
Tratamiento de una disolución acuosa de lignina por medio de procesos avanzados de oxidación

A. Salamanca-Torres^{1*}, G. Geissler¹ y J. L. Sánchez-Salas²

¹ Posgrado en Ciencias Ambientales, Instituto de Ciencias-BUAP, Puebla, México

² Universidad de las Américas-Puebla, Departamento de Ciencias Químico-biológicas. Escuela de Ingeniería y Ciencias, Cholula, Puebla, México

Treatment of an aqueous solution of lignin by means of advanced oxidation processes.

Abstract

The lignin is a macromolecule of vegetable origin, formed by units of phenilpropane. The pulp process for the production of paper modifies the lignin structure generating different types of pollutant residues. Some technologies and methodologies have been used for avoiding formation or to eliminate, but without good results, this work proposed the use of Advanced Oxidation Processes (PAO). Different conditions of oxidation were used as: UV/H₂O₂, UV/O₃ and UV/H₂O₂/O₃, to modify the lignin using a photoreactor type batch with capacity of a liter and equipped with a lamp UV of 1000 W. Used two concentrations of lignin (0.025 % and 0.05 %). Analyzed the value of the chemical oxygen demand (DQO), before and after the treatment. For the system light UV/H₂O₂ with lignin to 0.025 %, the DQO diminished of 323 mg l⁻¹ to 144 mg/l during the hour of treatment and with lignin to 0.05 % the DQO diminished 870 mg l⁻¹ to 175 mg l⁻¹ in three hours of treatment. For the system light UV/H₂O₂/O₃ with lignin to 0.025 %, the DQO diminished of 323 mg l⁻¹ to 127 mg l⁻¹ in an hour. For the concentration of 0.05 % the DQO diminished from 870 mg l⁻¹ to 52 mg l⁻¹ in three hours. For the system light UV/O₃ with lignin to 0.025 %, the DQO diminished of 323 mg l⁻¹ 163 mg l⁻¹ in two hours. With these results we conclude that the system of oxidation used modified the lignin in all the experiments. For that, the best conditions to transform the lignin was that of the system UV/H₂O₂/O₃ followed of UV/H₂O₂ and the system light UV/O₃ had less efficiency, for this needing more time to obtain approximately the same quantity of transformation of this compound. These results open the possibility of using this system to eliminate lignin or by-products in the paper industry.

Key words: Advanced Oxidation Processes, photooxidation, lignin, macromolecule.

Resumen

La lignina es una macromolécula de origen vegetal, formada por unidades de fenilpropano. El proceso de pulpeo para la producción de papel modifica su estructura generando diferentes tipos de residuos contaminantes. Se han utilizado diferentes técnicas y metodologías para evitar su formación o eliminarlos pero sin buenos resultados, por lo que en este trabajo se propone el uso de Procesos Avanzados de Oxidación (PAO). Se usaron diferentes condiciones de oxidación como: UV/H₂O₂, UV/O₃ y UV/H₂O₂/O₃, para modificar a la lignina usando un fotorreactor tipo batch con capacidad de un litro y equipado con una lámpara UV de 1000 W. Se usaron dos concentraciones de lignina (0.025% y 0.05%). Se midió el valor de la demanda química de oxígeno (DQO) antes y después del tratamiento. Para el sistema luz UV/H₂O₂ con lignina al 0.025%, la DQO bajó de 323 mg l⁻¹ a 144 mg l⁻¹ en una hora de tratamiento y con lignina al 0.05% la DQO bajó de 870 mg l⁻¹ a 175 mg l⁻¹ en tres horas de tratamiento. Para el sistema luz UV/H₂O₂/O₃ con lignina al 0.025%, la DQO bajó de 323 mg l⁻¹ a 127 mg l⁻¹ en una hora. Para la concentración de 0.05% la DQO pasó de 870 mg l⁻¹ a 52 mg l⁻¹ en tres horas. Para el sistema luz UV/O₃ con lignina al 0.025%, la DQO disminuyó de 323 mg l⁻¹ a 163 mg l⁻¹ en un tiempo de dos horas. Con estos resultados se concluye que el sistema de oxidación utilizado modifica la lignina en todos los experimentos. Así mismo, las mejores condiciones para

*Autor de correspondencia

Email: arasalamanca@hotmail.com. Tel. 01 (222) 2295500 ext. 7056

transformar la lignina fue la del sistema UV/H₂O₂/O₃ seguida de UV/H₂O₂ y la de menor eficiencia fue la de UV/O₃ por requerir más tiempo para obtener aproximadamente la misma cantidad de transformación de este compuesto. Estos resultados abren la posibilidad de usar este sistema para eliminar lignina o sus subproductos en la industria papelera.

Palabras clave: Procesos Avanzados de Oxidación, fotooxidación, lignina, macromolécula.

Introducción

En la naturaleza existen varias sustancias de origen vegetal como la lignina cuyas estructuras son muy estables y que forma parte de la pared celular de diferentes plantas (Vainio *et al.*, 2004) La madera y diferentes residuos agroindustriales son utilizados como materia prima para producción de papel (Sun *et al.*, 2003). De estos procesos uno de los componentes indeseables es la lignina, la cual le da un color café al papel y uno de los objetivos es separarla de la celulosa (Liitiä *et al.*, 2003). El proceso utilizado generalmente es el denominado Kraft, en el cual durante el blanqueo se utiliza una mezcla de cloro y dióxido de cloro, los cuales ayudan a eliminar la lignina, pero se producen subproductos como fenoles clorados, que son descargados formando parte de las aguas residuales altamente peligrosas (Dahm y Lucia, 2004; Ruuttunen y Vuorinen, 2005; Smook 1997). Para eliminar estos compuestos se han aplicado diferentes tipos de tratamientos convencionales, como físicos, químicos y biológicos, pero sin lograr el grado de pureza requerido (Guo *et al.*, 2006). Por lo que se ha optado por otro tipo de tratamientos como los Procesos Avanzados de Oxidación, que utilizan la luz UV combinada con oxidantes como el H₂O₂ y/o O₃ para poder generar los radicales hidroxilo (\bullet OH), los cuales son unos oxidantes muy fuertes y que ayudan a iniciar una serie de reacciones para lograr la descomposición de las moléculas que atacan, y en su caso ideal llegar a la mineralización de éstas (Legrini *et al.*, 1993; Doménech *et al.*, 2008).

A pesar de la estabilidad de las moléculas de lignina hay evidencias de que absorben fuertemente la luz solar en la región UV por lo que se logran estados electrónicamente excitados y más reactivos (Ruppert *et al.*, 1994).

Los Procesos Avanzados de Oxidación tienen grandes ventajas ya que no se agregan cargas químicas adicionales al medio ambiente (Ruppert *et al.*, 1994). Es conocido que hay varios sistemas

fotooxidativos, los cuales se han empleado bajo diferentes circunstancias y combinaciones. Estos pueden ser usando luz UV/H₂O₂ (Sundstrom *et al.*, 1989); luz UV/H₂O₂/O₃; luz UV/O₃ (Legrini *et al.*, 1993).

Por lo anteriormente mencionado en el presente trabajo ha investigado si es posible degradar fotooxidativamente la lignina disuelta en agua, buscando las mejores condiciones para lograr la fotodegradación.

Material y Métodos

Las series experimentales se llevaron a cabo en un fotorreactor tipo batch, que tiene una capacidad de un litro. El fotorreactor está integrado por una lámpara de radiación UV, de vapor de mercurio de presión media, modelo PUV-1022 (esta lámpara fue traída de Alemania). Esta lámpara se encuentra protegida por una cubierta de cuarzo, y a su vez está dentro de una camisa refrigeradora, también de cuarzo, por donde recircula agua desmineralizada. La parte externa del reactor la constituye un recipiente cilíndrico de vidrio Pyrex, que consta de dos entradas esmeriladas 15/30 y en la parte inferior una oliva donde se introduce una corriente de aire sin o con ozono, para lograr la agitación de la muestra. El aire se inyectó por medio de un compresor ELITE 801 (este compresor es de los que se usa para acuarios) que produce 2000 ml min⁻¹, lo que equivale a 400 ml min⁻¹ de oxígeno. El oxígeno del aire inyectado actúa como oxidante adicional. La fuente eléctrica de la lámpara ofrece dos intensidades diferentes. La muestra de lignina es de la empresa TCI América, se clasifica como L0082. La muestra tiene las siguientes propiedades: contiene 90% lignina; es una lignina alcalina; pH (50 g l⁻¹): 8.0 a 10.0; contenido máximo de agua de 10%. Se prepararon dos disoluciones acuosas de lignina al 0.025% y al 0.05%, se utilizó agua desmineralizada. Los volúmenes de muestra de las disoluciones fueron de 850 ml para los experimentos donde se utilizó solamente H₂O₂ y

800 ml para los experimentos donde se empleó ozono. Se varió el pH inicial de la disolución para evaluar su influencia sobre los resultados de la fotooxidación, utilizando una solución de NaOH 1N. El peróxido de hidrógeno al 50%. La cantidad de H₂O₂ residual en el agua tratada se midió con tiras indicadoras QUANTOFIX PEROXID 25 de MERCK (las suministra algún proveedor de esta marca). Se utilizó un generador de ozono de la marca KING-OZONO HYDROZON K-40 (este equipo fue adquirido en la empresa King Ozono México). La DQO antes y después de la irradiación se determinó de acuerdo a la técnica descrita para el equipo THERMOREACTOR TR 300 de MERCK (se adquirió con un proveedor de la marca), la lectura se hizo mediante un fotómetro SQ 118 de MERCK, aplicando los métodos de análisis del manual SPECTROQUANT (esto lo suministran los distribuidores de MERCK), (DQO método No. 28, No. 29 y No. 149). Para medir el pH y la conductividad se empleó un medidor CONDUCTRONIC PC-18. Se trabajó la disolución de lignina para las diferentes concentraciones con los sistemas luz UV/H₂O₂, luz UV/O₃ y luz UV/H₂O₂/O₃.

Resultados y discusión

Las características de las disoluciones de lignina utilizadas se muestran en la tabla 1.

Disolución acuosa de lignina al 0.025 %

Tabla 1. Parámetros de las disoluciones de lignina a las concentraciones de 0.025% y 0.05%.

Concentración (%)	0.025	0.05
pH	6.93	7.32
Color (1/m)	19.6	café
Conductividad (µS)	64.9	125.6
Turbidez (UNF)	169	352
DQO (mg/l)	323	870

Tabla 2. Tratamiento UV/H₂O₂/O₃ de una disolución de lignina al 0.025%.

Experimento	7	8	9	10	11	12	13	14	15
T. de irradiación (min)	60	60	60	60	60	60	60	60	60
H ₂ O ₂ al 50% (ml)	0.06	0.06	0.1	0.1	0.16	0.16	0.2	0.2	0.2
pH _{inicial}	8.36	6.78	8.63	6.87	8.42	7.33	8.50	11.40	7.24
pH _{final}	3.35	3.39	3.35	3.41	3.39	3.44	3.36	10.00	3.38
Conduc. _{inicial} (µS)	284.0	61.3	291.0	60.1	287.0	63.4	291.0	4431.0	62.7
Conduc. _{final} (µS)	213.0	178.0	216.3	187.0	164.2	178.3	178.6	4120.0	191.0
DQO _{final} (mg/l)	235	224	196	192	145	150	121	127	132

DQO_{inicial} = 323 mg/l; V = 800 ml

Sistema luz UV/H₂O₂

Se trabajó modificando los valores del pH al inicio de los experimentos y también se cambiaron las cantidades de partida de H₂O₂. El tiempo de irradiación fue constante.

Es interesante ver que disminuyó el pH, lo que es más notable en los experimentos con un pH inicial cerca de 7 (experimentos 2, 3 y 6) que en los experimentos bajo condiciones alcalinas (experimentos 1, 4 y 5). Consecuentemente, en los experimentos 2, 3 y 6 aumentó notablemente la conductividad. En los experimentos 1, 4 y 5 con una alta concentración inicial de iones (condiciones alcalinas) se observa una ligera disminución de la conductividad.

En los experimentos 2, 3 y 6 bajo condiciones ligeramente ácidas y experimentos 1, 4 y 5 bajo condiciones alcalinas se observa una disminución en la DQO con la cantidad creciente de peróxido.

La inferencia del pH inicial no es tan notable como muestra la comparación de los experimentos 1 y 2, así como los experimentos 4, 5 y 6.

Los mejores resultados muestran los experimentos 4 y 6. Sin embargo una reducción de la DQO más o menos a la mitad (56.6% y 55.4% respectivamente), después de una irradiación a lo largo de una hora muestra la gran estabilidad de las macromoléculas de lignina.

Sistema luz UV/H₂O₂/O₃

En esta serie de experimentos (Tabla 2) se observan las mismas tendencias como para los experimentos

sin ozono: con la concentración creciente de H₂O₂ aumenta la degradación de la lignina; el pH inicial obviamente no influye sobre la degradación, pero baja durante el proceso; en los experimentos 8,10, 12 y 15 con un pH inicial cerca de 7.0 la conductividad aumenta, mientras que bajo condiciones alcalinas (experimentos 7, 9, 11, 13 y 14) la conductividad disminuye. Es significativa la influencia positiva del ozono.

En los experimentos 11 y 12 se logra una DQO final comparable con la de los experimentos 4, 5 y 6 de la serie anterior, aunque la concentración de H₂O₂ fue 3.125 veces más baja.

Los experimentos 13, 14 y 15, con una concentración 2.5 veces más baja, que la de los experimentos 4 a 6, la DQO disminuyó al 62.5%, 60.7% y 59.1% respectivamente.

Sistema luz UV/O₃

Se realizó sólo un experimento (Tabla 3) debido a que el tiempo de tratamiento se incrementó al doble para lograr una degradación parecida a la obtenida en el experimento 12. Se observa en el experimento 16 que también hay una disminución en el pH y hay un incremento en la conductividad.

Disolución acuosa de lignina al 0.05 %

Sistema luz UV/H₂O₂

Debido a los resultados obtenidos en los experimentos anteriores en cuanto a los cambios de pH se decidió ya no modificar el pH inicial. El tiempo de tratamiento se incrementó 3 veces con respecto al empleado en los primeros experimentos, incrementar la concentración de la disolución.

Los resultados indican que al incrementar la cantidad de H₂O₂ el valor de la DQO disminuye, lo cual indica que hay una degradación de lignina. También se da una disminución en los valores de pH en todos los casos, así como un incremento en los valores de conductividad (Tabla 4).

En los experimentos 22, 23 y 23A se logran los mejores resultados de degradación de la lignina: 22(80%), 23(81.8%) y 23A (79.9%). Aunque estos resultados son buenos, el tiempo de irradiación es el triple del tiempo necesario para los mejores resultados de los experimentos 1 a 6.

Sistema luz UV/H₂O₂/O₃

En estos experimentos (Tabla 5) se ve el mismo comportamiento que en los casos anteriores, donde al incrementar la cantidad de H₂O₂ el valor de la DQO disminuye. Al igual que en los otros experimentos donde se usó ozono, también se empleó menor cantidad de peróxido. Por lo que

Tabla 3. Tratamiento UV/O₃ de una disolución de lignina al 0.025%

Experimento	16
T. de irradiación (min)	120
pH _{inicial}	7.35
pH _{final}	3.73
Conduc. _{inicial} (μS)	69.2
Conduc. _{final} (μS)	182.0
DQO _{final} (mg/l)	163
DQO _{inicial} = 323 mg/l;	
V = 800 ml	

Tabla 4. Tratamiento UV/H₂O₂ de una disolución de lignina al 0.05%

Experimento	17	18	19	20	21	22	23	23A
T. de irradiación (min)	180	180	180	180	180	180	180	180
H ₂ O ₂ al 50% (ml)	0.1	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.0
pH _{inicial}	7.30	7.45	7.39	7.44	7.37	7.40	7.18	7.33
pH _{final}	3.85	3.43	3.83	3.42	3.45	3.84	3.56	3.30
Conduc. _{inicial} (μS)	122.0	125.3	127.8	121.8	125.7	123.1	129.4	119.8
Conduc. _{final} (μS)	198.3	255.0	253.0	286.0	240.0	253.0	232.0	240.0
DQO _{final} (mg/l)	590	360	320	246	218	174	158	175
DQO _{inicial} = 870 mg/l; V = 850 ml								

Tabla 5. Tratamiento UV/H₂O₂/O₃ de una disolución de lignina al 0.05%

Experimento	24	25	26	27
T. de irradiación (min)	180	180	180	180
H ₂ O ₂ al 50% (ml)	0.1	0.2	0.26	0.3
pH _{inicial}	7.37	7.39	7.37	7.50
pH _{final}	3.04	2.99	3.02	6.18
Conduc. _{inicial} (μS)	117.8	122.3	118.4	117.0
Conduc. _{final} (μS)	220.0	256.0	218.0	196.0
DQO _{final} (mg/l)	365	158	140	52

DQO_{inicial} = 870 mg/l; V = 800 ml

para lograr un resultado semejante en el valor de DQO al obtenido en el experimento 23 se empleó 5 veces menos peróxido (experimento 25). Sin embargo debido a la mayor concentración de lignina el tiempo de irradiación es tres veces más largo que para las concentraciones de 0.025%.

En el experimento 27, donde el valor de DQO disminuyó en un 94.0% que es el mayor porcentaje alcanzado en todos los experimentos. Otro cambio notable es que a diferencia de los demás resultados obtenidos en cuanto al valor de pH donde éste disminuyó, en el caso del experimento 27 se logró un valor cercano al neutro.

Debido a los resultados obtenidos en cuanto al valor de pH se decidió repetir los experimentos 24 a 27 y monitorear con más detalle este parámetro (Tabla 6). En todos los casos se observa una disminución continua hasta los 120 min, pero en el experimento 27A después de los 150 min hay un ligero incremento y cuando se completa el tiempo de 180 min el valor de pH se elevó hasta estar cerca del valor neutro.

Discusión

Los resultados de los tratamientos bajo seis diferentes condiciones, muestran una disminución de la DQO mostrando una degradación de la materia orgánica (Tabla 7). Comparando los valores de la DQO final se observa que aumentando la concentración de H₂O₂ como fuente de los radicales •OH aumenta la degradación de la lignina. Esto se da debido a que se rompe la estructura de la molécula de lignina, transformándola en moléculas menos complejas y que son más fáciles de degradar (Legrini *et al.*, 1993; Doménech *et al.*, 2008).

En los resultados obtenidos se puede decir que modificar el pH no representa ningún cambio que

sea determinante.

En los casos donde se usaron los dos oxidantes se ve el efecto positivo de la combinación de H₂O₂ con el ozono, ya que se logra degradar las sustancias presentes en la muestra con una menor cantidad de peróxido, aunque también se da una gran resistencia de las macromoléculas de la lignina bajo condiciones oxidativas muy fuertes. Por lo anterior en el caso donde sólo se usó ozono como oxidante el resultado obtenido no fue del todo favorable.

En el caso específico del experimento 27 se observó un cambio importante ya que se pudo generar la cantidad suficiente de radicales •OH capaces de degradar la macromolécula de lignina, convirtiéndola en estructuras más sencillas y sin grupos funcionales ácidos, lo cual también influyó en el valor del pH obtenido ya que estuvo cercano al neutro. Este cambio no se observa en ningún otro caso. Mientras que en los otros experimentos de la tabla 5, los productos de la degradación incompleta obviamente contienen este tipo de grupos funcionales y no se logra una buena degradación.

Conclusiones

Es posible la degradación fotooxidativa de las macromoléculas de lignina a las diferentes concentraciones que se emplearon, aunque el proceso necesita mucho tiempo. La concentración de la disolución de lignina influye en el tiempo necesario de irradiación de la muestra. Se observa que en todas las series experimentales, independientemente del sistema de tratamiento, a mayor cantidad de H₂O₂ el valor de la DQO disminuye en mayor porcentaje. Se obtuvieron resultados cuando se realizaron las series experimentales con la combinación de luz UV/H₂O₂/O₃.

Tabla 6. Variación del pH durante el tratamiento UV/H₂O₂/O₃ de una disolución de lignina al 0.05%

Experimento	24A	25A	26A	27A
H ₂ O ₂ (ml)	0.1	0.2	0.26	0.3
T. de irradiación (min)	pH	pH	pH	pH
0	7.37	7.39	7.37	7.50
5	6.10	6.07	5.88	5.98
10	5.74	5.64	5.46	5.78
20	5.24	5.32	5.00	5.01
30	4.65	4.65	4.43	4.52
60	3.64	3.68	3.48	3.25
90	3.45	3.29	3.14	3.19
120	3.26	3.10	3.01	3.01
150	3.09	2.98	3.04	3.24
180	3.04	2.99	3.02	6.18

Tabla 7. Tratamiento UV/H₂O₂ de una disolución de lignina al 0.025%.

Experimento	1	2	3	4	5	6
T. de irradiación (min)	60	60	60	60	60	60
H ₂ O ₂ al 50% (ml)	0.3	0.3	0.4	0.5	0.5	0.5
pH _{inicial}	11.67	6.81	6.94	11.68	9.58	6.59
pH _{final}	11.47	3.41	3.56	10.87	8.40	3.35
Conduc _{-inicial} (μS)	4451.0	61.3	62.3	4398.0	298.0	60.2
Conduc _{-final} (μS)	4030.0	188.2	178.3	4360.0	225.0	189.1
DQO _{final} (mg/l)	199	206	175	140	151	144

DQO_{inicial} = 323 mg/l; V = 850 ml

El valor del pH inicial no es determinante para lograr una mayor degradación de la lignina en disolución acuosa, esto se ve reflejado en los valores de DQO obtenidos en los diferentes tratamientos. Los cambios del pH a lo largo del tratamiento fotooxidativo muestran que la degradación de la lignina pasa por productos intermedios con grupos funcionales ácidos. Aumentando el tiempo de irradiación, estos productos intermedios desaparecen y el pH aumenta de nuevo.

Bibliografía

- Dahm, A. y Lucia, L. A. 2004. Titanium dioxide catalyzed photodegradation of lignin in industrial effluents. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43: 7996-8000.
- Doménech, X., Jardim, W. F. y Litter, M. I. 2008. (<http://www.psa.es/webeng/solwater/files/CYTED01/08cap01.pdf>).
- Guo, Z., Ma, R. y Li G. 2006. Degradation of phenol by nanomaterial TiO₂ in wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 119: 55-59.
- Legrini, O., Oliveros, E. y Braun, A. M. 1993. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, 93: 671-698.
- Liitiä, T. M., Maunu, S. L., Hortling, B., Toikka, M. y Kilpeläinen, I. 2003. Analysis of technical lignins by two- and three-dimensional NMR spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51: 2136-2143.
- Ruppert, G., Bauer, R. y Heisler, G. 1994. UV/O₃, UV/H₂O₂, UV/TiO₂ and the photo-fenton reaction – comparison of advanced oxidation processes for wastewater treatment. *Chemosphere*, 28(8): 1447-1454.
- Ruuttunen, K. y Vuorinen, T. 2005. Developing catalytic oxygen delignification for Kraft pulp: kinetic study of lignin oxidation with polyoxometalate anions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44: 4284-4291.
- Smook, G. A. 1997. *Handbook for pulp and paper technologists*. 2^o ed. Ed. by Angus Wilde Publications. Vancouver, B. C. p: 5-8, 74-79.
- Sun, J. X., Sun, X. F., Sun, R. C., Fowler, P. y Baird, M. S. 2003. Inhomogeneities in the chemical structure of sugarcane bagasse lignin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51: 6719-6725.
- Sundstrom, D. W., Weir, B. A. y Reding, K. A. 1989. Destruction of mixtures of pollutants by uv-catalyzed oxidation with hydrogen peroxide. *American Chemical Society Symposium Series*, 422: 67-76.
- Vainio, U., Maximova, N., Hortling, B., Laine, J., Stenius, P., Simola, L. K., Gravitis, J. y Serimaa, R. 2004. Morphology of dry lignins and size and shape of dissolved kraft lignin particles by X-ray scattering. *Langmuir*, 20: 9736-9744.