc de la Varian Carey.

3. RESULTADOS

3.1 OBTENCIÓN DE LOS ADSORBENTES UTILIZADOS

Las ligninas fueron precipitadas a partir de una solución de licor negro según las condiciones presentadas en la tabla 1 y el procedimiento expuesto por Hernández en el 2007. En esta misma tabla se muestra el rendimiento (partiendo de una relación masa-volumen) del adsorbente extraído en cada caso. En ambos casos el volumen inicial de licor negro tratado fue de 200 ml. No obstante, es importante señalar que el volumen final de la solución de licor negro acidificada no es igual en los dos casos estudiados. Por un lado se obtuvo un volumen final de 700 ml. aproximadamente para LIG1, mientras que para LIG2 fue de 500 ml. aproximadamente. Esta disparidad en los volúmenes se debe a la diferencia en las concentraciones de cada ácido y a su diferencia química (ya que uno es monoprótico y el otro es diprótico) (Skoog et al., 2001).

Tabla 1: Porcentajes en masa-volumen de lignina obtenida.

Ácido	Conc. (N)	pH final	Vol. Inicial (ml.)	Masa obtenida (g.)	Porcentaje (%)
H ₂ SO ₄	0,1	2,00	200	22,0	11,00
HCl	1	5,00	200	17,3	8,65

3.2 OBTENCIÓN DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Obtenidos los adsorbentes, se procedió a realizar nuevos experimentos para construir las isotermas. La figura 1 muestra las dos isotermas obtenidas.

Los puntos obtenidos describen las tres zonas que Kumar (Vasanth and Sivanesan, 2006) sugiere. En una primera aproximación, ambas isotermas presentan una forma tipo clásica aunque la isoterma para el níquel muestra una mayor pendiente. Esto es indicativo de que ambos procesos de adsorción son diferentes. Para estimar los parámetros del equilibrio presentes para los dos sistemas en estudio se empleó el modelo de Langmuir (Pérez et al., 2006), los cuales se representan en la figura 2.

Partiendo de la pendiente y el intercepto del modelo de Langmuir, fue posible calcular los valores característicos K_L y q_m , donde el primero es la constante de equilibrio del sistema definido como el cociente de la constante de adsorción y la constante de desorción (K_{ads}/K_{des}) y q_m es la cantidad máxima de adsorbato en el adsorbente o en términos teóricos el volumen de la monocapa. Estos se presentan en la tabla 2.

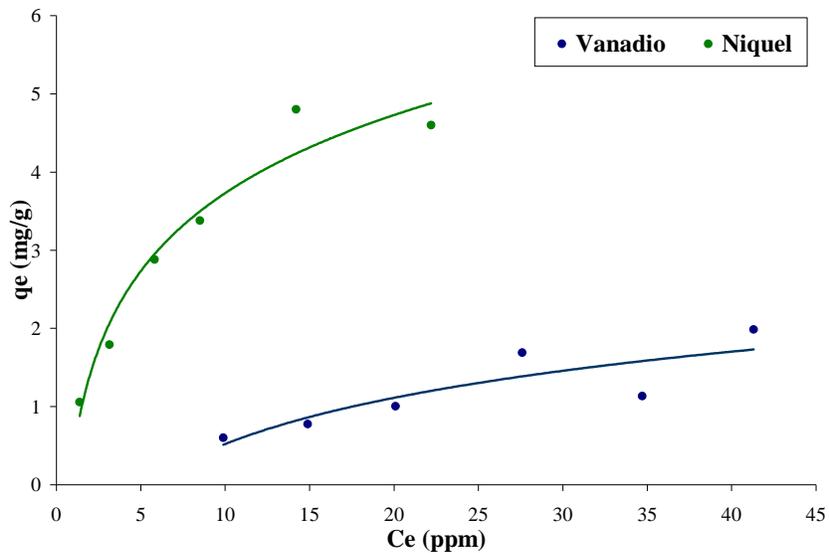


Figura 1: Isotermas de adsorción para níquel y vanadio

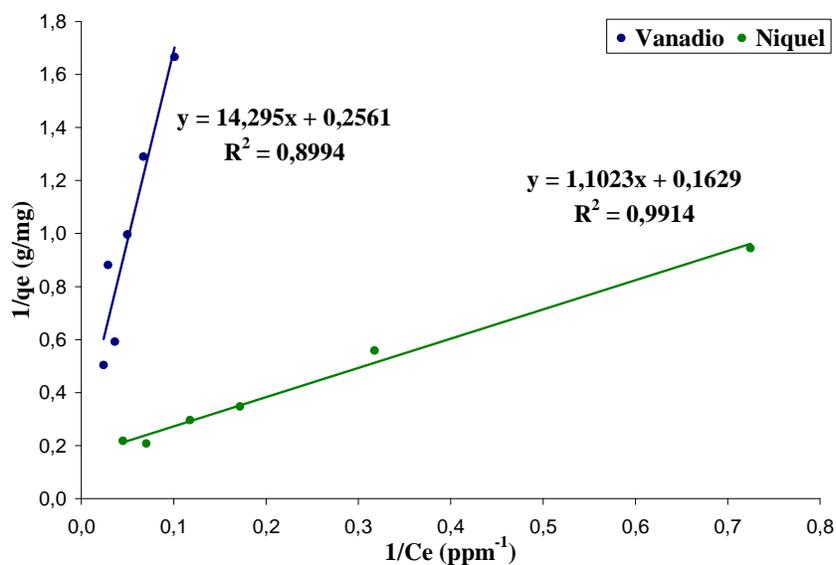


Figura 2: Modelo de Langmuir para níquel y vanadio

Tabla 2: Parámetros de ajuste del modelo Langmuir para níquel y vanadio

	Vanadio	Níquel
1/qe (g/mg)	14,295/Ce+0,2561	1,1023/Ce+0,1629
R ²	0,8994	0,9914
Parámetros		
K _L (L/mg)	0,0179	0,1478
q _m (mg/g)	3,9053	6,1379

Los coeficientes de correlación de los datos, sugieren que el modelo de Langmuir puede explicar el proceso de adsorción para ambos metales. Sin embargo, para el caso del vanadio se observa un coeficiente de correlación menor al del caso níquel por lo que la incertidumbre sobre la eficacia real del modelo es mayor para el caso del vanadio. Además el valor de saturación se acerca a los reportados por Guo (Guo et al., 2008) para el níquel. En este caso se obtuvo un q_m de 0,104 mmol/g mientras que el grupo de Guo obtuvo un valor de 0,102 mmol/g. Por su parte el vanadio presenta un valor de q_m de 0,0767 mmol/g que comparado con el estudio de Pérez (Pérez et al., 2007) es superior en un orden de magnitud (0,00895 mmol/g).

A su vez, un aspecto importante del modelo de Langmuir es el parámetro de equilibrio (Gode, and Pehlivan, 2006). El valor obtenido fue de R_L=0,1299 para el caso del níquel, lo cual es indicativo de un proceso espontáneo (Acemioglu, 2004), (Gode, and Pehlivan, 2006). Para el caso del vanadio, el valor de R_L = 0,5211 muestra una diferencia en la espontaneidad del proceso al compararlo con el níquel, ya que un valor más cercano a la unidad implica un proceso menos espontáneo (Gode, and Pehlivan, 2006).

3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES ADSORBENTES

El análisis espectroscópico permite abordar dos instancias diferentes, la primera es el análisis estructural de la muestra vía espectroscopía infrarroja, y la segunda es el análisis cuantitativo vía espectroscopía ultravioleta.

3.3.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Existe una similitud entre las ligninas obtenidas por medio de precipitación ácida y la Indulin AT, las cuales si bien difieren en el tipo de madera a partir de la cual son obtenidas, son esencialmente producidas utilizando un proceso similar (acidificación de un licor negro). En la figura 3 se presentan los 3 espectros superpuestos de las ligninas.

En líneas generales, los espectros albergan todas las bandas características de la lignina (Pearl, 1967). Alrededor de los 3400 cm⁻¹ se nota una diferencia marcada en la intensidad de la banda correspondiente al grupo hidroxilo (OH), esto puede deberse a una diferencia en el porcentaje de humedad de las muestras. 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, los cuales se encuentran presentes en los tres espectros. La presencia de un pico en 620 cm⁻¹ es sinónimo de la presencia de azufre en la muestra, y está presente en el patrón y en la lignina utilizada para adsorber vanadio, mas no en la lignina utilizada para adsorber níquel. Esto se debe al método de precipitación, por un lado se utilizó ácido sulfúrico y por otro ácido clorhídrico.

Como consecuencia del proceso de precipitación con cada ácido, la lignina precipitada con ácido clorhídrico presenta una diferencia mayor con la muestra tomada como patrón, en comparación con su contraparte el ácido sulfúrico. Estudios anteriores (Hernández, 2007 y Fernández, 2007) demuestran una estrecha relación entre el método de precipitación de la lignina y sus características adsorptivas. Estas características a su vez se reflejan en los espectros, presentando diferencias estructurales atribuidas, principalmente, a los monómeros de la lignina (siringil, guayacil y p-hidroxifenil), como es el caso de la vibración del esqueleto aromático a 1600 cm⁻¹ y la deformación en el plano del enlace C-H en el anillo aromático a 1030 cm⁻¹ donde las unidades, dependiendo de su naturaleza serán más o menos activas a dichas frecuencias de vibración, lo cual se aprecia directamente en la intensidad del pico.

En la región comprendida entre 1500 y 1400 cm^{-1} se ven claramente en cada uno de los casos los 3 picos identificados por Pearl (Pearl, 1967) y Singh (Singh, 2005) y representan vibraciones asociadas a las unidades siringil y guayacil (monómeros de la lignina).

Para la región que se observa entre 1300 y 1100 cm^{-1} , sólo se aprecian tres (3) picos, uno de los cuales presenta un ensanchamiento, lo cual sugiere un pico no resuelto, por lo que se puede considerar como un cuarto pico. El último valor se encuentra fuera de la zona acotada, correspondiendo a un valor aproximado de 1080 cm^{-1} , el cual representa deformación en el plano de enlaces carbono-oxígeno en alcoholes secundarios y éteres alifáticos. A 1265 cm^{-1} se tiene el estiramiento del enlace carbonilo en los anillos de las unidades guayacil más la vibración de enlaces carbono-oxígeno (Sarwar, 2007). Alrededor de 1130 cm^{-1} se tiene una banda no resuelta en los espectros de la Indulin AT y el adsorbente de níquel pero que si presenta dos picos suficientemente separados, 1141 cm^{-1} corresponde a la deformación en el plano de enlaces C-H típico de unidades guayacil y 1120 cm^{-1} es típico de unidades siringil, así como de alcoholes secundarios y grupos carbonilos. El espectro de Indulin AT reporta un máximo en 1124 cm^{-1} que representa la vibración de la unidad éter (enlaces C-O) (Sarwar, 2007). Finalmente 1213 cm^{-1} se debe a vibraciones enlaces de tipo carbonilo, carbono-oxígeno y carbono-carbono en unidades guayacil, teniendo una mayor contribución la forma condensada que la esterificada (Sarwar, 2007).

La zona final según Pearl (Pearl, 1967), está comprendida desde 850 hasta 800 cm^{-1} , en la cual es usual conseguir dos picos. En este trabajo todos los adsorbentes presentan ambos picos en valores alrededor de 850 y 813 cm^{-1} , los cuales representan vibraciones de los enlaces C-H fuera del plano en las posiciones 2 y 6 de los anillos aromáticos, para unidades guayacil y siringil respectivamente (Singh, 2005),(Sarwar, 2007).

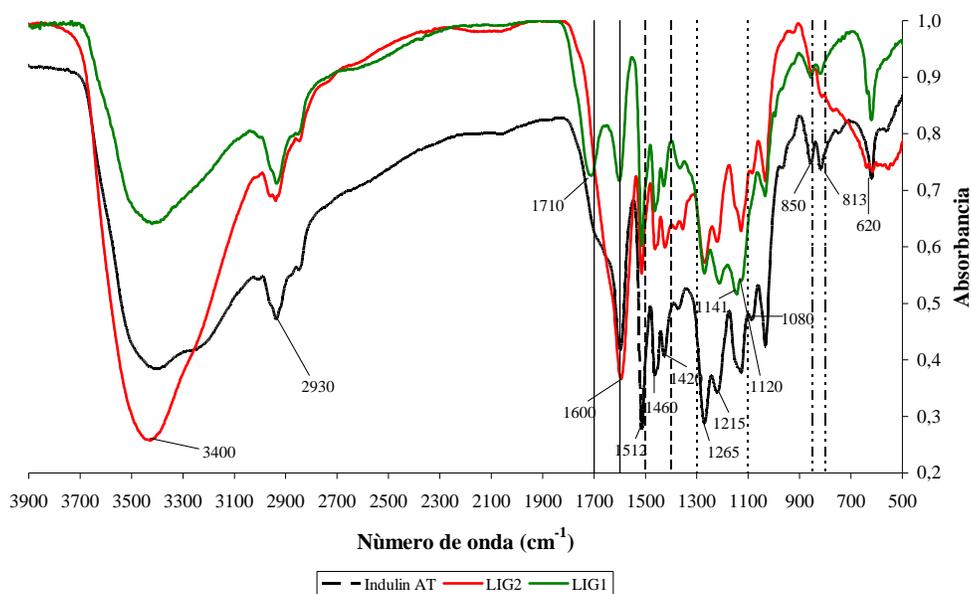


Figura 3. Espectros infrarrojos para Indulin AT y las 2 ligninas precipitadas en el laboratorio

Siguiendo con los estudios mediante espectroscopia infrarroja, se procedió a comparar los adsorbentes obtenidos antes y después del proceso de adsorción. Esto con la finalidad de determinar cuáles grupos son los más propensos a adsorber los metales en solución y dar un paso más hacia la elucidación del mecanismo de adsorción (el cual no ha sido del todo develado). En la Figura 4, se aprecian los espectros de la lignina que adsorbió vanadio, antes y después del proceso de adsorción.

Aunque en los espectros mostrados en la Figura 4, no es posible evaluar cambios cuantitativos, si se puede observar cambios cualitativos en la estructura a partir de los cambios en la intensidad relativa, siendo los mas importantes los presentados en la tabla 3.

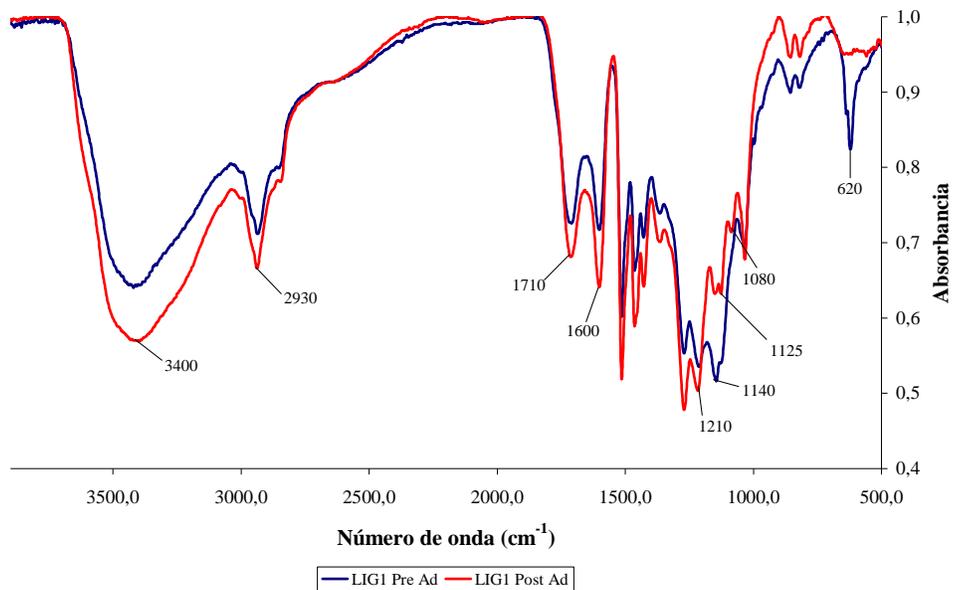


Figura 4: Comparación de espectros IR para adsorción de vanadio

Tabla 3: Asignación de los cambios, lignina para vanadio.

Número de onda (cm-1)	Asignación	Efecto
1213	vibraciones C=O, C-O, C-C unidades guayacil	Disminución
1141	deformación en el plano C-H típico de unidades guayacil	Disminución
1125	Vibración éter	Disminución
1080	Deformación C-H aromático	Aparición
620	Vibración grupo sulfónico C-S	Desaparición

De igual manera, la lignina utilizada para adsorber níquel fue comparada antes y después de adsorber el metal. En la Figura 5 se aprecia los dos espectros del adsorbente, donde es posible observar una disminución en la tensión de los grupos OH (banda alrededor de 3400 cm^{-1}), esta no está acompañada de la disminución similar en 2930 cm^{-1} , efecto que sí se aprecia en la comparación realizada con el adsorbente anterior.

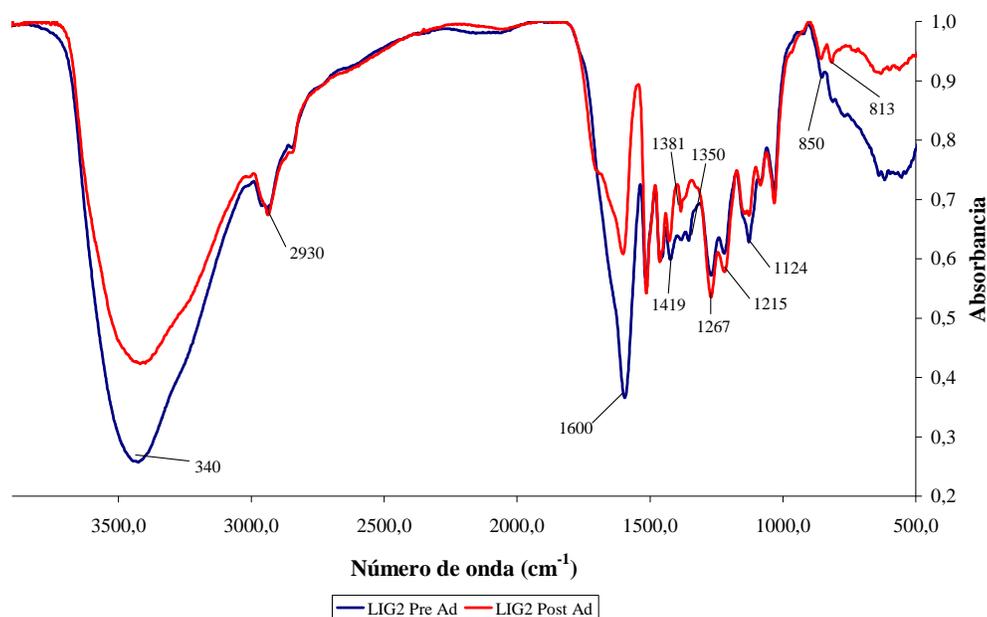


Figura 5: Comparación de espectros IR para adsorción de níquel

Del mismo modo en la Figura 5 se observa una variación en otros grupos, los cuales se encuentran resumidos en la tabla 4.

De la figura 5 se aprecia una afinidad entre los oxígenos y el níquel presente, evidenciada por los picos en 3400 y 1600 cm^{-1} , lo cual corrobora el mecanismo propuesto en trabajo anterior (Parajuli et al., 2007), en el cual contempla la posibilidad de formación de quelatos debido a la coordinación de los grupos metoxi con el metal, como se presenta en la Figura 6.

Tabla 4: Asignación de los cambios, lignina para níquel.

Número de onda (cm-1)	Asignación	Efecto
3400	Tensión OH	Disminución
1600	Tensión C=O	Disminución
1419	Vibración esqueleto aromático Deformación C-H en plano	Disminución
1381	OH fenólico	Aparición
1350	Vibración C-H en CH ₃ , no OCH ₃	Desaparición
1267	Vibración C-O + anillo guayacil	Aumento
1215	Vibraciones C=O, C-O, C-C unidades guayacil	Aumento
1124	Vibración éter	Aparición

Bajo esta hipótesis es posible que la interacción del níquel con el oxígeno presente en el adsorbente siga un mecanismo diferente al vanadio, ya que los grupos carbonilo y metoxilo son bastante abundantes en ambos adsorbentes, sin embargo, sólo en el caso del níquel existe una marcada tendencia que sugiere la interacción metal-oxígeno. Esto tal vez se deba en gran parte a que ambos metales en solución se comportan de manera diferente, debido a que en un caso se tiene un anión (vanadio) y en el otro un catión (níquel). Se aprecia además la aparición de una banda ancha en la región de huella dactilar (900 – 500 cm^{-1}), la cual puede deberse al níquel presente en la lignina luego de la adsorción. En el caso del vanadio no fue posible predecir un mecanismo que justifique la adsorción de este metal.

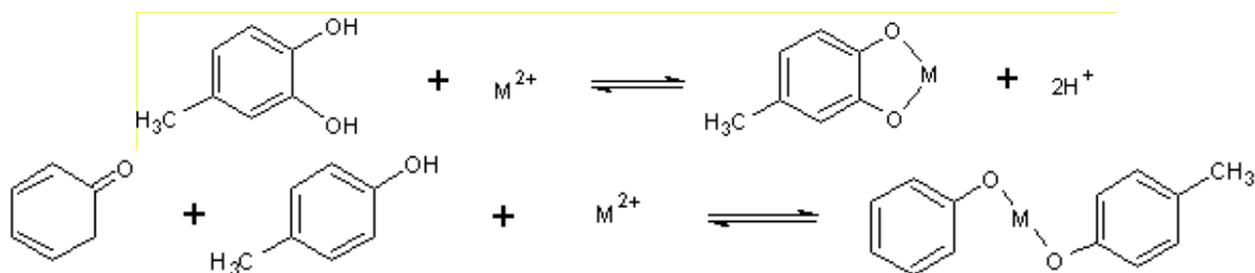


Figura 6: Formación de quelatos. (Parajuli et al., 2007).

3.3.2 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA

Al utilizar la ecuación de Beer (Suárez, 2008) se puede obtener la similitud de las ligninas precipitadas con la de referencia, tal como se muestra en la tabla 5.

Tabla 5: Absorbancia, concentración y similitud de las ligninas obtenidas

Ident.	Ácido	Masa inicial ($\pm 0,0001\text{g}$)	Absorbancia	Conc. (mg/L)	Porcentaje Lignina (%)
LIG1	H ₂ SO ₄	0,0108	0,1023	0,00562	52,02
LIG2	HCl	0,0112	0,1321	0,00719	64,19

Se puede apreciar que el porcentaje de lignina presentes en los adsorbentes obtenidos, son bajos si se toma el patrón como completamente puro, además se observa diferencias significativas (mayores al 10%) en cuanto al parecido con respecto a la referencia de los dos adsorbentes, las cuales son debidas fundamentalmente a la existencia de dos tipos diferentes de agente precipitante.

4. CONCLUSIONES

El tratamiento de licores negros nacionales con soluciones de ácidos minerales da lugar a la precipitación de un residuo sólido que muestra potencial adsorbente.

El rendimiento para la precipitación con sulfúrico fue de 11,00% mientras que para la precipitación vía ácido clorhídrico fue de 8,65%.

Se caracterizaron los adsorbentes obtenidos mediante técnicas espectroscópicas, específicamente infrarrojo y ultravioleta-visible. Comparado con el patrón utilizado (Indulin AT), ambos adsorbentes tienen una gran similitud estructural con éste.

Se determinó la semejanza de una manera cuantitativa por medio de espectroscopía ultravioleta, entre los adsorbentes utilizados y el patrón.

Los adsorbentes obtenidos demostraron ser capaces de adsorber metales contenidos en una solución ácida.

La adsorción de níquel y de vanadio ocurre por la vía de mecanismos distintos. En el caso particular del níquel se evidenció una interacción metal-oxígeno que pudiera ser explicada mediante un mecanismo de intercambio iónico.

5. RECOMENDACIONES

Realizar estudios más exhaustivos con respecto al caso del vanadio, con la finalidad de obtener isothermas con valores de R² aceptables. Esto se puede lograr obteniendo un mayor número de réplicas para cada valor de concentración inicial.

6. AGRADECIMIENTOS

Al FONACIT por el financiamiento a través del proyecto G-2005000432, al CESMA-USB por la asesoría en el diseño experimental y al UGA-USB por la realización de las pruebas de determinación de contenido de metales.

7. BIBLIOGRAFÍA.

- Acemioglu, B. (2004). "Removal of Fe(II) ions from aqueous solution by Calabrian pine bark wastes". *Bioresource Technology* Vol. 93, pp 99-102.
- Fernández, J. (2007). "Evaluación de la calidad adsorptiva para Ni y V de lignina Kraft precipitada a diferentes condiciones", Trabajo de grado de Ingeniería Química, Coordinación de Ingeniería Química, Universidad Simón Bolívar, Baruta, Venezuela.
- Gode, F., and Pehlivan, E. (2006). "Removal of chromium(III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: The effect of pH, time, metal concentration and temperature". *Journal of Hazardous Materials*, Vol.136, N° 2, pp 330-337.
- González, N., Pérez, N. A., Rincón G., and Delgado, L. (2006). "Use of biopolymers for the removal of heavy metals produced by the oil industry—A feasibility study". *Adsorption*, Vol. 12, pp 279-286.
- Guo, X., Zhang, S., and Shan, X. (2008). "Adsorption of metal ions on lignin". *Journal Hazardous Materials*, Vol.151, N° 1, pp 134-142.
- Hernández, A. (2007) "Precipitación de lignina a partir de licores negros nacionales", Trabajo de grado de Licenciatura en Química, Coordinación de Química Universidad Simón Bolívar, Baruta, Venezuela.
- Parajuli, D., Inoue, K., Ohto, K., Oshima, T., Murota, A., Funaoka, M., and Makino, K. (2005). "Adsorption of heavy metals on crosslinked lignocatechol: a modified lignin gel". *Reactive & Functional Polymers*, Vol. 62, pp 129-139.
- Pearl, I. A. (1967). *The Chemistry of Lignin*, Marcel Dekker Inc., Estados Unidos.
- Pérez, N., Sánchez, M., Rincón, G., and Delgado, L.(2007). "Study of the behavior of metal adsorption in acid solutions on lignin using comparison of different adsorption isotherms". *Latin American Applied Research*, Vol. 37, N° 2, pp 157 - 162.
- Sarwar M., Nasima, D., Islam, M., and Iqbal, S. (2007). "Characterization of lignin isolated from some nonwood available in Bangladesh". *Bioresource Technology*, Vol. 98, pp 465-469.
- Singh, R., Singh, S., Trimukhe, K., Pandare, K., Bastawade, K., Gokhale, D. (2005). "Lignin-carbohydrate complexes from sugarcane bagasse: Preparation, purification, and characterization". *Journal Hazardous Materials*, Vol. 62, N° 1, pp 57-66.
- Skoog, D., Holler, F., Nieman, T.(2001). "*Principios de Análisis Instrumental*", Mc. Graw – Hill. España.
- Suárez, R. (2008). Obtención y evaluación como adsorbente de ligninas procedentes de licores negros nacionales", Trabajo de grado de Licenciatura Química, Universidad Simón Bolívar, Baruta, Venezuela.
- Vasanth, K., and Sivanesan, S. (2006). "Equilibrium data, isotherm parameters and process design for partial and complete isotherm of methylene blue onto activated carbon". *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 134. No. 1-3, pp 237-244.

Autorización y Renuncia

Los autores autorizan a LACCEI para publicar el escrito en los procedimientos de la conferencia. LACCEI o los editores no son responsables ni por el contenido ni por las implicaciones de lo que esta expresado en el escrito