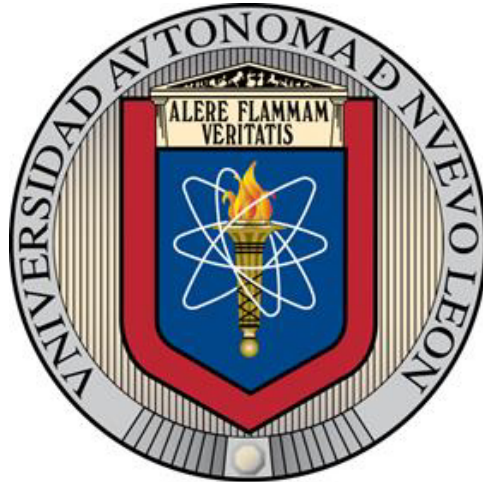


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



TESIS

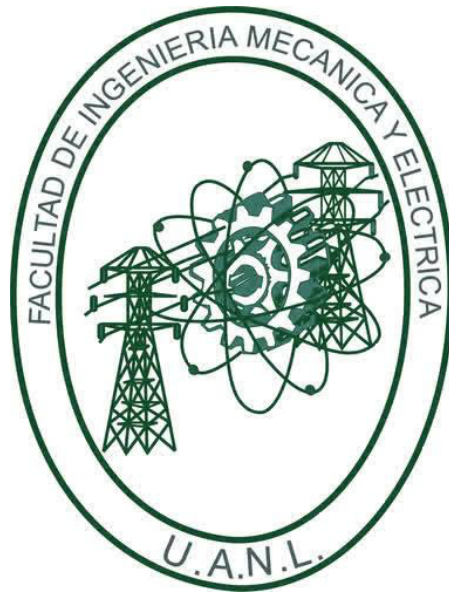
**“ANÁLISIS DEL TIPO DE LIGNINA EN MEZCLAS DE
LIGNINA/CARBÓN EN EXPANSORES PARA LA OPTIMIZACIÓN
DE BATERÍAS DE PLOMO-ÁCIDO”**

P R E S E N T A
MILTON ALBERTO PÉREZ MACÍAS

**PARA OBTENER EL TÍTULO EN MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA AUTOMOTRIZ**

NOVIEMBRE, 2017

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



TESIS

**“ANÁLISIS DEL TIPO DE LIGNINA EN MEZCLAS DE
LIGNINA/CARBÓN EN EXPANSORES PARA LA OPTIMIZACIÓN
DE BATERÍAS DE PLOMO-ÁCIDO”**

P R E S E N T A
MILTON ALBERTO PÉREZ MACÍAS

**PARA OBTENER EL TÍTULO EN MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA AUTOMOTRIZ**

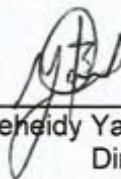
DIRECTOR DE TESIS: DRA. SUGEHEYDI YANETH CARRANZA BERNAL
CODIRECTOR DE TESIS: DRA. FLOR ESTHELA PALOMAR PÉREZ
CODIRECTOR EXTERNO: DR. VLADIMIR GARCÍA HERNÁNDEZ

NOVIEMBRE, 2017

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis **Análisis del tipo de lignina en mezclas de lignina/carbón en expansores para la optimización de baterías de plomo-ácido** realizada por el alumno Milton Alberto Pérez Macías, con número de matrícula 1457543, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería Automotriz.

El Comité de Tesis



Dra. Sugeheidy Yaneth Carranza Bernal
Director



Dra. Flor Esthela Palomar Pérez
Revisor



Dr. Vladimir García Hernández
Revisor

Vo. Bo.



Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado



San Nicolás de los Garza, Nuevo León, 25 de septiembre de 2017



*A mis padres,
Norma y Roberto*

Agradecimientos

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento a mis asesores, Dra. Sugeheidy Carranza, Dra. Flor Palomar y Dr. Vladimir García, por brindarme siempre su tiempo y sus valiosos conocimientos y enseñanzas para poder ver realizada esta tesis.

A mis padres, que sin su gran apoyo, no hubiera podido ser posible la realización de esta tesis. Estaré eternamente agradecido por estar allí siempre que los necesitaba.

A la Dra. Tania Berber, coordinadora de la Maestría en Ciencias de la Ingeniería Automotriz, por siempre llevar a ganar a los alumnos que cursamos esta maestría al recibir un posgrado de calidad.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León y en especial a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, por permitirme dar un paso más en mi vida al tomar y culminar esta maestría. A su vez, agradezco al personal del Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT) por brindarme el apoyo en varias metodologías realizadas en esta tesis.

A la Dra. Norma y Dra. Diana del Tecnológico de Nuevo León, por recibirnos tan amablemente en sus instalaciones y su plena disposición para que las cosas salieran de la mejor manera.

A la Dra, Ivana, Dra. Hortensia, Dr. Eduardo, a la futura M.C. Paulina, y en especial a la Dra. Rosa Martha del Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), por su cálido recibimiento y sabiduría.

A Paul, Erandi, Daniela, Iris y Antonio, por su tiempo y gran apoyo en la transmisión de sus conocimientos.

Resumen

En el presente trabajo se realiza un análisis detallado sobre la interacción de distintos tipos de *lignina* (un componente orgánico y esencial de los expansores para baterías de plomo-ácido y encargado de modificar e incrementar el área superficial de los electrodos), con el plomo elemental. El otro componente de las baterías, el *negro de humo*, también fue involucrado y se comparó el efecto de ser o no añadido al sistema mediante la medición de la rapidez de transferencia de carga, según las reacciones electroquímicas que se llevan a cabo.

Esto nos llevó a realizar la caracterización del carbón, para determinar las características que son de gran interés para nuestro análisis. Por un lado, los estudios arrojaron que éste presenta un área superficial no muy alta dentro de los negros de humo, ni de los tipos de carbón en general; sin embargo, el tamaño de partícula pequeño le confirió en los experimentos posteriores presentados en esta tesis, la capacidad de formar mezclas lignina-carbón efectivas.

Se caracterizaron y utilizaron cuatro tipos de lignina para observar su comportamiento, dentro de los cuales destacaron tres lignosulfonatos de sodio y una lignina tipo Kraft. Dentro del grupo de los lignosulfonatos se utilizó una *oxilignina* (lignina parcialmente oxigenada), un lignosulfonato común y un lignosulfonato sintético obtenido a partir del naftaleno.

Por su origen orgánico, las ligninas tienen una capacidad de bloqueo al adherirse sobre una superficie de plomo, ante las reacciones electroquímicas que ocurren entre éste y el electrolito. Sin embargo, se encontró que las ligninas con moléculas de mayor tamaño proporcionan una mejor vía para el tránsito de los iones desde y hacia la superficie del electrodo. También se observó que las ligninas con una mayor ramificación no polar ocasionan un descenso en la

rapidez de transferencia de carga, debido a la existencia de un mayor obstáculo. La lignina sintética tuvo un buen comportamiento debido a la presencia de cadenas lineales poco ramificadas.

Como ya se mencionó, el negro de humo mostró ventajas al utilizarse en todos los casos, resaltándose su capacidad de transmitir la corriente eléctrica al formar *puentes* entre las ramas no conductoras de las ligninas y el electrodo.

Por último, en esta tesis se resalta la utilización de la técnica de voltametría cíclica, ya que es una técnica confiable, rápida y eficaz para poder dar seguimiento a las reacciones electroquímicas que se llevan a cabo en muchos sistemas, por lo que su utilización para la evaluación del desempeño y comportamiento de las ligninas fue satisfactoria.

Contenido

1. Introducción	1
1.1. La batería de plomo-ácido	2
1.2. Ligninas	5
1.2.1. Abundancia	5
1.2.2. Origen y estructura.....	6
1.2.3. Métodos de obtención	11
1.3. Negro de humo	19
1.3.1. Morfología del negro de humo	19
1.3.2. Área superficial	20
1.3.3. Capacidad de adsorción.....	21
1.3.4. Densidad.....	21
1.3.5. Conductividad eléctrica	21
1.4. Comportamiento electroquímico del plomo en ácido sulfúrico	23
2. Antecedentes	26
2.1. Trabajos previos	26
2.2. Enfoque de la tesis	35
2.2.1. Justificación.....	35
2.2.2. Hipótesis	35
2.2.3. Objetivos.....	35
3. Metodología experimental	37
3.1. Caracterización del negro de humo	37
3.1.1. Número de yodo	37
3.1.2. Tamaño de partícula	39
3.1.3. Área superficial y distribución del tamaño de poro	39
3.1.4. Difracción de rayos X.....	40
3.1.5. Espectroscopia Raman	40
3.2. Caracterización de las muestras de lignina	40
3.2.1. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).....	41
3.2.2. Cromatografía por Permeación de Gel (GPC).....	41
3.2.3. Determinación de la viscosidad de soluciones de lignina.....	42
3.2.4. Resonancia Magnética Nuclear de protón y carbono 13 (¹ H y ¹³ C)	43
3.3. Obtención de multicapas de lignina y lignina-carbón sobre vidrio y plomo y Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	43

3.4. Voltametría cíclica de las mezclas lignina-carbón sobre plomo puro	44
4. Resultados y discusión	48
4.1. Caracterización del negro de humo	48
4.1.1. Número de yodo	48
4.1.2. Tamaño de partícula	49
4.1.3. Área superficial y distribución del tamaño de poro	52
4.1.4. Difracción de rayos X.....	55
4.1.5. Espectroscopia Raman	56
4.2. Caracterización de las muestras de lignina.....	59
4.2.1. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).....	59
4.2.2. Cromatografía por Permeación de Gel (GPC).....	64
4.2.3. Determinación de la viscosidad de soluciones de lignina.....	65
4.2.4. Resonancia Magnética Nuclear de protón y carbono 13 (¹ H y ¹³ C)	66
4.3. Obtención de multicapas de lignina y lignina-carbón sobre plomo y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	72
4.4. Voltametría cíclica	77
4.4.1. Electrodo de plomo puro	77
4.4.2. Electrodo de plomo y ligninas puras	81
4.4.3. Electrodo de plomo y mezclas carbón/lignina	88
5. Conclusiones	95
Recomendaciones y trabajo a futuro	97
Referencias	98
ANEXO 1	103
ANEXO 2.....	105

Índice de Figuras

Figura 1. Estructura de una batería de plomo-ácido	3
Figura 2. (1) Alcohol cumarílico, (2) alcohol coniferílico y (3) alcohol sinapílico.	6
Figura 3. Principales unidades de la lignina.	7
Figura 4. Oxidación del alcohol coniferílico produciendo radicales fenóxido.	8
Figura 5. Esquema de la lignina en la haya propuesto por Nimz.....	9
Figura 6. Modelo de la estructura de la lignina en la madera blanda	10
Figura 7. Cinco tipos de enlace en la estructura de las ligninas	11
Figura 8. Reacciones que ocurren durante el proceso sulfito.....	13
Figura 9. Proceso de pulpeo Kraft	14
Figura 10. Proceso de recuperación Kraft.....	15
Figura 11. Estructuras fenólica y eterificada de la lignina.....	16
Figura 12. Reacciones durante la etapa inicial de la deslignificación.	17
Figura 13. Reacciones durante la etapa intermedia de la deslignificación	18
Figura 14. Estructura de un lignosulfonato.....	18
Figura 15. Conductividad térmica vs. presión, para varios negros de humo.....	22
Figura 16. Intensidad relativa de las líneas de difracción de rayos X para diferentes fases en la capa anódica formada sobre plomo en H_2SO_4 1N como función del potencial de oxidación (vs. Hg/Hg_2SO_4)	23
Figura 17. Representación de los sistemas anódicos: a) $Pb/PbSO_4$, b) $Pb/PbO/PbSO_4$ y c) sistema formado a +0.95 V, y d) Pb/PbO_2	24
Figura 18. Voltagrama de la reacción del electrodo del plomo en ácido sulfúrico 1M a 2 mV/s (vs. Hg/Hg_2SO_4)	25
Figura 19. Primera batería de Planté (1859).....	26
Figura 20. Polvo de madera que una vez tratado era añadido a la pasta de plomo.	28
Figura 21. Estructura de la placa negativa con el expansor UP-393: (a y b) antes del ciclado, y (c y d) después del ciclado; (a y c) x1000, (b y d) x10000.....	30
Figura 22. Análisis SEM de la placa negativa de $PbSnCa$ con a) 0.28% y b) 1.70% de contenido de grupos fenólicos (Ph-OH) en la lignina.....	31
Figura 23. Imágenes del SEM de depósitos de Pb sobre un electrodo de disco rotatorio (RDE) en baños que contienen $Pb(CH_3SO_3)_2 + CH_3SO_3H$ con (b y d) y sin (a y c) lignosulfonato de sodio. Densidades de corriente: 50 mA/cm^2 (a y b) y 375 mA/cm^2	32

Figura 24. Tiempo de descarga contra vida útil de las baterías de prueba (corriente constante) con (2-1) BaSO ₄ y una lignina natural; (2-2) y (2-3) BaSO ₄ y ligninas sintéticas	33
Figura 25. Tamaño de cristal a) con y b) sin lignosulfonato, visto en el TXM.	34
Figura 26. De izquierda a derecha: Lignina X, Lignina Y, lignina Kraft (Aldrich) y lignosulfonato de sodio (Aldrich)	41
Figura 27. a) Sistema de dip-coating, b) microscopio electrónico de barrido.....	44
Figura 28. Laminilla de plomo	45
Figura 29. Arriba, configuración utilizada para la voltametría cíclica; abajo, electrodo de trabajo de la celda.....	46
Figura 30. Diagrama de flujo para la voltametría cíclica.....	47
Figura 31. Distribución de tamaño de partícula del negro de humo	49
Figura 32. Esquema de la aglomeración del negro de humo	50
Figura 33. Negro de humo utilizado	51
Figura 34. Esquema de la diferencia en uso de negro de humo con un tamaño de partícula a) pequeño y b) grande	51
Figura 35. Adsorción de un gas sobre una superficie	52
Figura 36. Curvas de adsorción y desorción del N ₂ (77.35 K) sobre negro de humo....	54
Figura 37. Distribución de poros del negro de humo.....	55
Figura 38. Difractograma de rayos X del negro de humo	56
Figura 39. Esquema de una partícula primaria de negro de humo consistiendo de dominios grafiticos dispuestos concéntricamente	56
Figura 40. Espectrograma Raman del negro de humo.....	57
Figura 41. Relación entre la distancia entre defectos, L _a y I(D)/I(G)	58
Figura 42. Espectros de las ligninas a) LX, b) LS, c) LA y d) LY	63
Figura 43. Representación de una porción de molécula de un lignosulfonato.....	63
Figura 44. Representación de una porción de molécula de una lignina Kraft.	63
Figura 45. Estructura de un poli(naftalensulfonato), componente de LY	63
Figura 46. Cromatograma de la señal normalizada registrada vs. el peso molecular...	64
Figura 47. Espectro NMR 2D ¹³ C- ¹ H de una lignina acetilada de Arabidosis.....	67
Figura 48. Espectros de NMR de a) ¹ H y b) HSQC para LX.....	68
Figura 49. Espectros de NMR de a) ¹ H y b) HSQC para LS.....	69
Figura 50. Espectros de NMR de a) ¹ H y b) HSQC para LA.....	70
Figura 51. Espectros de NMR de a) ¹ H y b) HSQC de LY.....	71

Figura 52. A la izquierda, porción de una lignina intacta; a la derecha, porción de una lignina oxidada (oxilignina)	72
Figura 53. Estructura del quitosano	73
Figura 54. Adición de lignina sobre vidrio impregnado con quitosano	73
Figura 55. Sistema de dip-coating utilizado.....	74
Figura 56. Lignina Kraft sobre superficie de plomo.	75
Figura 57. Esquema que muestra la formación de complejos Pb-lignina y su depositación sobre la superficie del plomo	75
Figura 58. Imágenes obtenidas con el microscopio electrónico de barrido con una magnificación de a) x10 000, b) x20 000, c) 80 000 y d) x160 000.....	76
Figura 59. Celda de trabajo, A: contraelectrodo de platino; B: electrodo de referencia de Hg/Hg ₂ SO ₄ ; C: electrodo de trabajo (lámina de Pb).....	77
Figura 60. A la izquierda, oxidación del plomo a +1.5V; a la derecha, laminilla con LA después de 15 ciclos	78
Figura 61. Arriba, celda de trabajo; abajo, electrodo antes y después de ser oxidado.	78
Figura 62. Evolución de hidrógeno gaseoso sobre el electrodo	79
Figura 63. Voltagrama utilizando el electrodo de plomo sin lignina	80
Figura 64. Voltagrama del electrodo de plomo con Lignina X (LX).....	82
Figura 65. Voltagrama del electrodo de plomo con LS.....	82
Figura 66. Voltagrama del electrodo de plomo con lignina Kraft (LA) a pH neutro	83
Figura 67. Voltagrama del electrodo de plomo con lignina Kraft (LA) a pH alcalino	83
Figura 68. Voltagrama del electrodo de plomo con Lignina Y (LY).....	84
Figura 69. Efecto del tamaño de molécula de lignina en la migración de iones Pb ²⁺	87
Figura 70. a) Lignina con un elevado número de ramificaciones, b) lignina con un bajo número de ramificaciones, c) lignina compuesta de cadenas lineal.	87
Figura 71. Voltagrama del electrodo de plomo con Lignina X-carbón.	88
Figura 72. Voltagrama del electrodo de plomo con lignosulfonato de sodio-carbón. ...	89
Figura 73. Voltagrama del electrodo de plomo con lignina Kraft-carbón a pH neutro. .	89
Figura 74. Voltagrama del electrodo de plomo con lignina Kraft-carbón a pH alcalino.	90
Figura 75. Voltagrama del electrodo de plomo con Lignina Y-carbón.	90
Figura 76. Comparación del desempeño de la Lignina X y su mezcla durante el 5º ciclo	91
Figura 77. Comparación del desempeño del lignosulfonato de sodio y su mezcla durante el 5º ciclo	91

Figura 78. Comparación del desempeño de la lignina Kraft y su mezcla durante el 5º ciclo.....	92
Figura 79. Comparación del desempeño de la Lignina Y y su mezcla durante el 5º ciclo.....	92
Figura 80. Intensidad máxima del pico anódico para 5, 10 y 15 ciclos	93
Figura 81. Pico anódico durante el 5º ciclo	94
Figura 82. Cromatogramas de las ligninas: a) LX, b) LS, c) LA y d) LY.....	103

Índice de Tablas

Tabla 1. Métodos de separación de las ligninas a partir de la madera	12
Tabla 2. Ligninas naturales y sintéticas utilizadas.....	40
Tabla 3. Parámetros para la técnica de GPC.....	42
Tabla 4. Estándares de poli(estireno sulfonato) para la curva de calibración.....	42
Tabla 5. Parámetros para el depósito de multicapas de lignina	43
Tabla 6. Clasificación de los negros de humo por tamaño de partícula.....	49
Tabla 7. Correlación del tamaño de partícula primaria y el área superficial.....	51
Tabla 8. Viscosidad de las soluciones de lignina.	65
Tabla 9. Densidad de corriente máxima en pico anódico (mA/cm^2).	93

Capítulo 1

Introducción

La batería es un dispositivo esencial de entre los componentes que comprenden el funcionamiento de un automóvil, pues brinda la energía necesaria inicial para mover los mecanismos del motor que en un principio se encuentran en reposo. Dichos mecanismos requieren una gran energía para entrar en movimiento, por lo tanto, la densidad de corriente entregada por la batería debe ser alta en un tiempo muy pequeño.

Desde su invención y con el paso del tiempo, varias mejoras ocurrieron en cuanto a la estructura de la batería de plomo-ácido, mediante el desarrollo de nuevos materiales, u observando que la supresión o adición de alguno ocasionaban algún beneficio en su desempeño. Dos de estos materiales son el negro de humo y un componente orgánico derivado de las ligninas.

La función del negro de humo añadido a la pasta de los electrodos negativos de la batería es la de proporcionar un área superficial mayor con la cual el electrolito pueda estar en contacto y así generar una corriente lo suficientemente grande, debido a que el óxido de plomo, que posteriormente será reducido a plomo metálico, presenta un área superficial muy baja. Además, el negro de humo presenta cierta tendencia a conducir la corriente eléctrica, contrarrestando los efectos no conductivos del sulfato de plomo que se depositan en el electrodo al momento de la descarga de la batería.

La intromisión de compuestos orgánicos a la batería constituida esencialmente de materiales inorgánicos trajo consigo un beneficio significativo en su desempeño. La importante atención que se le ha prestado a los derivados de las ligninas se debe a, uno, estar compuestos de una matriz aromática con una alta concentración de aniones que propician su adición a los iones de plomo positivo y, dos, tener un alto peso molecular que ocasiona la aparición de su máxima propiedad, la de fungir como un *expansor*, atrapando los iones de plomo en su estructura ramificada, evitando que éstos coalezcan y formen una matriz compacta de plomo al cargar la batería, en su lugar, formando una matriz esponjosa de gran área superficial. En esta tesis se demuestra que la interacción entre el plomo metálico y las ligninas no es buena, pero entre los aniones de lignina y los cationes de plomo es bastante eficiente.

Es, por esto, de gran interés el analizar la interacción que ocurre entre estos dos componentes para tener un panorama más amplio de lo que está ocurriendo en la batería a escala atómica. Esta tesis tiene por objetivo fundamental el analizar y describir el comportamiento de varias ligninas junto con el negro de humo y mencionar qué factores son los que influyen más en la interacción del expansor orgánico y el carbón.

1.1. La batería de plomo-ácido

Una batería es una fuente de energía electroquímica portátil y autosuficiente que convierte directamente la energía química en energía eléctrica, constando de una o más celdas voltaicas. Se pueden lograr mayores voltajes mediante múltiples celdas en una sola batería porque, cuando éstas se conectan en serie (cátodo con ánodo), el voltaje producido es la suma de los voltajes (fems) de las celdas individuales. Las baterías pueden ser recargables, sin embargo, están restringidas tanto a que las reacciones que se llevan a cabo en su interior sean reversibles como a la estructura de los electrodos.

La batería de automóvil de plomo-ácido de 12 V (Figura 1) es una batería perteneciente al grupo de las *baterías secundarias*, es decir, aquéllas que son convertidores de energía diseñados para ser recargados y descargados durante muchos ciclos. Ésta consta de seis celdas voltaicas en serie, en donde cada una produce aproximadamente 2 V. El cátodo de cada celda (electrodo positivo) consta de dióxido de plomo, PbO_2 , empacado en una rejilla metálica. Por otra parte, el ánodo (electrodo negativo) está compuesto de metal plomo. Ambos electrodos están sumergidos en ácido sulfúrico diluido, H_2SO_4 , que cumple la función de cerrar el circuito.

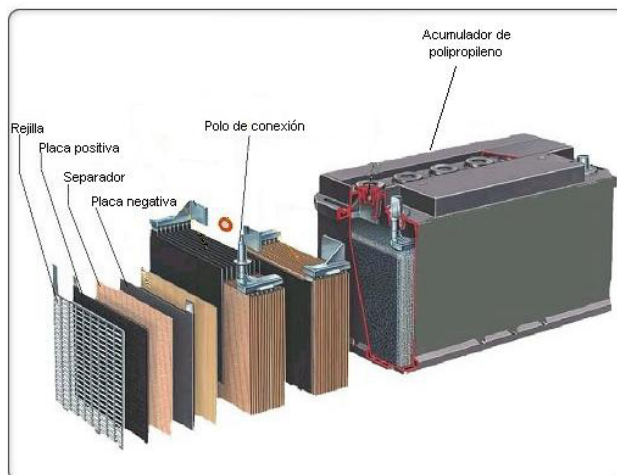
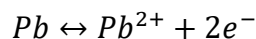


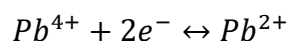
Figura 1. Estructura de una batería de plomo-ácido.

Las reacciones químicas llevadas a cabo en los electrodos se basan en el plomo, pero en diferentes estados de oxidación, Pb^{2+} y Pb^{4+} .

Durante la *descarga*, el plomo elemental es oxidado a Pb^{2+} en los electrodos negativos según la reacción:

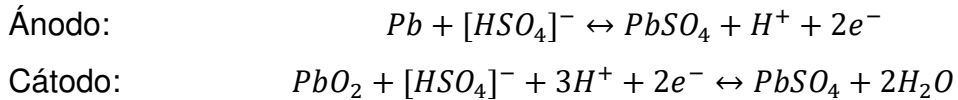


y el Pb^{4+} es reducido a Pb^{2+} en los electrodos positivos



Las flechas apuntan en ambos sentidos indicando que las reacciones pueden revertirse (bajo la aplicación de energía). Este proceso revertido corresponde al proceso de *recarga* de la batería.

La solubilidad de los iones Pb^{2+} en el ácido sulfúrico es extremadamente baja ($\approx 10^{-6}$ mol/L), y cualquier Pb^{2+} formado más allá de esta concentración precipitará como $PbSO_4$. Además, en el electrodo positivo, los iones Pb^{4+} no están presentes en su forma libre, sino como dióxido de plomo, PbO_2 . Tomando en cuenta estos dos hechos, las reacciones completas son:



En el intervalo de concentraciones usado en las baterías, el H_2SO_4 diluido se disocia principalmente en $[HSO_4]^-$. Sólo el 1% de las moléculas de H_2SO_4 se disocian en $2H^+$ y $[SO_4]^{2-}$. Considerando lo anterior, podemos escribir la reacción general como



La energía libre de Gibbs estándar de esta reacción es $\Delta G = -372.6$ kJ, evaluado en la ecuación que lo relaciona con la fem, $\Delta G = -nFE$, resulta en un valor de fem estándar en el equilibrio de $E = 1.931$ V. Este valor estándar aplica cuando las actividades de los componentes solubles de la reacción, H^+ , $[HSO_4]^-$ se acercan a 1 mol/L. Esto se logra aproximadamente por la concentración del ácido de 1.083 mol/L ($\approx 10\%$ o densidad de 1.066 g/cm³).

La dependencia de la fem de equilibrio con la concentración se da por la ecuación de Nernst:

$$E = 1.931 + 0.0592 \cdot \log \frac{a_{H^+} \cdot a_{[HSO_4]^-}}{a_{H_2O}} V$$

La fem en equilibrio de la celda depende solamente de la concentración de ácido. Es independiente de la cantidad de plomo, dióxido de plomo, o sulfato de plomo, mientras estas sustancias estén disponibles en el electrodo.

1.2. Ligninas

1.2.1. Abundancia

La lignina es uno de los tres constituyentes vasculares mayoritarios en las plantas, siendo los otros dos la celulosa y la hemicelulosa. El nombre de lignina deriva del latín *lignum* que quiere decir madera. Después de la celulosa, la lignina es el polímero orgánico más abundante en la naturaleza. Su contenido es mayor en las maderas blandas (27-33%) que en las maderas duras (18-25%) y hierbas (17-24%) [1, 2]. La lignina no se encuentra en algas, líquenes o musgos [3]. La principal función que la lignina tiene en la planta es la de actuar como una barrera contra la evaporación del agua, sobre todo en aquellos lugares donde la presencia de este líquido vital es crítica, por lo tanto, la lignina se presenta en mayor cantidad donde la necesidad de agua es alta.

La mayor concentración de lignina ($\approx 70\%$) se puede encontrar entre las paredes celulares adyacentes y las esquinas, mientras que la menor concentración ($\approx 20\%$) se encuentra en la capa secundaria de las células. Sin embargo, debido al volumen más alto de la capa secundaria, el 80% de toda la lignina contenida se localiza en esta parte. La lignina incluso presenta variaciones en su estructura dentro de la misma planta.

1.2.2. Origen y estructura

No se tiene una representación exacta de la lignina hasta el momento, pero podemos afirmar de manera general que la lignina es un polímero aromático ramificado aleatoriamente, constituido por unidades de fenilpropano metoxiladas y unidas unas con otras mediante enlaces carbono-carbono y enlaces éter. Se puede diferenciar de los otros dos componentes de la madera por su máximo en 280 nm en absorción UV [4].

Una vez que el crecimiento de las células ha finalizado, se forma la lignina mediante la polimerización por deshidrogenación de tres alcoholes *p*-hidroxicinamílicos: (1) *p*-cumarílico, (2) coniferílico y (3) sinapílico, los cuales se forman a partir de la *D*-glucosa [5]. Nótese la similitud de estos alcoholes y que sólo difieren en el número de grupos metoxilo presentes (Figura 2).

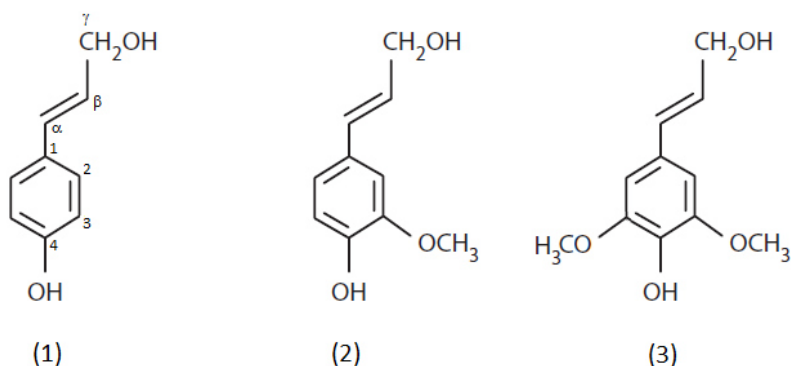


Figura 2. (1) Alcohol cumarílico, (2) alcohol coniferílico y (3) alcohol sinapílico.

De aquí en adelante se usará la nomenclatura para mencionar las posiciones de los carbonos en los anillos aromáticos y las cadenas unidas a ellos como sigue: la posición número 1 corresponde al carbono que está unido a la cadena adyacente, mientras que la posición 4 al carbono unido al oxígeno del grupo fenilo, contrario a la nomenclatura normalmente utilizada (Figura 2-1). Los anillos aromáticos se refieren comúnmente dependiendo de la posición de los grupos metoxilo, siendo la unidad *guayacilo* (G) aquel anillo con el grupo

metoxilo en la posición 3 y que es derivado del alcohol coniferílico (Figura 3a); la unidad *siringilo* (S) al anillo con los dos grupos metoxilo en las posiciones 3 y 5 (Figura 3b), derivado del alcohol sinapílico; y la unidad *p-hidroxifenilo* al anillo que no tiene grupos metoxilo y que proviene del alcohol cumarílico.

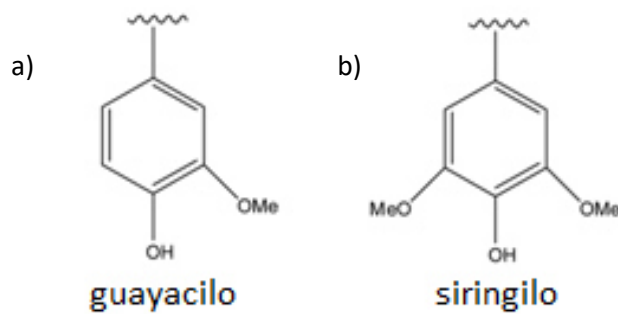


Figura 3. Principales unidades de la lignina.

Los tres monómeros tipo alcohol (unidades de fenilpropano o monolignoles) son oxidados por el peróxido de hidrógeno en presencia de la enzima peroxidasa en radicales fenóxido con un electrón desapareado en las posiciones O-4, C-1, C-3, C-5 y C-β obteniéndose distintas formas de resonancia, como las que se muestran en la Figura 4 para el alcohol coniferílico. Combinaciones aleatorias de dos radicales fenóxido forman los dilignoles, los cuales vuelven a oxidarse y combinarse a oligolignoles hasta finalmente resultar en la lignina polimérica. La posición C-β parece ser la más reactiva, ya que la mayor cantidad de enlaces en la lignina involucran esta posición.

La generación de estructuras de resonancia y la combinación aleatoria de los radicales fenóxido explica por qué la lignina, a diferencia de la mayoría de los polímeros naturales como las proteínas, polisacáridos, ácidos nucleicos y el caucho natural, tiene una estructura irregular.

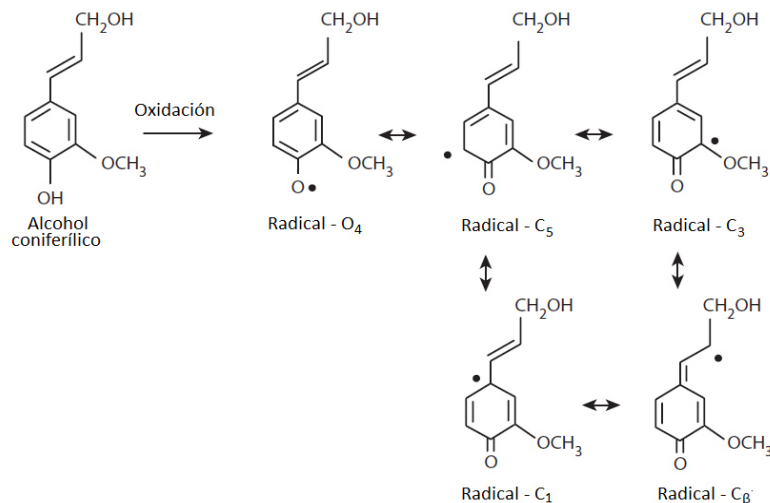


Figura 4. Oxidación del alcohol coniferílico produciendo radicales fenóxido.

Varios estudios han establecido nuevos métodos o comparado los ya existentes para caracterizar las ligninas (Gosselink *et al.*, 2004; Milne *et al.*, 1992; Faix *et al.*, 1998), donde el interés se ha centrado en los análisis de los grupos funcionales que rigen la estructura de la molécula. Los principales grupos funcionales de las ligninas comprenden los grupos hidroxilo (-OH), metoxilo (-OCH₃), carbonilo (-C=O) y carboxílico (-COOH). La proporción de estos grupos dependen del origen genético y de los procesos de extracción de las ligninas.

Esquemas estructurales para la lignina han sido propuestos por varios autores, tales como el de la lignina contenida en la haya (*fagus*) propuesto por Nimz [6], consistiendo en 25 unidades estructurales (Figura 5), y el esquema de 28 unidades de la lignina de madera blanda (Figura 6) propuesto por Sakakibara [7].

Basado en la cantidad de enlaces, 45 – 48% de los enlaces en las ligninas nativas son enlaces éter β -O-4 (Figura 7A) y alrededor del 12% son enlaces β -5-fenilcumaril (Figura 7B). Pequeños porcentajes corresponden a enlaces β - β' -pinoresinol (Figura 7C), 4-O-5' difenileter (Figura 7D) y β -1' difenilmetilo (Figura 7E).

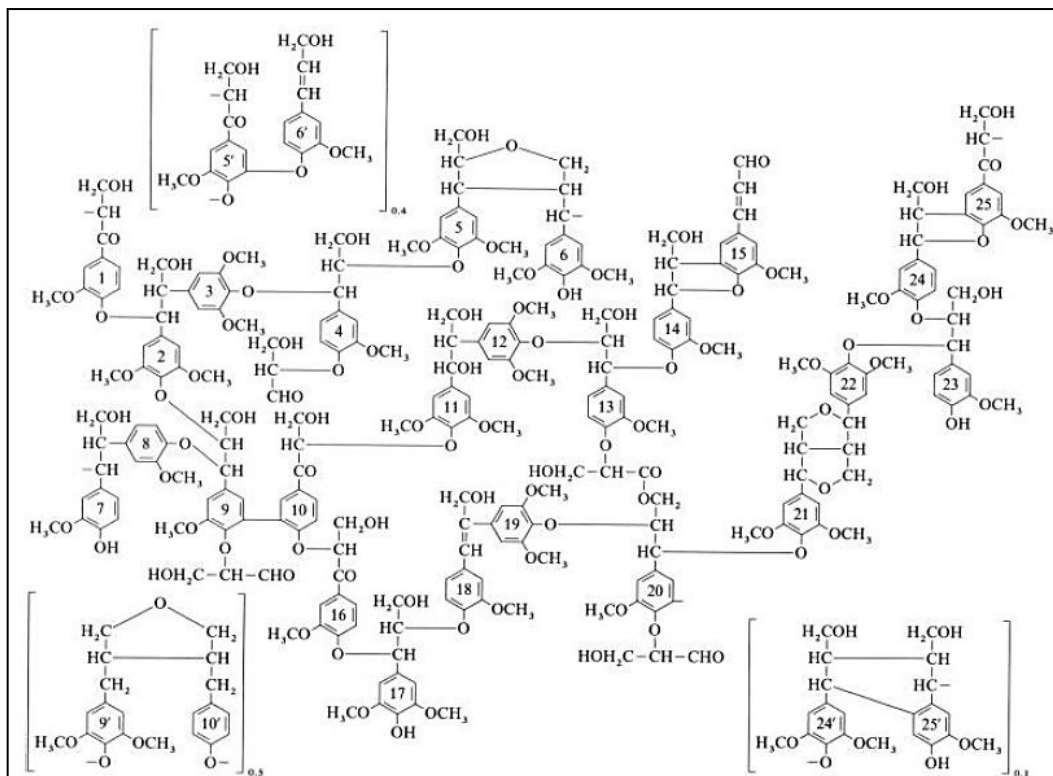


Figura 5. Esquema de la lignina en la haya propuesto por Nimz [6].

Debido a que es un polímero ramificado, las ligninas nativas son insolubles en todos los solventes neutrales (no cargados) a temperatura ambiente. A temperaturas mayores a 100 °C o en solventes alcalinos las ligninas nativas se disuelven parcialmente como resultado de las reacciones de degradación. Las ligninas de madera triturada son solubles en dioxano y acetona conteniendo 5-10% de agua, y en dimetilformamida y piridina. Los lignosulfonatos son solubles en agua, mientras que todas las ligninas aisladas son solubles en soluciones alcalinas. La mayoría de las ligninas se pueden disolver en solventes orgánicos como dimetilsulfóxido, dimetilformamida, dioxano y piridina, al menos para propósitos analíticos.

La masa molar de la lignina *in situ* es desconocida y la de las ligninas aisladas depende de las condiciones utilizadas. En general, la masa molar de las ligninas difiere mucho unas de otras. Para las ligninas comerciales más importantes la masa molar ronda entre 3 000 y 20 000 g/mol.

Además de los grupos cetonas y aldeídos, los grupos funcionales más reactivos en la lignina son los grupos fenólicos, los grupos alcohol bencílico (α -OH) y éter bencílico no cíclicos (α -O-4), los cuales bajo condiciones ácidas o alcalinas son propensos a sufrir reacciones de condensación.

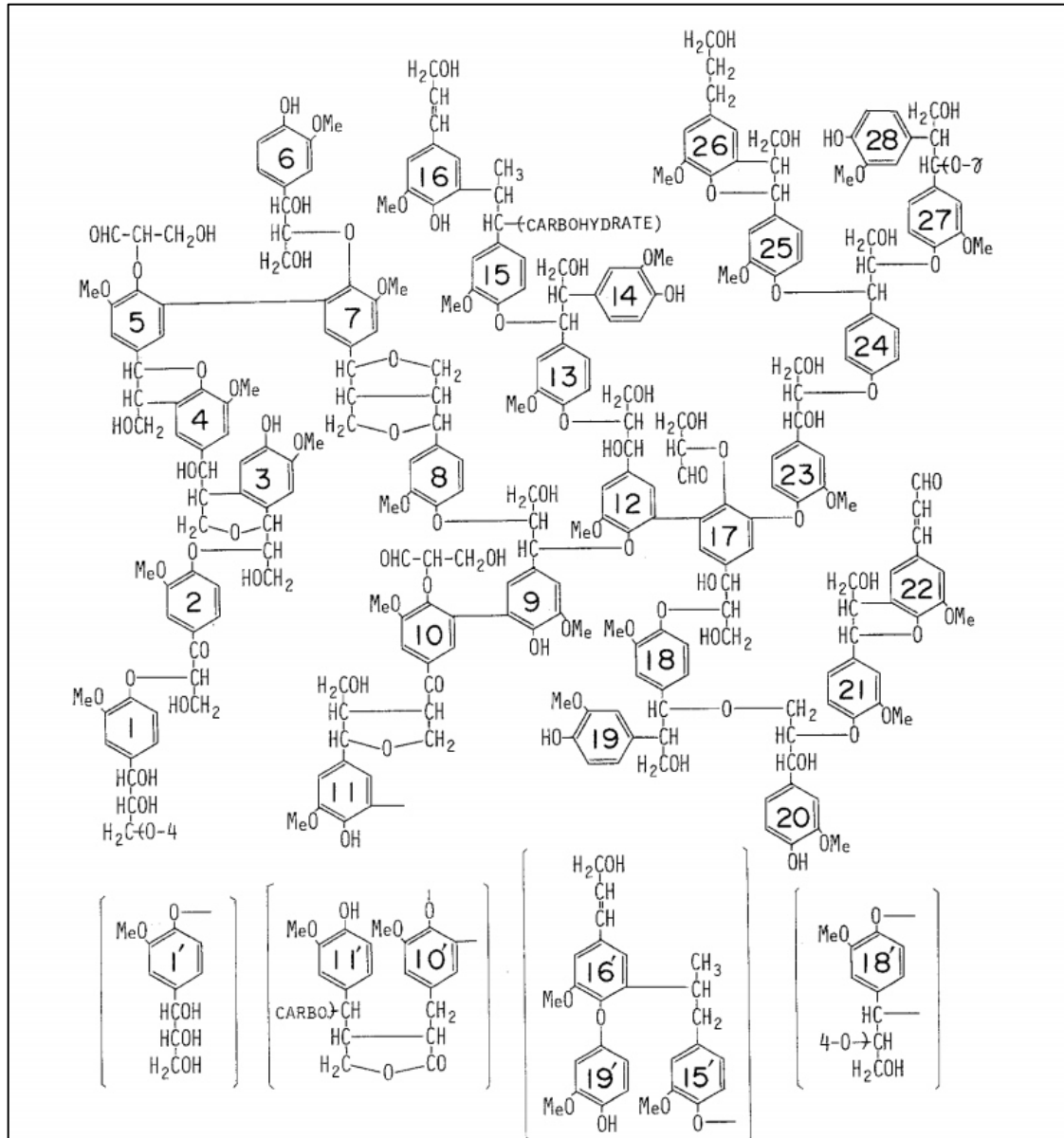


Figura 6. Modelo de la estructura de la lignina en la madera blanda, por A. Sakakibara [7].

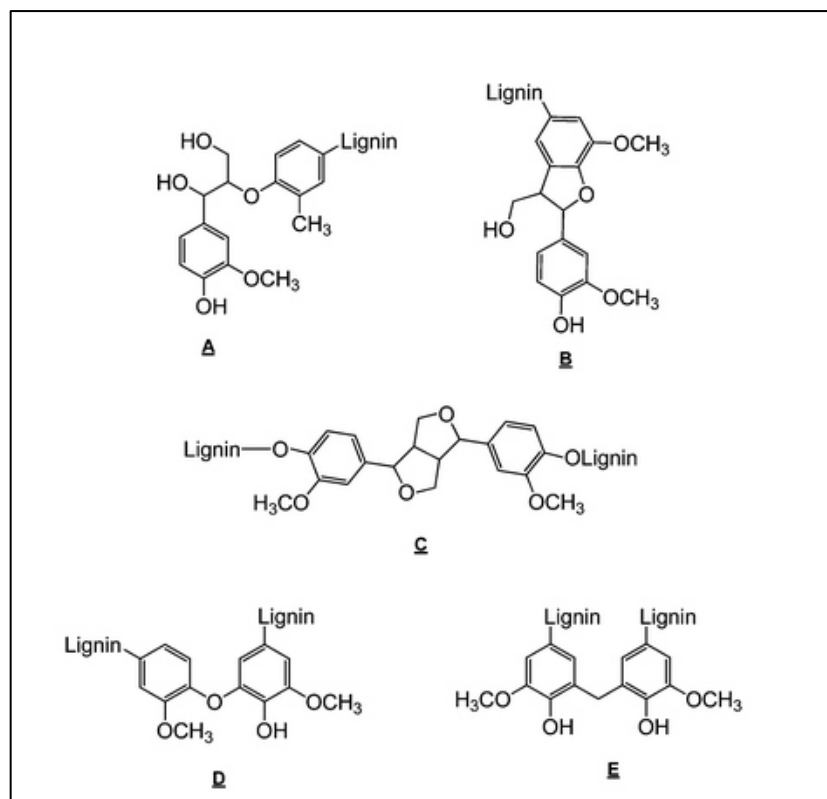


Figura 7. Cinco tipos de enlace en la estructura de las ligninas.

1.2.3. Métodos de obtención

Los métodos de obtención de las ligninas a partir de la madera son variados, dependiendo de los reactivos utilizados, y pueden ser mecánicos y/o químicos. Existe una clase de métodos en los cuales se convierte a la lignina en una sustancia soluble, dejando atrás un residuo insoluble de celulosa y hemicelulosa con los cuales se encontraba combinados en la madera. Una segunda clase de métodos consiste en lo contrario, solubilizando a estos dos últimos componentes y generando un precipitado de lignina que luego se recupera.

La Tabla 1 recoge los métodos más representativos para la extracción de la lignina y algunas de sus características.

Tabla 1. Métodos de separación de las ligninas a partir de la madera [8].

Preparación	Metodología	Observaciones
Lignina de madera molida (milled wood lignin-MWL)	Extracción acuosa con dioxano de la madera finamente molida.	Se obtiene alrededor del 20% de rendimiento de la lignina original.
Lignina enzimática de madera molida (MWEL)	Residuo de la hidrólisis de los carbohidratos de la madera molida.	Rendimiento del 95%, pero contiene 10-12% de carbohidratos.
Lignina enzimática celulosa (CEL)	Fracción soluble resultante de la MWEL.	Similares a la MWL.
Lignina nativa de Braun	Extracto etanólico de madera residual (tamaño de partículas tipo aserrín).	Rendimientos y pesos moleculares más bajos que los obtenidos por MWL.
Ligninas tipo kraft y tipo sulfito	Disolución química de la lignina a elevadas temperaturas y presiones.	No es representativo de la lignina original, importante subproducto de la obtención de papel.
Lignina tipo soda	Disolución alcalina de fibras distintas a la madera como paja, bagazo, caña, etc.	Ligninas de bajo peso molecular, insolubles en agua y con bajos niveles de contaminantes (e.g. azúcares y azufre).
Lignina Klason	Residuos condensados después de la hidrólisis de polisacáridos con ácido sulfúrico.	Insoluble. No es representativo de la lignina original.

Lignina Tipo Sulfito

En este proceso la madera se coloca en un reactor por lotes o digestor a 140-170°C con una solución acuosa de sulfito o bisulfito de sodio, amonio magnesio y calcio durante 6-10 horas y a un pH entre 1.5 Y 5.0, dependiendo

del bisulfito utilizado. Varias reacciones químicas proceden (Figura 8) incluyendo la ruptura de los enlaces entre la lignina y los carbohidratos, la ruptura de los enlaces éter α -O-4 que interconectan a las unidades de lignina y la introducción de grupos sulfonato en las cadenas alifáticas [9], los cuales confieren solubilidad en agua a los fragmentos de lignina.

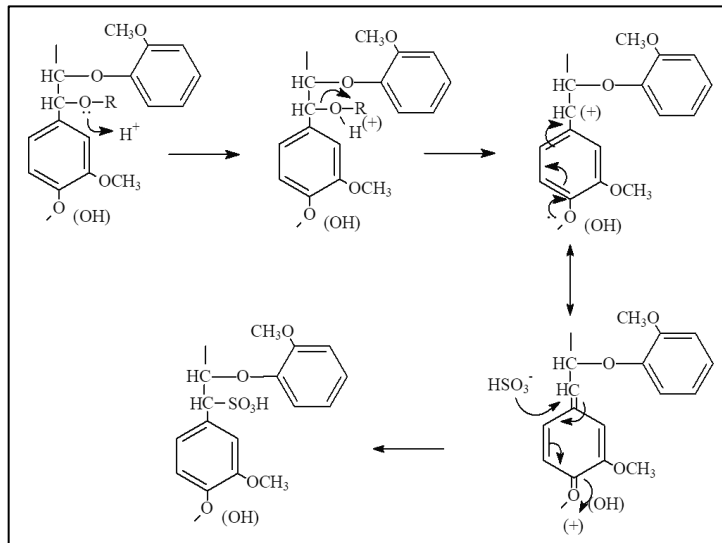
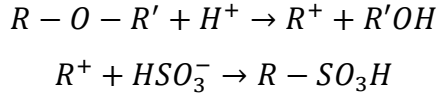


Figura 8. Reacciones que ocurren durante el proceso sulfito.

Durante este proceso se incorpora entre 4-8% de azufre a las moléculas de lignina, principalmente en la formación de los grupos sulfonato. El grado de sulfonación de la lignina industrial es de 0.17-0.65 grupos sulfonato por unidad de fenilpropano (*Lignotech Borregaard*). Además, el proceso sulfito no degrada a la lignina a tal grado como lo hace el proceso Kraft, siendo los lignosulfonatos productos muy utilizados.

Hay un amplio rango de valores de peso molecular reportados para las ligninas extraídas por este proceso, oscilando entre 1,000 y 150,000. Mediante correlaciones espectroscópicas se ha establecido que los lignosulfonatos presentan tamaños de partícula de alrededor de 10 nm (macromoléculas individuales) y 100-200 nm (macromoléculas asociadas) [10].

Lignina Tipo Kraft

El proceso Kraft constituye alrededor del 80 % de la producción de papel en los Estados Unidos. Este proceso involucra la digestión de astillas de madera a alta temperatura y presión, 160 – 180 °C por 1-2 horas, en una solución de sulfuro de sodio, Na_2S , e hidróxido de sodio, NaOH . Esta solución, llamada licor blanco, disuelve la lignina, la cual se encuentra uniendo las fibras de celulosa en la pulpa [11].

En el proceso Kraft, esquematizado en las Figuras 9 y 10, cerca de la mitad de la madera se disuelve, y junto con los químicos añadidos forman un líquido llamado licor negro débil. El licor negro débil se separa de la pulpa mediante lavado y se envía a un sistema de recuperación, donde los compuestos inorgánicos se recuperan y son reusados, mientras que los compuestos orgánicos sirven como combustible para generar vapor y potencia [12].

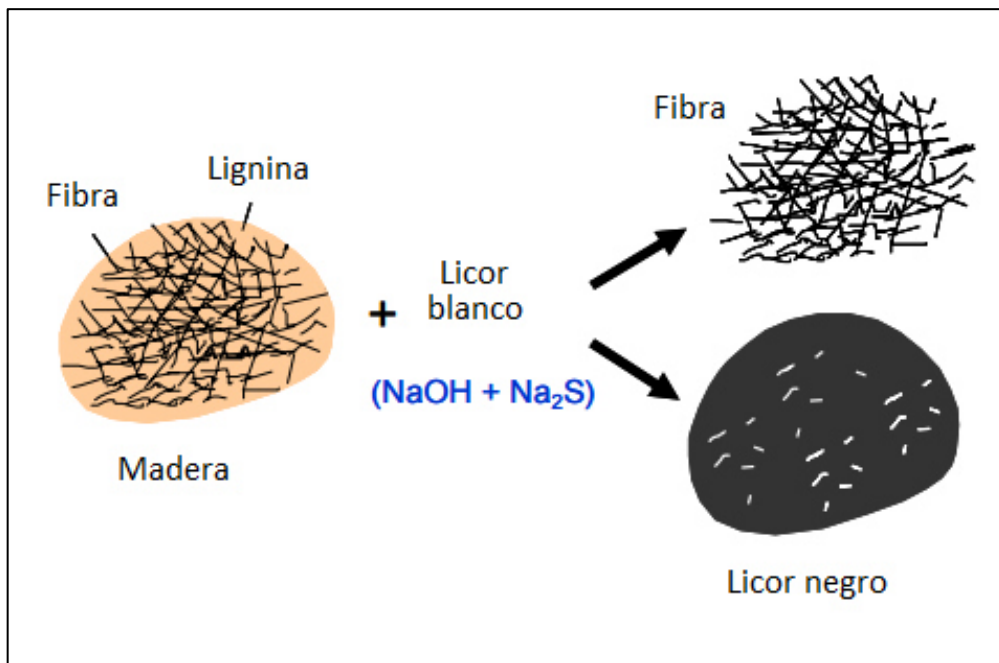


Figura 9. Proceso de pulpeo Kraft. Modificado de Tran *et al.* [12].

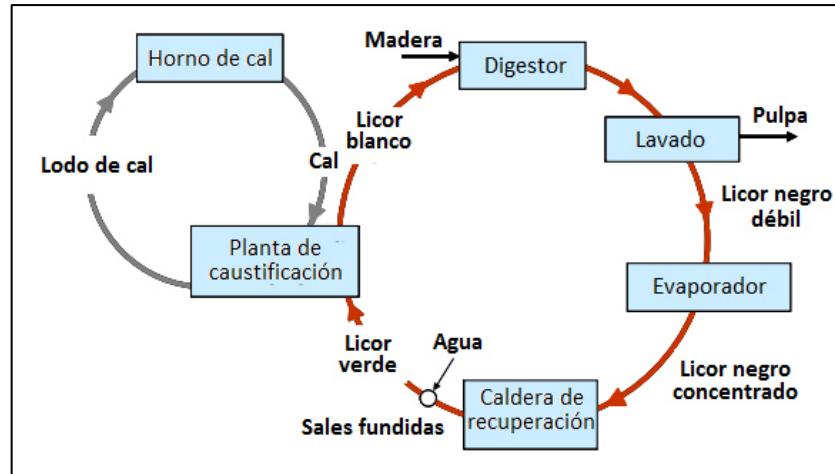
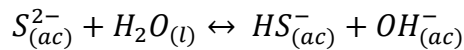
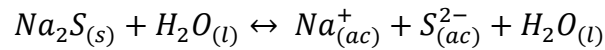
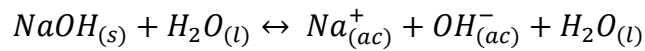


Figura 10. Proceso de recuperación Kraft.

El licor blanco contiene principalmente NaOH y Na₂S. Adicionalmente se pueden encontrar pequeñas cantidades de Na₂CO₃, Na₂SO₄, Na₂S₂O₃, NaCl y CaCO₃. Las sales son disociadas en agua:



El proceso de deslignificación consta de tres etapas: la etapa inicial, etapa intermedia y etapa residual. Durante la etapa de deslignificación inicial, las astillas de madera se impregnan de licor blanco. Posteriormente la temperatura se eleva hasta 140 °C. El contenido de lignina no se ve reducido significativamente (15 a 25%), pero aproximadamente el 40% de las hemicelulosas se degradan durante esta etapa.

En la etapa intermedia de deslignificación, la temperatura excede los 140 °C. Este incremento acelera la reactividad y despolimerización de la lignina. La mayor parte del contenido de lignina se remueve en este paso (aproximadamente el 90%).

Durante la etapa residual se incrementa notablemente la despolimerización de la celulosa y disminuye la deslignificación. Sólo se remueve aproximadamente el 10% de la lignina. [13, 14]. A diferencia de la celulosa y las hemicelulosas, la química de la lignina no está completamente definida. La composición, distribución y estructura de la lignina varía dependiendo del tipo de madera.

La mayoría de los enlaces en la lignina (40 a 60%) son enlaces éter β -aril (β -O-4). Estos enlaces se rompen durante el proceso Kraft. Los éteres usualmente son sustancias inertes, sin embargo, el par solitario de electrones en el átomo de oxígeno es una fuente de reactividad incrementando la polaridad del enlace $-C_{\beta}-O-$, ocasionando que el átomo vecino de carbono se vuelva sensible y vulnerable frente a ataques nucleofílicos. Además, el anillo de benceno aledaño es más estable debido a su estructura de resonancia.

La reactividad del enlace β -O-4 depende de si la estructura es fenólica o eterificada. En la Figura 11 si el grupo R corresponde a un átomo de hidrógeno, H, la estructura es fenólica; por el contrario, si es un átomo de carbono, C, se trata de una estructura eterificada. Bajo condiciones alcalinas, la estructura fenólica es más reactiva que la eterificada, por lo tanto, las reacciones de deslignificación comienzan con rompimientos de estas estructuras (Figura 12).

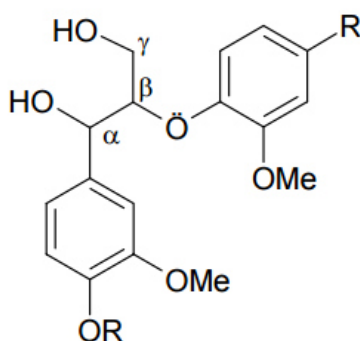


Figura 11. Estructuras fenólica y eterificada de la lignina.

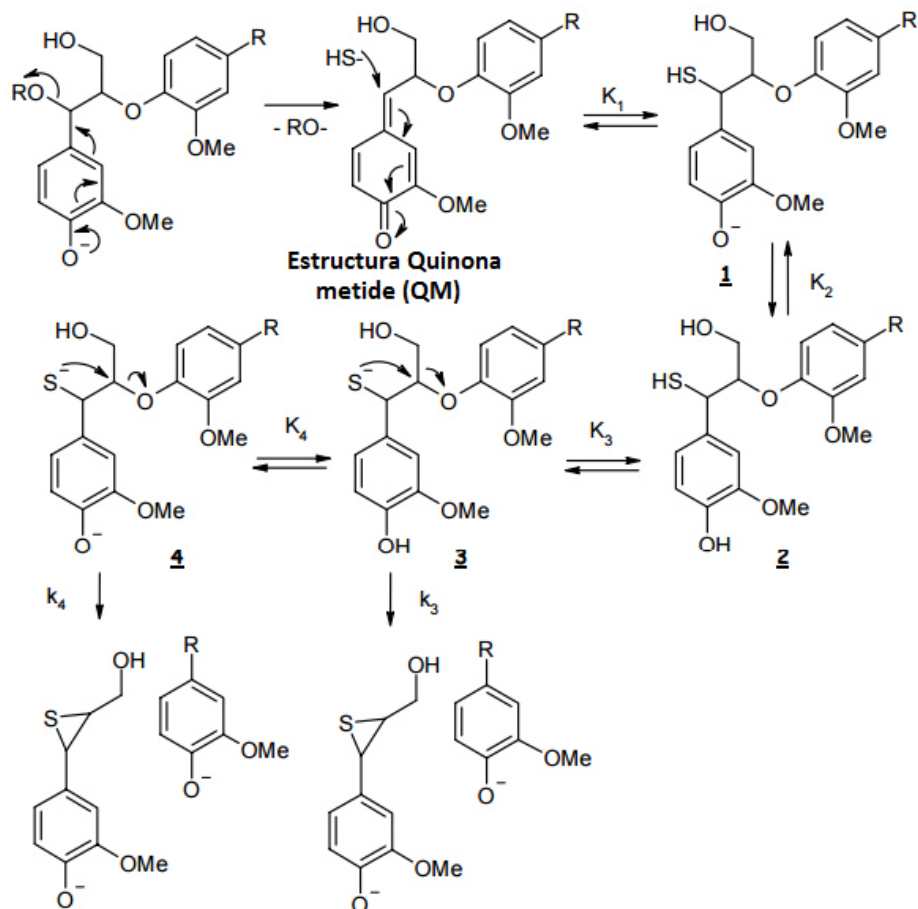


Figura 12. Reacciones que ocurren en la etapa inicial de la deslignificación, rompimiento de los enlaces β -O-4.

El episulfuro intermediario de lignina puede perder azufre elemental para dar lugar a estructuras conjugadas. La eliminación del azufre del episulfuro intermediario explica el relativo bajo contenido de azufre en las ligninas tipo Kraft. A diferencia del proceso sulfito donde la sulfonación produce especies solubles en agua en todo el rango de pH, las reacciones en el proceso Kraft no conducen a la formación de ligninas solubles en agua bajo condiciones ácidas o neutras [15].

En la etapa intermedia de deslignificación, la temperatura es lo suficientemente alta como para que las estructuras no fenólicas reaccionen, las cuales son menos reactivas, como se muestra en la Figura 13.

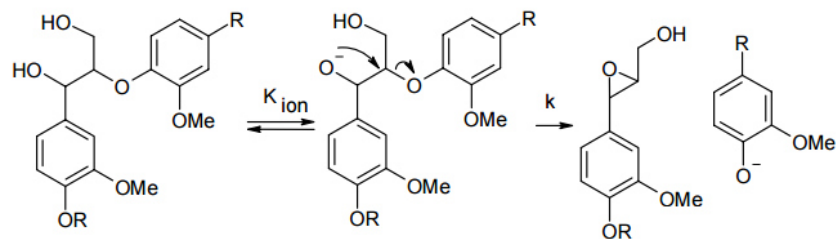


Figura 13. Reacciones que ocurren durante la etapa intermedia de la deslignificación.

Lignosulfonatos

Las moléculas de los lignosulfonatos (Figura 14) contienen un esqueleto de unidades C6-C3 hidrofóbico y ramas hidrofílicas de grupos sulfónico, hidroxilo, carbonilo y fenólico, por lo que poseen un cierto grado de actividad superficial [16]. Además, poseen cargas negativas que exhiben un comportamiento polielectrolítico en solución acuosa debido a la ionización de los grupos funcionales [17, 18]. A pH mayor que 9.0, el grupo hidroxilo en las moléculas se disocia, por lo que la carga negativa de las moléculas se incrementa sustancialmente [19]. En soluciones acuosas, los lignosulfonatos asumen una forma esférica. Las dimensiones de las esferas dependen del pH, debido a la presencia de grupos ácidos en la molécula [20, 21, 22, 23].

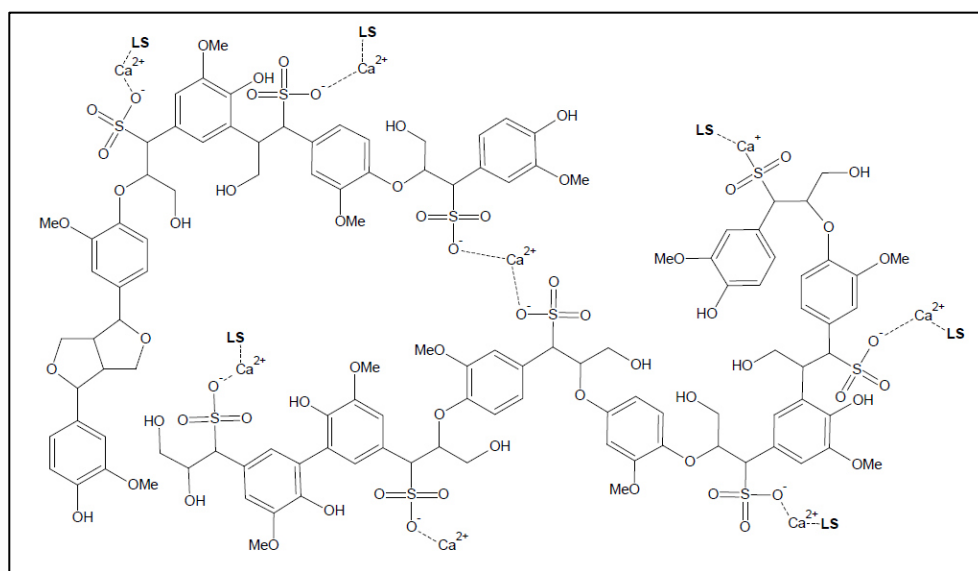


Figura 14. Estructura de un lignosulfonato.

Se ha verificado por Nyman (1986) [24] que los lignosulfonatos tienden a formar agregados en soluciones ácidas debido a la formación de puentes de hidrógeno, mientras que en soluciones básicas los lignosulfonatos se estabilizan estéricamente. **Se sabe que el lignosulfonato toma iones Pb^{2+} [25] mediante sus grupos sulfonato [26] formando complejos lignosulfonato-plomo [27], siendo esto comprobado por Hirai [28].**

1.3. Negro de humo

El negro de humo (*carbon black*) es una forma del carbono cuyas partículas son extremadamente pequeñas, las cuales pueden contener enlaces químicos con hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre. Se forma por pirólisis o por combustión parcial de vapores que contienen carbono. Las partículas del negro de humo comúnmente contienen también cenizas y compuestos hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) [29].

1.3.1. Morfología del negro de humo

La mayoría de las partículas primarias del negro de humo son aproximadamente esféricas. Un número mayor de partículas primarias se aglomeran y forman agregados en forma de cadenas o *clústers*, los cuales tienden fácilmente a aglomerarse aún más.

El diámetro promedio de partícula primaria y su distribución, así como el grado de aglomeración de un negro de humo, varían ampliamente y dependen del proceso de producción, así como de los parámetros utilizados.

El diámetro de una partícula primaria varía entre 5 y 500 nm. Mediante un análisis de espectroscopia electrónica de alta resolución, se demostró que las partículas primarias no son amorfas. Éstas consisten de núcleos relativamente desordenados rodeados por capas de carbón depositadas de

manera concéntrica [30]. El grado de orden aumenta desde el centro hacia la periferia de cada partícula, un fenómeno importante para entender el comportamiento químico del negro de humo.

Los átomos de carbono en cada capa están arreglados aproximadamente de la misma manera que el grafito. Las capas son casi paralelas unas de otras; sin embargo, la posición relativa de estas capas es aleatoria, por lo que no hay un orden definido como en la dirección *c* del grafito. La difracción de rayos X permite la determinación de regiones cristalinas en las partículas primarias del negro de humo. Para la mayoría de los negros de humo, estas *regiones cristalinas* son de 1.5 – 2.0 nm de longitud y 1.2 – 1.5 nm de alto, correspondiente a 4 – 5 capas [31]. La fracción de negro de humo cristalino o bien ordenado varía entre 60 y 90 %.

La morfología de las partículas primarias del carbon black sugiere que, durante su formación, los primeros núcleos producto de la pirólisis se condensan desde la fase gaseosa. Posteriormente sobre la superficie de la partícula en crecimiento son adsorbidas capas de carbón, de modo que la orientación de las capas es siempre paralela a la superficie de la partícula.

1.3.2. Área superficial

El área superficial específica de los negros de humo industriales varía ampliamente, algunos teniendo áreas superficiales tan pequeñas como 8 m²/g; sin embargo, los pigmentos más finos pueden alcanzar a tener áreas superficiales tan grandes como 1000 m²/g. En general, los negros de humo con áreas superficiales específicas mayores a 150 m²/g son porosos, con un diámetro de poro menor a 1.0 nm. El área entre los poros puede incluso superar el área geométrica externa de las partículas.

1.3.3. Capacidad de adsorción

Debido a su gran área superficial, los negros de humo poseen una capacidad remarcable para adsorber agua, solventes y polímeros, dependiendo de la química de superficie. La capacidad de adsorción se incrementa al aumentar el área específica y la porosidad. Los negros de humo con altas áreas superficiales pueden adsorber hasta un 20% en peso de agua cuando se exponen a aire húmedo.

1.3.4. Densidad

Diversos análisis mediante el método de desplazamiento de helio han arrojado valores de densidad entre 1.9 y 2.1 g/cm³ para diferentes grados de negro de humo. Un valor promedio de 1.86 g/cm³ se utiliza comúnmente para el cálculo de áreas de superficie mediante microscopía electrónica.

1.3.5. Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica del negro de humo es inferior a la del grafito y depende del tipo de proceso de su fabricación, así como del área superficial específica y estructura. La compresión o concentración de negro de humo puro juega un rol importante debido a que la principal limitante en la conductividad eléctrica es la resistencia de transición entre las partículas vecinas.

Los negros de humos conductores eléctricos han recibido especial atención para la manufactura de compósitos conductores. En general, la conductividad eléctrica del negro de humo aumenta al incrementarse el carácter gráfitico de la superficie. El principal obstáculo para el flujo de los electrones en el negro de humo se localiza en la interfaz entre partículas primarias, dándose el efecto túnel donde los electrones brincan los espacios entre los distintos

agregados. Siguiendo la teoría de contacto de Mrozowski y Holm [32], está claro que la conductividad eléctrica depende de la distancia de separación entre las partículas [33] y en su tamaño promedio [34]. También depende en cierta medida de la naturaleza y cantidad de impurezas presentes en la superficie, así como de la presencia de ciertos grupos funcionales. Para los negros de humo térmicos la conductividad generalmente se ve incrementada al disminuir los grupos funcionales de oxígeno y azufre en la superficie.

Entre más cerca estén las partículas de los agregados unas con otras, mayor será la conductividad eléctrica del negro de humo. [35]. Como referencia, la Figura 15 muestra el efecto de la presión de compresión sobre la conductividad eléctrica de varios tipos de negro de humo [36].

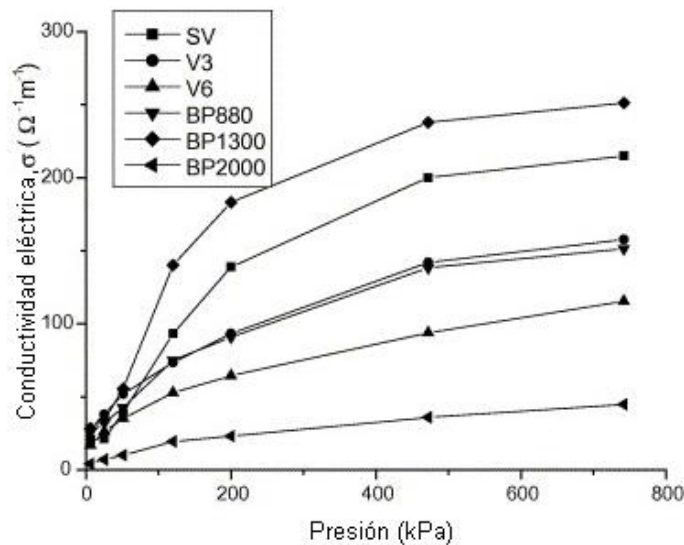


Figura 15. Conductividad térmica contra presión, para varios negros de humo [36].

La adición de carbón al electrodo negativo de la batería reduce el sobrepotencial de la reacción de evolución de hidrógeno [37], propiciando la pérdida de agua y ocasionando a la larga que la batería falle. Por lo tanto, se debe tener en cuenta la proporción adecuada del material. Se ha demostrado que el carbón activado y el negro de humo con dosificaciones óptimas generan un mayor desempeño en las baterías [38, 39].

1.4. Comportamiento electroquímico del plomo en ácido sulfúrico

La determinación de las especies presentes en el sistema de plomo/ácido sulfúrico es de gran importancia para entender el comportamiento del plomo en una batería de plomo-ácido. La Figura 16 presenta el análisis por difracción de rayos X de cada una de las fases presentes en el sistema en función del potencial aplicado.

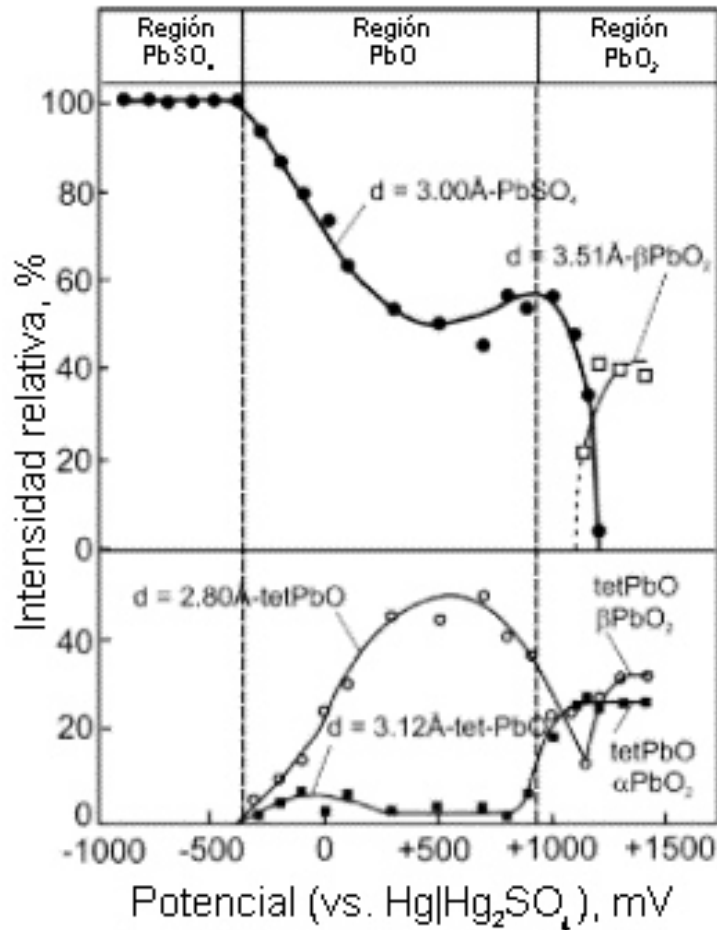


Figura 16. Intensidad relativa de las líneas de difracción de rayos X para diferentes fases en la capa anódica formada sobre plomo en H₂SO₄ 1N como función del potencial de oxidación (vs. Hg/Hg₂SO₄) [40, 41].

El análisis concluye que se forman tres sistemas durante la polarización del electrodo de plomo en una solución de H_2SO_4 , los cuales se encuentran esquematizados en la Figura 17 y son:

- a) **Sistema Pb/PbSO₄**, estable a potenciales entre -0.97 y -0.40 V (vs. Hg/Hg₂SO₄).
- b) **Sistema Pb/PbO/PbSO₄**, el cual es estable entre valores de potencial entre -0.40 y +0.95 V (vs. Hg/Hg₂SO₄).
- c) **Sistema Pb/PbO₂**, el cual se forma a potenciales por encima de +0.95 V.

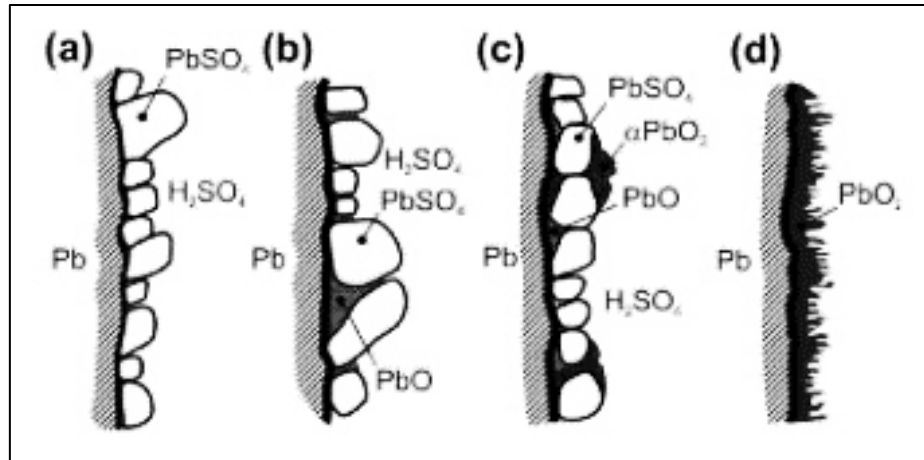


Figura 17. Representación de los sistemas anódicos: a) Pb/PbSO₄, b) Pb/PbO/PbSO₄ y c) sistema formado a +0.95 V, y d) Pb/PbO₂ [41].

Al polarizar el electrodo de plomo en ácido sulfúrico realizando un barrido de potencial, se obtiene una gráfica como la que se muestra en la Figura 18. En el barrido anódico, la corriente producto de la oxidación del plomo aumenta debido a la reacción electroquímica de la formación de iones Pb^{2+} . Cuando el potencial toma valores más positivos, una capa de $PbSO_4$ se forma sobre la superficie del electrodo y se alcanza un pico en la corriente. La capa de $PbSO_4$ tiene un efecto pasivante por lo que la corriente rápidamente decrece. Durante el barrido catódico la capa sólida de $PbSO_4$ es reducida a Pb, produciendo un pico de corriente catódico.

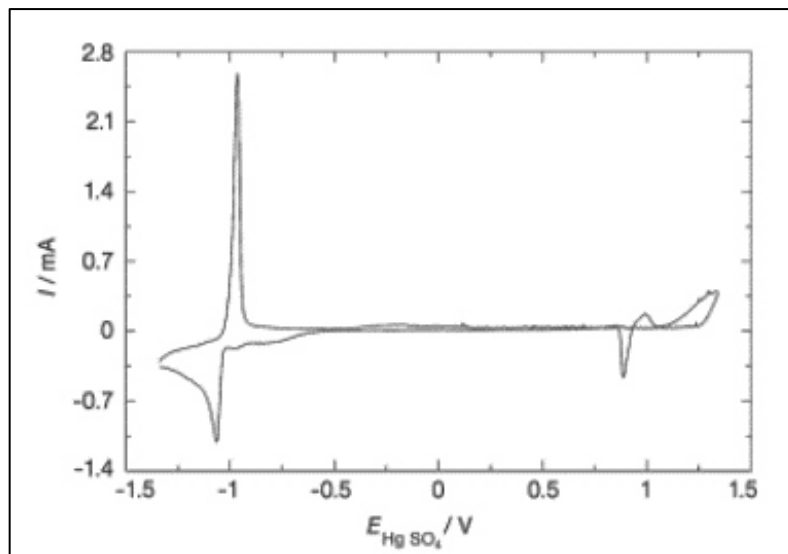


Figura 18. Voltagrama de la reacción del electrodo de plomo en ácido sulfúrico 1M a 2 mV/s (vs. Hg/Hg₂SO₄) [42].

A valores altos de corriente, es difícil mantener el balance de masa y carga que son necesarios para que los mecanismos de disolución-precipitación sucedan. Cuando los cristales de sulfato de plomo son pequeños, el flujo de los iones a los sitios de reacción pueden determinar la rapidez de la reacción. Al incrementarse el tamaño de los cristales, el producto de descarga puede volverse resistente al proceso de carga y, en consecuencia, el potencial aumenta, desviando la corriente a la reacción parásito de evolución de hidrógeno. Se ha encontrado que ciertas formas de carbón pueden minimizar la formación irreversible de sulfato de plomo en o sobre el material activo negativo.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. Trabajos previos

La batería de plomo y ácido ha ido evolucionando en cuanto a su estructura y funcionamiento desde sus inicios en el siglo XIX hasta la actualidad, siendo su invención atribuida al físico francés Gaston Planté, en 1859. La batería de Planté fue la primera batería que podía ser recargada pasando una corriente a través de ella. Su primer modelo consistió en dos hojas separadas por tiras de goma enrolladas en una espiral (Figura 19). Se usó principalmente para encender las luces de los carruajes al detenerse en una estación. En 1881, Camille Faure desarrolló una versión mejorada de la batería que consistía en una rejilla de plomo, en donde se comprimía una pasta de dióxido de plomo.

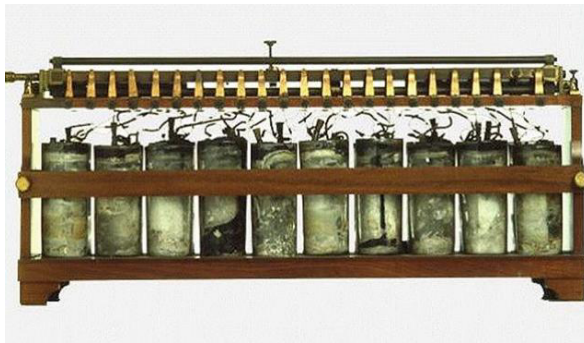


Figura 19. Primera batería de Planté (1859) (tomada de www.spinfold.com).

El electrodo negativo o ánodo de la batería, el cual está hecho de metal de plomo y algunos aditivos (muchas veces llamado de manera conjunta como material activo negativo), ha sido extensamente investigado y trabajado durante el siglo pasado y el actual. La necesidad de incrementar la transferencia de carga desde el ánodo al cátodo nos lleva a incrementar la rapidez de las reacciones que se llevan a cabo, siendo clave en aquellas regiones donde el clima frío es predominante. El aumento del área superficial del ánodo expuesta al electrolito nos proporciona tal fin, por lo que innumerables experimentaciones han sido realizadas en las últimas décadas.

En cada ciclo de carga y descarga las placas negativas necesitan regenerar su estructura *expandida* para prevenir la pérdida de capacidad por disminución del área superficial. Este problema se ha aminorado con la adición de aditivos llamados *expansores*, cubriendo tres tipos de agentes: 1) negro de humo, 2) sulfato de bario, y 3) compuestos orgánicos derivados de la lignina.

T. Willard, fundador de la Willard Storage Company descubrió que, al cambiar los separadores de madera de las placas negativas y positivas por separadores de caucho, las baterías presentaban fallas al trabajar en los climas fríos del norte de Estados Unidos, dándose cuenta que alguna sustancia en la madera tenía un efecto benéfico en el desempeño de la batería, sobre todo a bajas temperaturas y a altas demandas de corriente. En 1924 patentó la mezcla de las pastas de plomo de las placas positivas y negativas (Patente No. US1505990 A) con lignina derivada de la madera (preferentemente el roble), la cual se producía moliendo la madera finamente (Figura 20) y tratando el polvo con ácido sulfúrico al 72% para eliminar la celulosa y hemicelulosa.



Figura 20. Polvo de madera que una vez tratado era añadido a la pasta de plomo.

Cierto tiempo pasó para que empezara la comprensión de lo que realmente estaba ocurriendo a nivel molecular. Los misterios empezaban primero por saber cómo era la molécula de la lignina que ocasionaba estos efectos inesperados, para en base a ello proponer mecanismos entre dicho compuesto orgánico y los electrodos de la batería de plomo y ácido. Esto dio pie a no sólo utilizar a la lignina en una mera receta, sino a comprender su función dentro del proceso para poder realizar posteriores mejoras, ya sea mediante la modificación de su estructura molecular o la cantidad utilizada.

Kasparov y Novoderezhkin en Rusia, establecieron los primeros intentos por sustituir a los lignosulfonatos como expansores [43, 44]. La principal razón fue que este tipo de expansores orgánicos no eran compatibles con el ácido α -oxi-naftólico, el cual se utilizaba como inhibidor de la oxidación del plomo [45].

Aidman [46] revisó el mecanismo de interacción de los expansores de naturaleza orgánica (llámese éstos a aquellos materiales que regeneran la estructura porosa del electrodo, previniendo la excesiva contracción del plomo que causa la pérdida de capacidad) en las placas negativas de la batería. Debido a sus propiedades superficiales, los expansores orgánicos se pueden adsorber en el plomo esponjoso, así como en la superficie de los cristales de PbSO_4 que se forman durante la descarga. En ambos casos, el crecimiento del

crystal es inhibido por el expansor durante el proceso de disolución/precipitación. Sin el expansor, el proceso de descarga crea nuevos centros de cristalización para el PbSO_4 en los sitios libres del metal hasta que toda la superficie está cubierta con una capa gruesa de sulfato. Aidman examinó los tamaños de los cristales de PbSO_4 *con* y *sin* expansor orgánico basado en naftaleno (SYNTAN), encontrando que, al no utilizar el expansor, el diámetro de los cristales era significativamente mayor en diámetro, no reduciéndose por completo durante el proceso de recarga, y ocasionando en consecuencia una baja capacidad y pobre ciclo de vida de la batería.

Pavlov [47] analizó ocho tipos de lignosulfonatos para determinar su desempeño en cuanto a la eficiencia en los expansores en las placas negativas de baterías de plomo y ácido. Dichos lignosulfonatos fueron introducidos a la pasta durante su preparación. Encontró que las ligninas UP-393 (Figura 21), M, D, Vanisperse-A y UP-414 tenían un efecto significativo sobre las placas negativas. Logró correlacionar un buen desempeño de las ligninas con un número bajo de peso molecular promedio, un alto contenido de grupos funcionales $-\text{COOH}$, un bajo contenido de $-\text{OCH}_3$ y S orgánico y alta pureza de la lignina.

La investigación del mecanismo de reacción entre los electrodos de plomo y el electrolito de ácido sulfúrico ha sido de gran interés, pues, además de llevarse a cabo dentro de una batería de gran utilidad, la gran cantidad de especies involucradas hacen que el sistema sea de una gran complejidad. Pavlov [48, 49] además propuso un mecanismo en el cual la capa de sulfato de plomo formada durante el proceso de descarga actúa como una membrana semipermeable que permite que las especies H_2O , H^+ , OH^- y Pb^{2+} pasen a través de ella, pero no así los iones SO_4^{2-} y HSO_4^- . Para preservar la neutralidad en los poros de los cristales, la red tiende a volverse alcalina.

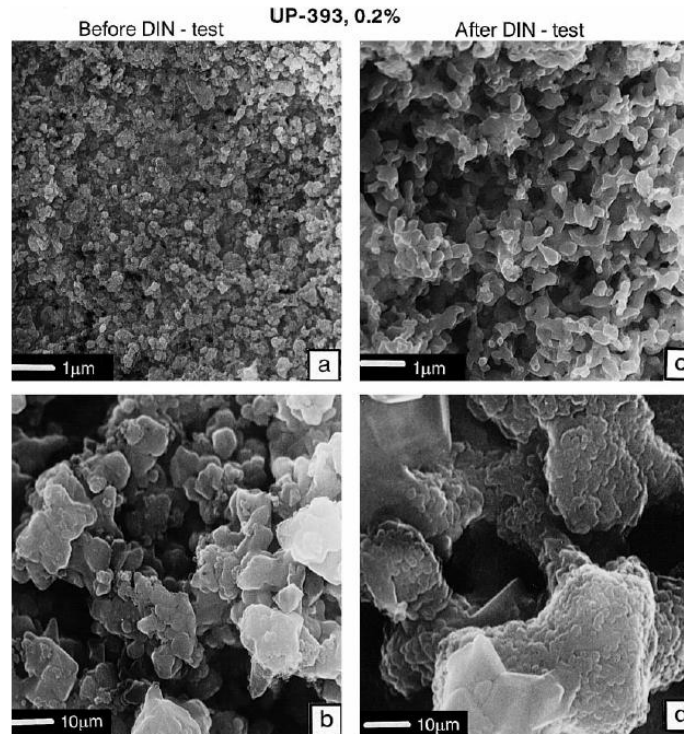


Figura 21. Estructura de la placa negativa con el expansor UP-393: (a y b) antes del ciclado, y (c y d) después del ciclado; (a y c) x1000, (b y d) x10000, tomado de la referencia [47].

Myrvold [50] investigó los efectos y la interacción del lignosulfonato UP-414 con el plomo puro, óxido de plomo (II), óxido de plomo (IV), sulfato de plomo, sulfato de bario y negro de humo y una comparación con el lignosulfonato Vaniperse A y otras ligninas comercialmente utilizadas. Concluyó que no hay adsorción de los lignosulfonatos a la superficie del plomo puro. Sin embargo, con el óxido de plomo (II) ocurre todo lo contrario, la adsorción ocurre rápidamente y de una manera fuerte. Los iones plomo que salen de la superficie del óxido forman complejos con las moléculas del lignosulfonato para generar compuestos más hidrofóbicos. Esto permite a los lignosulfonatos normalmente cargados negativamente adsorberse a sustratos cargados también negativamente.

A su vez Saito [51] también investigó la reacción entre la lignina y la superficie oxidada de laminillas de plomo mediante experimentos de inmersión

en soluciones de lignina y agua ultrapura, obteniendo polarogramas anódicos en ácido sulfúrico *con* y *sin* solución de lignina y por microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) para observar la superficie de la muestra después de la polarización anódica. Llegó a una conclusión similar a la de Myrvold, la lignina reacciona con el óxido de plomo en la superficie de las laminillas formando depósitos que suprimen la pasivación del plomo durante la reacción con el ácido sulfúrico.

Matrakova *et al.* [52] estudió la influencia de los *grupos fenólicos* contenidos en la lignina sobre el desempeño de las placas negativas del acumulador de plomo-ácido (Figura 22), encontrando que el ciclo de vida y capacidad en baterías con rejillas de PbSb se ve influenciado negativamente al incrementarse los grupos fenólicos en la lignina (expansor), mientras que en las baterías con rejillas de PbSnCa, la cantidad de grupos fenólicos no influía en el desempeño. Se probó experimentalmente que la lignina reaccionaba con los iones de las rejillas formando compuestos metal-lignina.

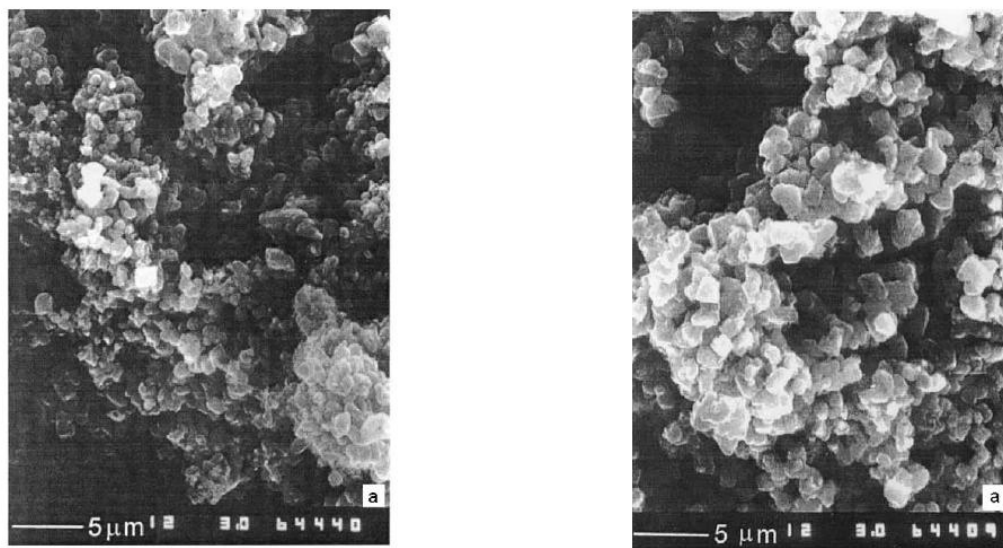


Figura 22. Análisis SEM de la placa negativa de PbSnCa con a) 0.28% y b) 1.70% de contenido de grupos fenólicos (Ph-OH) en la lignina, tomado de la referencia [52].

La utilización de herramientas relativamente modernas como lo es la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM, por sus siglas en inglés) alcanzó su auge en las últimas décadas, donde Hirai [53, 54] combinó la técnica de voltametría cíclica con la Microscopia de Fuerza Atómica, al investigar el efecto de un lignosulfonato sobre electrodos de plomo en ácido sulfúrico con distintas concentraciones de ácido y lignosulfonato. Encontró que la intensidad del pico anódico (oxidación del plomo) se veía incrementado con la concentración del lignosulfonato cuando la concentración del ácido era baja.

Hazza *et al.* [55] estudió el sistema de placas de plomo (ánodo) y dióxido de plomo (cátodo) en un electrolito de ácido metansulfónico (mucho más soluble y disociable que el ácido sulfúrico, pero presentando características similares), observando que el desempeño de baterías era mayor al agregar aditivos, resaltando el potencial del lignosulfonato de sodio para reducir la rugosidad del plomo en el ánodo (Figura 23).

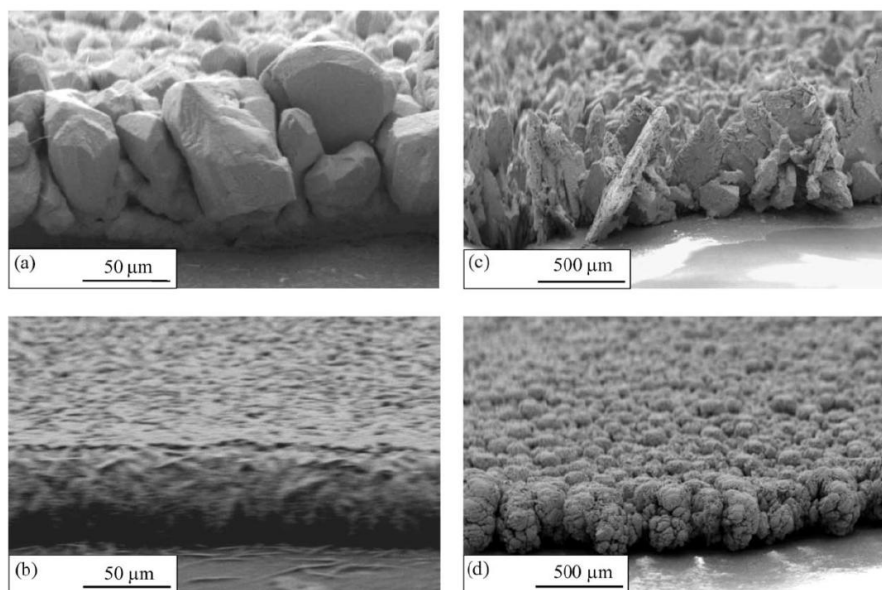


Figura 23. Imágenes del SEM de depósitos de Pb sobre un electrodo de disco rotatorio (RDE) en baños que contienen $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ con (b y d) y sin (a y c) lignosulfonato de sodio. Densidades de corriente: 50 mA/cm^2 (a y b) y 375 mA/cm^2 .

Sawai et al. [56] examinó como afectaban los aditivos sobre el material negativo de las baterías de plomo-ácido, en cuanto a cómo se prevenía la acumulación progresiva del sulfato de plomo en las placas negativas durante operaciones de descarga a alta rapidez (HRPSoC). Encontró que, entre los aditivos añadidos, la lignina *sintética* utilizada fue la más efectiva para incrementar la vida útil de la batería (Figura 24). Adicionalmente concluyó que el proceso de crecimiento de los cristales de $PbSO_4$ en cada ciclo era mucho menor cuando se utilizaba una lignina sintética en comparación con una lignina natural.

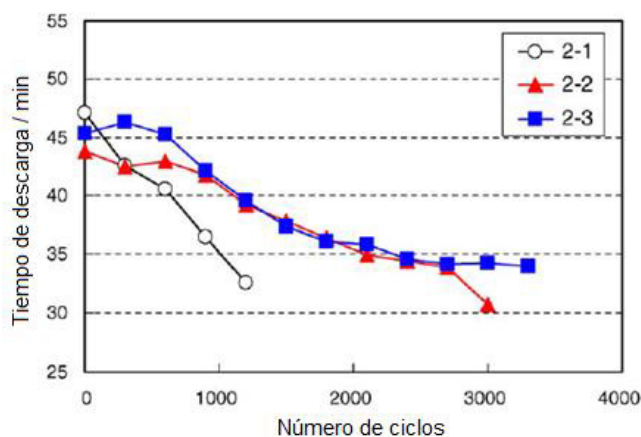


Figura 24. Tiempo de descarga contra vida útil de las baterías de prueba (corriente constante) con (2-1) $BaSO_4$ y una lignina natural; (2-2) y (2-3) $BaSO_4$ y ligninas sintéticas, tomado de la referencia [56].

En ligninas carentes de grupos sulfónico, Guo *et al.* [57] encontró que los iones plomo (Pb^{2+}) son más afines a la lignina que otros iones (como Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} y Ni^{2+}), donde la adsorción es atribuida principalmente a los grupos fenólico y carboxílico, siendo los primeros de mayor afinidad a los cationes.

Por su parte, Blecua *et al.* [58] analizó el comportamiento del carbón y los lignosulfonatos en su papel de aditivos sobre el desempeño de baterías de plomo y ácido (2 V/1 Ah) diseñadas para vehículos híbridos. Encontró que los carbones con el tamaño de partícula más grande muestran una mejora en la aceptación de carga y el ciclo de vida durante pruebas de Estado Parcial de Carga (*Partial State of Charge*, PSoC). Esta mejora se debe a que las partículas del carbón actúan como un super-capacitor durante la carga de la batería,

además de reducir la sulfatación de las placas. También reportan que los lignosulfonatos con un mayor grado de sulfonación, favorecen la reacción de evolución de hidrógeno, debido a la presencia de un mayor número de grupos ácidos.

Knehr [59] investigó el crecimiento de los cristales de PbSO_4 sobre el plomo en ácido sulfúrico en ausencia y presencia de lignosulfonato de sodio mediante las técnicas de SEM y Microscopía de Transmisión de Rayos X *in situ* (TXM). Concluyó que el lignosulfonato retarda el crecimiento de los cristales, produciendo una densa capa fina de éstos. Esto se debe a que el lignosulfonato favorece la rapidez de aparición de un mayor número de cristales, reduciendo por ende la rapidez de crecimiento de los ya existentes (Figura 25).

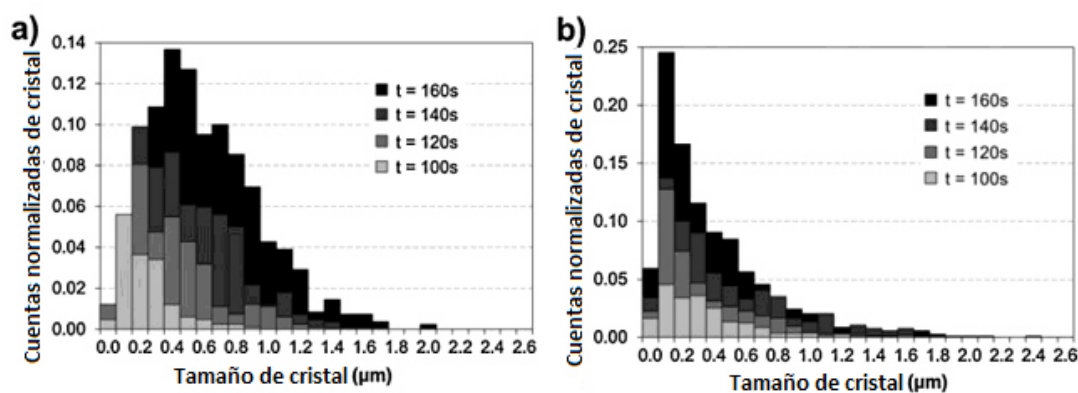


Figura 25. Tamaño de cristal a) con y b) sin lignosulfonato de sodio, visto en el TXM. Tomado de la referencia [59].

Boden [60] realizó estudios en cuanto a la efectividad de los aditivos orgánicos sobre baterías de plomo-ácido utilizando tanto ligninas naturales como sintéticas. Los aditivos Lomar B, Vanisperse A y Maracell XC-2 presentaron un buen desempeño inicial a bajas concentraciones (0.25%), manteniendo una eficiencia que fue mayor que $100 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ después de 100 ciclos. Sin embargo, a mayores concentraciones de aditivo (0.75%) la lignina sintética Lomar B presentó un 20% más de utilización de los electrodos negativos sobre los aditivos naturales.

2.2. Enfoque de la tesis

2.2.1. Justificación

Es deseable incrementar el conocimiento sobre la interacción entre los componentes de los expansores, tales como el negro de humo y la lignina con el plomo de los electrodos negativos, para poder describir cómo se ve afectado el desempeño de la batería de plomo y ácido debido a dicha interacción. Es por esto que se decidió profundizar en esta tesis en cuanto a este aspecto al observar el efecto del tipo de lignina junto con el negro de humo, que puede ser trasladado a los procesos que ocurren en la batería.

2.2.2. Hipótesis

Es posible obtener diferencias en el desempeño electroquímico utilizando diversos tipos de agregados moleculares lignina – carbón, cuyo fin último es el de proporcionar un incremento en el área superficial del ánodo de plomo, siendo así posible seleccionar el sistema con el mejor desempeño electroquímico.

2.2.3. Objetivos

Objetivo general

Analizar de manera cualitativa y cuantitativa la interacción entre los diferentes tipos de lignina y el carbón mediante las técnicas de adsorción y voltametría cíclica, con el objetivo de determinar la combinación óptima para su posible uso en el ánodo de una batería de plomo y ácido.

Objetivos particulares

1. Caracterizar diferentes tipos de ligninas naturales y sintéticas por medio de las técnicas de Cromatografía por Permeación de Gel (GPC), espectroscopia infrarroja (FTIR), resonancia magnética nuclear (NMR) y pruebas de viscosidad para obtener más información acerca de su estructura y funcionalidad.
2. Realizar la caracterización del negro de humo mediante las técnicas de difracción de rayos X, espectroscopia Raman y adsorción de nitrógeno (BET y BJH)
3. Analizar cualitativamente las posibles interacciones físicas y/o químicas entre la lignina, el carbón y el plomo (tanto en su modalidad elemental como iónica) mediante la técnica de adsorción y voltametría cíclica para poder determinar cómo el peso molecular de la lignina, así como su naturaleza (natural o sintética) impacta en su combinación con el carbón, siendo éste último influenciado por su tamaño de partícula y porosidad.
4. Analizar cualitativamente las interacciones con otros posibles aditivos (compuestos orgánicos) utilizando técnicas similares, así como su compatibilidad, para definir si hay un efecto benéfico sobre la conductividad en el expansor.

Capítulo 3

Metodología experimental

3.1. Caracterización del negro de humo

3.1.1. Número de yodo

Se determinó la adsorción de yodo en muestras de negro de humo de carácter comercial mediante el *método volumétrico de la obtención del número de yodo*, el cual involucra la determinación de la cantidad de yodo no adsorbido en las paredes del carbón.

Preparación de la solución titulante de tiosulfato de sodio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Se pesaron 0.015697 moles de tiosulfato de sodio en una balanza analítica y se disolvieron completamente en un litro de agua bidestilada ($18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$). Posteriormente se estandarizó la solución por medio de una titulación, utilizando como reactivo titulante una solución de triyoduro, la cual se generó pesando 7.266×10^{-4} moles de yodato de potasio, KIO_3 , secado por 1 hora en horno eléctrico a $110 \text{ }^\circ\text{C}$, y mezclándolos con 50 ml de agua hervida y un exceso de 0.01205 moles de yoduro de potasio, KI, acidificando con HCl diluido. Se utilizó almidón para encontrar el punto de equilibrio.

Preparación de la solución de triyoduro, $[I_3]^-$

El triyoduro que será adsorbido en las muestras de carbón se obtuvo al mezclar 0.0500 moles de yodo grado reactivo (I_2), 0.2410 moles de yoduro de potasio libre de yodato y 25 ml de agua destilada. Se aforó a 1 L después de realizado esto.

Se utilizó trióxido de arsénico como estándar primario para la determinación de la concentración exacta de la solución de triyoduro. Se pesaron 1.011×10^{-3} moles de As_2O_3 y se disolvieron en una solución de NaOH 1M. Posteriormente fueron añadidos 15 ml de H_2SO_4 1M y 50 ml de una solución de 0.0238 moles de bicarbonato de sodio y agua. Se procedió a realizar la titulación con el triyoduro previamente preparado utilizando como indicador almidón en agua. Una vez preparada la solución de triyoduro, se diluyó tomando 10 ml de ésta y aforando a 100 ml.

Adsorción del yodo en las muestras de carbono

Se pesó aproximadamente 1 g de muestra de negro de humo y se dejó secar en un horno eléctrico a 110 °C por 2 horas. Una vez seca la muestra, se mezcló con 50 ml de la solución de triyoduro y se dejó por 5 minutos en un baño de ultrasonido. Una vez concluido lo anterior, se filtró el carbón y se recogió el líquido filtrado. Se tomaron 20 ml del filtrado, se diluyeron hasta 100 ml en un matraz de aforación y se realizó una titulación por retroceso con el tiosulfato, utilizando almidón como indicador. Se registró el volumen consumido del tiosulfato como CONSUMO B.

Una titulación adicional se realizó con 20 ml de la solución de triyoduro y tiosulfato de sodio como titulante. El volumen de tiosulfato utilizado se registró como CONSUMO A.

Cálculo del número de yodo

Se calculó el valor del número de yodo mediante la ecuación:

$$\text{Adsorción (mg yodo/g muestra)} = \frac{(A - B) \times f \times 126.9 \times [S_2O_3^{2-}] \times 2.5}{\text{Peso de muestra, g}}$$

donde

$$f = \frac{\text{Volumen titulado de solución de yodo 0.01M, ml}}{\text{Consumo de tiosulfato } S_2O_3^{2-}, \text{ ml}}$$

3.1.2. Tamaño de partícula

Se determinó el tamaño de partícula del negro de humo haciendo uso de un analizador de tamaño de partícula por difracción de láser LA-950 de HORIBA. Una cantidad correspondiente a la punta de una espátula de negro de humo se suspendió en 30 ml de agua bidestilada y se añadieron 5 gotas del surfactante Triton X-100, agitando por un espacio de 30 minutos con el objetivo de separar lo más posible las partículas. Se añadió la suspensión al equipo aplicando recirculación, agitación mecánica y ultrasonido.

3.1.3. Área superficial y distribución del tamaño de poro

El área superficial del negro de humo se determinó mediante la técnica de Brunauer-Emmett-Teller (BET) en un equipo Nova Touch LX2 de Quantachrome Instruments utilizando nitrógeno como adsorbato a una temperatura de 77.35 K. Se analizó la curva de adsorción mediante el programa TouchWin de Quantachrome utilizando la técnica BET.

La distribución del tamaño de poro se obtuvo mediante la técnica de Barret-Joyner-Hallenda (BJH) del programa TouchWin de Quantachrome utilizando la curva de desorción obtenida con el mismo equipo y condiciones.

3.1.4. Difracción de rayos X

Se realizó una prueba de difracción de rayos X a una muestra de negro de humo en un difractómetro X'Pert³ Power de PANalytical (Cu K- α , $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, 45 kV, 40 mA) con un barrido 2θ de 5° a 60° .

3.1.5. Espectroscopia Raman

La muestra de negro de humo se sometió a un análisis de espectroscopia Raman en un microscopio DXR Raman de Thermo Scientific, utilizando un barrido de 50 a 3500 nm^{-1} con una longitud de onda $\lambda = 533 \text{ nm}$.

3.2. Caracterización de las muestras de lignina

Se caracterizaron *cuatro* tipos distintos de ligninas (Figura 26) mediante las técnicas de espectroscopia de infrarrojo, cromatografía por permeación de gel, viscosidad y resonancia magnética nuclear. La Tabla 2 recoge la información general de las ligninas utilizadas.

Tabla 2. Ligninas naturales y sintéticas utilizadas.

Nombre comercial	Designación	Origen	Descripción
Lignina Kraft	LA	Natural	Lignina comercial con bajo contenido de sulfonato obtenida de Aldrich.
Lignosulfonato de sodio	LS	Natural	Lignosulfonato comercial obtenido de Aldrich.
Lignina X	LX	Natural	Lignosulfonato de sodio (oxilignina) parcialmente desulfonado y refinado
Lignina Y	LY	Sintético	Polinaftaleno sulfonato de sodio

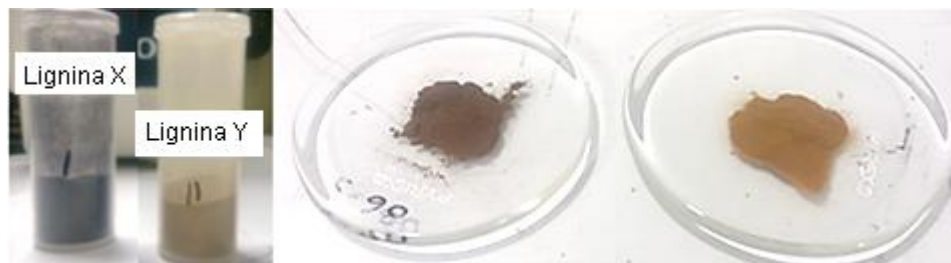


Figura 26. De izquierda a derecha: Lignina X, Lignina Y, lignina Kraft (Aldrich) y lignosulfonato de sodio (Aldrich).

3.2.1. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Se realizó un barrido de infrarrojo de 4000 a 600 cm^{-1} (región comprendida del infrarrojo medio) en un espectrofotómetro Perkin Elmer con punta de diamante. Para ello, primero se prepararon pastillas de las cuatro ligninas compactadas mediante una prensa manual sin la adición de alguna sustancia o tratamiento previo.

3.2.2. Cromatografía por Permeación de Gel (GPC)

Se utilizó un equipo 1200 Infinity Series de Agilent Technologies para obtener la distribución de los pesos moleculares de las muestras de lignina (Tabla 2). Se prepararon soluciones de lignina al 0.5% disolviendo las ligninas en agua bidestilada ($18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) y agitando hasta completa disolución por una hora.

La columna utilizada fue una proporcionada por Jordi Labs, del tipo Gel Sulfonated DVB 10^4 \AA , $250\times 10\text{ mm}$. Las muestras se analizaron en un equipo Agilent 1100 con detector UV/Vis utilizando una longitud de onda de 280 nm .

Como fase móvil se utilizó una solución de dimetilsulfóxido (DMSO) en agua al 15%, agregando unas gotas de dodecilsulfato de sodio (SDS) al 0.1% y ajustando el pH a 10.5 con una solución buffer de Na_2HPO_4 . Los parámetros introducidos en el programa se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3. Parámetros para la técnica de GPC.

Parámetro	Valor
Flujo de solvente	1.0 ml/min
Volumen de inyección	25 μ L (para muestras y estándares)
Temperatura de la columna	60 °C
Tiempo por corrida	15 minutos

Los estándares utilizados, también obtenidos de Jordi Labs, para obtener la curva de calibración de peso molecular contra tiempo se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Estándares de poli(estireno sulfonato) para la curva de calibración.

Estándar	Peso pío M_p (Da)	Peso molecular, M_w (Da)
1	891	1 100
2	1 670	1 830
3	4 210	4 230
4	10 200	10 600
5	29 500	29 100
6	78 400	75 600
7	152 000	148 000
8	258 000	261 000
9	462 000	425 000
10	976 000	976 000

3.2.3. Determinación de la viscosidad de soluciones de lignina

Se determinó la viscosidad de cada una de las ligninas descritas en la Tabla 1 preparando soluciones de lignina al 15% en agua bidestilada y utilizando un viscosímetro Brookfield DV2T de Ametek. La temperatura medida a la cual se realizó el experimento fue de 23.3 °C y la velocidad del cilindro giratorio de 200 rpm.

3.2.4. Resonancia Magnética Nuclear de protón y carbono 13 (^1H y ^{13}C)

Se obtuvieron los espectros de resonancia magnética nuclear ^1H y ^{13}C de los cuatro tipos de lignina con un equipo Varian de 500 MHz, utilizando como disolvente agua deuterada (D_2O). Los desplazamientos químicos se expresaron en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento (J) en hertz (Hz).

3.3. Obtención de multicapas de lignina y lignina-carbón sobre vidrio y plomo y Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Se obtuvieron sistemas de multicapas de los dos tipos comerciales de ligninas de la marca Aldrich (LA y LS), y las ligninas LX y LY. Se prepararon 20 ml de soluciones de estas ligninas al 0.5% en agua. Se utilizó un equipo de dip-coating creado por el equipo de mecatrónica de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León (Figura 27a) para depositar las soluciones de lignina sobre sustratos de vidrio limpio y vidrio con quitosano, además de laminillas de plomo metálico de aproximadamente 4cmx1cm sin tratamiento previo, esto con el objetivo de observar la interacción entre las soluciones de lignina con cada uno de estos sustratos. Los parámetros de preparación se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Parámetros para el depósito de multicapas de lignina.

Parámetro	Valor
Velocidad de descenso	7 cm/min
Tiempo de inmersión	30 s
Velocidad de ascenso	1 cm/min
Número de ciclos	3

Posteriormente se realizaron mezclas de las soluciones de ligninas mencionadas con 1.25 g de negro de humo, agitando vigorosamente por 10 minutos. Tres capas fueron depositadas igualmente sobre los sustratos de vidrio y las laminillas de plomo metálico.

Se obtuvieron imágenes de la superficie de las laminillas sumergidas en mezclas de lignina y negro de humo utilizando un microscopio electrónico de barrido (Figura 27b) NOVA NanoSEM 200 de FEI (15 kV, 4.38×10^{-6} mbar) en modo inmersión, y analizando las imágenes con el programa XT Microscope Control.

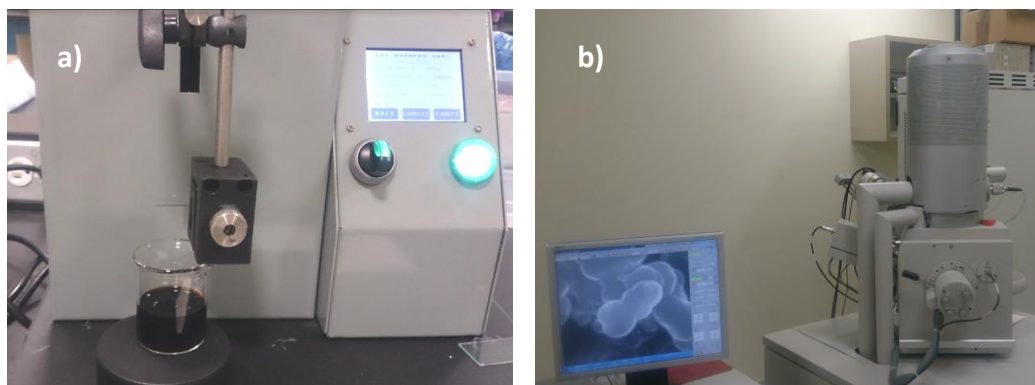


Figura 27. a) Sistema de dip-coating, b) microscopio electrónico de barrido. Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología, UANL.

3.4. Voltametría cíclica de las mezclas lignina-carbón sobre plomo puro

Se realizaron pruebas de voltametría cíclica para observar la influencia de las ligninas y las mezclas de lignina-negro de humo en las reacciones de oxidación/reducción del plomo utilizando un potenciostato EG&G Modelo 273A de Princeton Applied Research. La celda de trabajo consistió en un contenedor de polipropileno que contenía ácido sulfúrico (gravedad específica = 1.28) que fungía como electrolito, una malla de platino como contraelectrodo, un electrodo de referencia de Hg/Hg₂SO₄ y un electrodo de trabajo, el cual era un pequeño disco de plomo metálico de aproximadamente 1 cm² de área fijado en una

matriz de polímero, como se muestra en la Figura 29. La información proveniente del potenciostato posteriormente se analizó mediante el programa Electrochemistry PowerSuite, también de Princeton Applied Research.

Antes de realizar las voltametrías utilizando el electrodo circular descrito, se utilizaron varias laminillas de plomo puro de aproximadamente 3cmX2cm, como la de la Figura 28, para observar, a simple vista, la transformación de la superficie del plomo ante los distintos voltajes aplicados. La laminilla siguió el mismo procedimiento que se describirá a continuación, el cual se utilizó para el electrodo de disco de plomo, a excepción del primer paso, que comprende el pulido del electrodo.



Figura 28. Laminilla de plomo.

El electrodo de trabajo (disco de plomo) se pulió utilizando un papel de esmerilado fino hasta obtener un acabado brillante en el plomo, removiendo el desecho con agua bidestilada. Se introdujo el electrodo en la celda de trabajo y se le aplicó un voltaje constante de +1.5 V durante 10 minutos con el objetivo de oxidar la superficie del electrodo.

Por otra parte, se prepararon soluciones de lignina al 2.5% en peso (lignosulfonato de sodio y lignina Kraft de Aldrich, lignina X y lignina Y) disolviendo los sólidos en agua bidestilada ($18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) y agitando por espacio de una hora. Para el caso de la lignina Kraft, la cual no es soluble en

soluciones ácidas ni neutras, se vio la necesidad además de generar una solución alcalinizada a un pH de 10.5 con NaOH 1N. Para las mezclas respectivas con carbón, se añadieron 1.5 g de negro de humo por cada 50 ml de agua utilizada (concentración de 2.84% en peso).

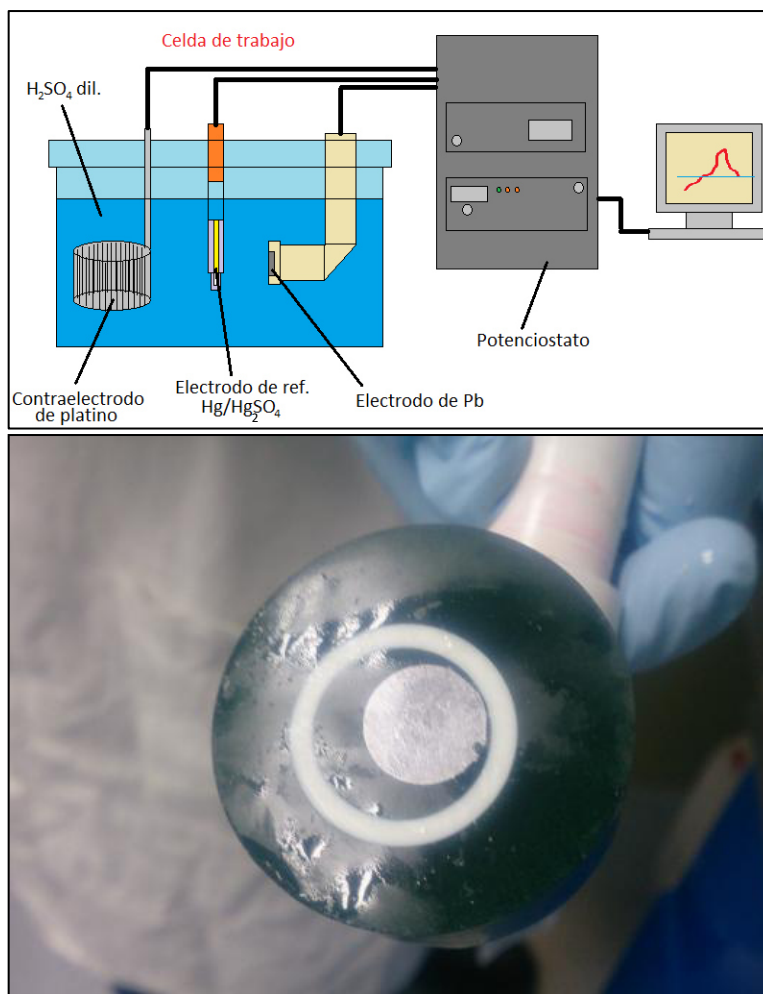


Figura 29. Arriba, configuración utilizada para la voltametría cíclica; abajo, electrodo de trabajo de la celda.

Una vez oxidada la superficie del electrodo de trabajo, se sacó de la celda, se enjuagó con agua bidestilada y se sumergió en la solución de lignina o lignina/carbón por una hora. Cumplido este tiempo, se enjuagó cuidadosamente el exceso alrededor del electrodo con agua bidestilada, sin tocar la superficie del electrodo.

Después de poner en contacto el electrodo oxidado con las soluciones de lignina, se procedió a realizar la voltametría cíclica como se describe a continuación. Se sumergió cuidadosamente el electrodo de trabajo en la misma celda de ácido sulfúrico usada anteriormente, evitando agitación en la interfase electrodo-electrolito. Se inició aplicando un voltaje constante de -1.0 V a la celda durante 5 minutos, seguido de un barrido hasta $E_1 = -0.70\text{ V}$, luego a $E_2 = -1.30\text{ V}$ (siendo E_1 y E_2 los límites de potencial de la voltametría), completando el ciclo regresando a -1.0 V . La velocidad de barrido fue de 10 mV/s , ejecutándose un total de 15 ciclos por muestra. La Figura 30 describe a modo de resumen la metodología seguida para la realización de las voltametrías cíclicas de las muestras.

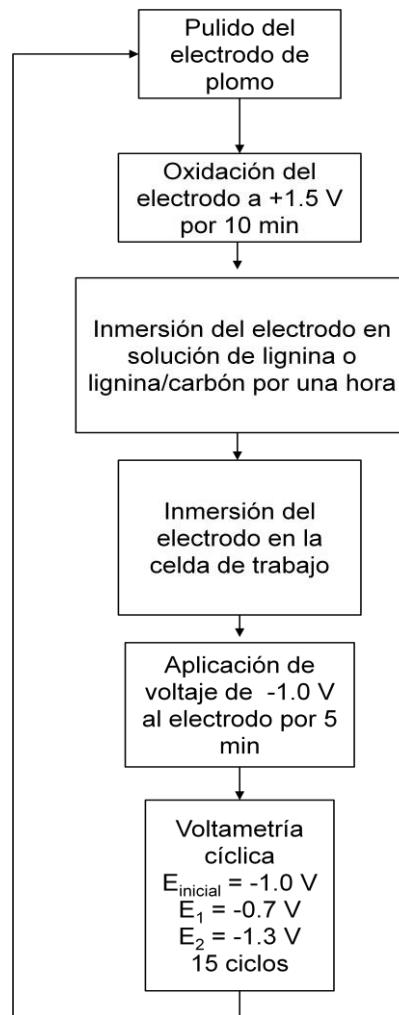


Figura 30. Diagrama de flujo para la voltametría cíclica.

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1. Caracterización del negro de humo

4.1.1. Número de yodo

El número de yodo determinado por la metodología de la adsorción de yodo sobre la superficie del negro de humo fue de 46.25 mg/g. La clasificación de los negros de humo (*carbon blacks*) de la ASTM (*ASTM International 2005a*) reporta, para un gran número de negros de humo (desde grado N787 a N110), un valor de número de yodo que oscila entre 30 y 160 mg/g. Este valor indica que el negro de humo posee una cierta área superficial para que una cantidad de yodo pueda ser adsorbida sobre dicha superficie, lo cual nos puede dar una idea cualitativa del área superficial que posee un material cuando no tenemos a nuestra disposición técnicas más sofisticadas, como la técnica BET. Además, se escoge al yodo, de entre los distintos adsorbatos, debido al pequeño tamaño relativo, lo cual le confiere una ventaja al poder acceder a los microporos que pueden existir en el negro de humo y así brindarnos una medición más precisa del área superficial.

4.1.2. Tamaño de partícula

En la Figura 31 se muestra la distribución del tamaño de las partículas de negro de humo analizadas en el equipo.

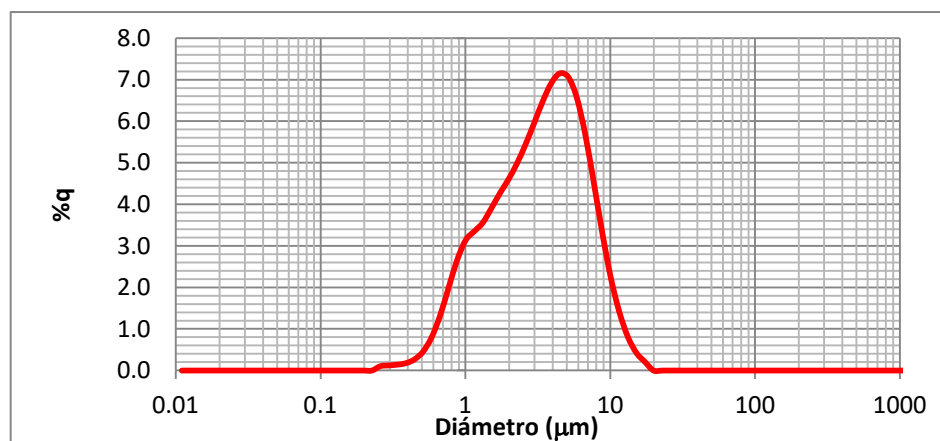


Figura 31. Distribución de tamaño de partícula del negro de humo.

El valor promedio está localizado entre 1 y 10 μm . En la literatura, el negro de humo suele clasificarse según el proceso de producción, como lo muestra la Tabla 6.

Tabla 6. Clasificación de los negros de humo por tamaño de partícula (Kuhlbusch *et al.*, 2004; Kirk Othmer, 2005).

Tipo de negro de humo	Área superficial (m^2/g)	Diá. de partícula primaria (nm)	Diámetro del agregado (nm)	Tamaño de aglomerados
De horno (oil furnace)	12-240	10-400	50-400	Grande (<2 mm)
Térmico	6-15	120-500	400-600	Grande (<2 mm)
De canal		10-30	50-200	Grande (<2 mm)
Negro de lámpara	15-25	60-200	300-600	Grande (<2 mm)
De acetileno	15-70	30-50	350-400	Se aglomera débilmente

El negro de humo utilizado (Figura 33) corresponde a la clasificación de los negros de humo térmicos, obtenidos a partir del proceso de gas natural, cuyos diámetros de partícula rondan entre 120 y 500 nm, siendo de los más grandes de los distintos tipos descritos. Los agregados por lo general constan de unas cuantas partículas primarias y tienen un diámetro aproximado entre 400 y 600 nm, sin embargo, el valor encontrado ronda entre 500 y 10 000 nm (Figura 31), lo cual nos lleva a concluir que en realidad representa el tamaño de los aglomerados, que resultan de la unión de varios agregados por fuerzas de Van der Waals, como se puede observar en la Figura 32.

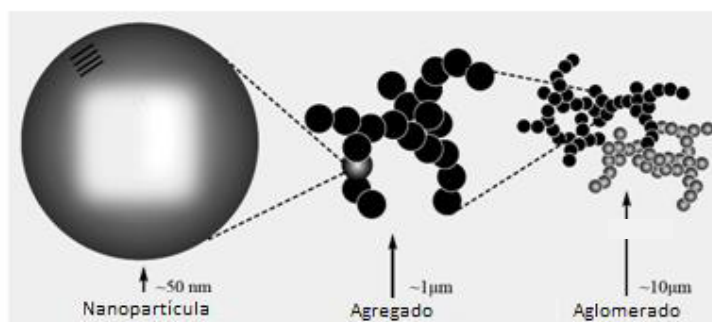


Figura 32. Esquema de la aglomeración del negro de humo (Malin Liu, 2013).

El tamaño de partícula toma un rol importante en los procesos de adsorción porque la relación entre el tamaño de partícula de un material en su forma finamente dividida es proporcional al área superficial disponible para que se lleven a cabo fenómenos de adsorción, por lo que se ve aumentada la cantidad de material adsorbido y, por ende, una mayor actividad del material en las reacciones que se llevarán a cabo dentro de la batería (véase la Figura 34). Una de las razones por las que se desea un negro de humo con tamaño de partícula bajo es, primero, porque incrementará el área superficial de los electrodos negativos de la batería, propiciando incrementar el área de contacto con el electrolito, y segundo, porque adsorberá una mayor cantidad de lignina. Al tener más lignina unida al carbón en los electrodos, habrá mayor oportunidad de que ésta tome los iones plomo Pb^{2+} de la solución y se genere la estructura porosa de plomo al cargarse la batería, lo cual es lo que se desea.

Tomando en comparación las dimensiones moleculares, tendremos frente a frente aglomerados de negro de humo de 1 000 a 10 000 nm, con agrupaciones moleculares de lignina de alrededor de 100 a 200 nm (*Perfanova, 2006*). Por lo tanto, las moléculas de lignina por lo general estarán adsorbidas *entre* las partículas de negro de humo.

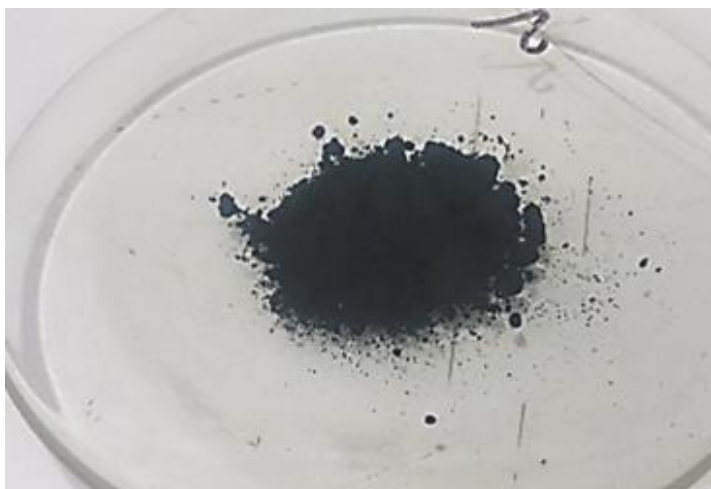


Figura 33. Negro de humo utilizado.

Tabla 7. Correlación del tamaño de partícula primaria y el área superficial (*Auchter, 2005*).

Tamaño prom. de partícula primaria (nm)	Área superficial promedio (m ² /g)
0-10	>150
11-19	121-150
20-25	100-120
26-30	70-99
31-39	50-69
40-48	40-49
49-60	33-39
61-100	21-32
101-200	11-20
201-500	0-10

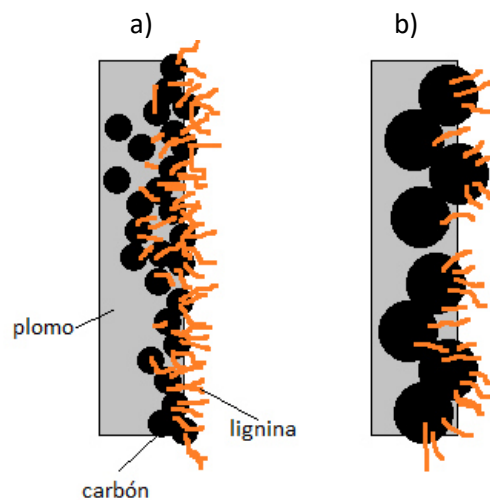


Figura 34. Esquema de la diferencia en uso de negro de humo con un tamaño de partícula a) pequeño y b) grande.

4.1.3. Área superficial y distribución del tamaño de poro

Se determinó el área superficial del negro de humo mediante la técnica Brunauer-Emmett-Teller (BET). Esta técnica se basa en la adsorción de gas nitrógeno sobre la superficie de un material, usualmente realizada a la temperatura de ebullición del nitrógeno. Los átomos que conforman un sólido están rodeados por otros átomos vecinos dentro del mismo material, no así los átomos que se localizan en la superficie. Debido a fuerzas de Van der Waals, estos átomos superficiales son más reactivos y atraen gases, vapores y líquidos para satisfacer el desbalance de fuerzas. La Figura 35 describe la secuencia de etapas que ocurren durante la adsorción del gas sobre la superficie, pasando de una etapa de formación de una monocapa a una de generación de capas apiladas o multicapas, siendo aquí donde la ecuación BET es aplicable.

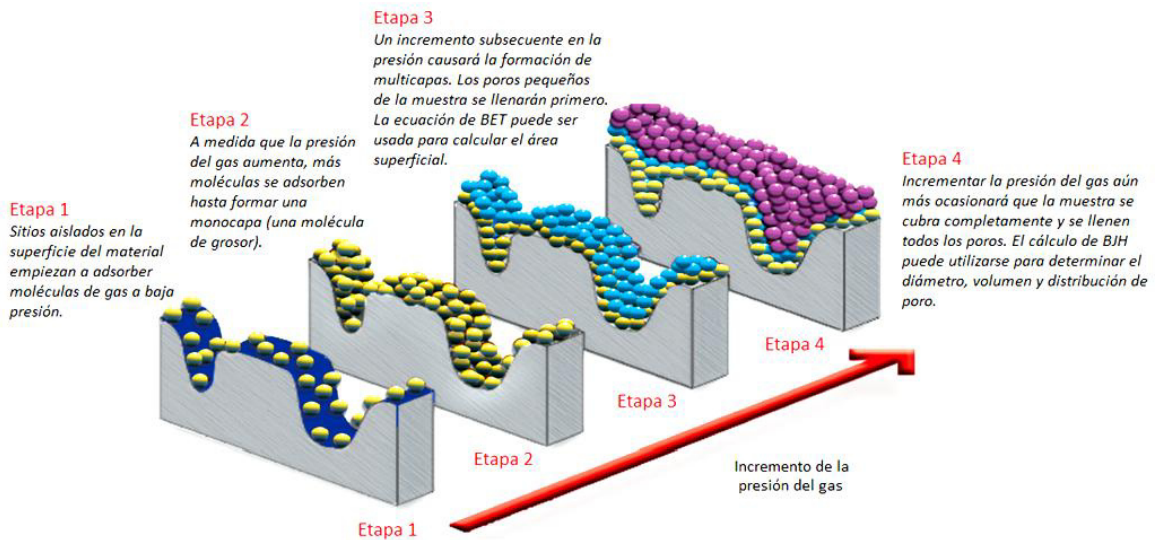


Figura 35. Adsorción de un gas sobre una superficie (adaptado de www.micrometrics.com).

La ecuación de BET es:

$$\frac{1}{W \left(\frac{P}{P_0} - 1 \right)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

donde

W = peso del gas adsorbido (obtenido a partir del volumen adsorbido),

P/P_o = presión relativa,

W_m = peso de adsorbato en la monocapa,

C = constante de BET.

La ecuación de BET requiere obtener la gráfica de $1/[W(P/P_o)-1]$ contra P/P_o , la cual es una línea recta con pendiente e intersección igual a

$$S = \frac{C - 1}{W_m C} \quad ; \quad I = \frac{1}{W_m C}$$

De aquí podemos calcular el valor de W_m , el cual es el peso del nitrógeno adsorbido formando monocapas sobre la superficie del carbón y área superficial total, S_t :

$$W_m = \frac{1}{S + I} \quad S_t = \frac{W_m N a}{M}$$

N = número de Avogadro, 6.022×10^{23} ,

M = peso molecular del adsorbato, 28.0134 g/mol para el nitrógeno,

a = área de la sección transversal del adsorbato, 16.2 Å para el nitrógeno.

La Figura 36 muestra las curvas de adsorción (curva roja) y desorción (curva azul) del nitrógeno sobre el negro de humo, utilizando un barrido de P/P_o desde 0.00 hasta 0.8974. La temperatura del baño fue la temperatura de ebullición del nitrógeno, 77.35 K.

Los parámetros calculados de la ecuación de BET son $S = 373.45$, $I = -469392$ y $C = -6.95604$. El área superficial determinada estuvo ubicada entre 7 y 12 m²/g. La Tabla 7 muestra los intervalos del área superficial característicos para negros de humo obtenidos por distintos procesos. Los negros térmicos tienen la menor área superficial de los dos tipos, entre 6 - 15 m²/g, mientras que los negros de horno poseen un área superficial superior, entre 12 y 240 m²/g.

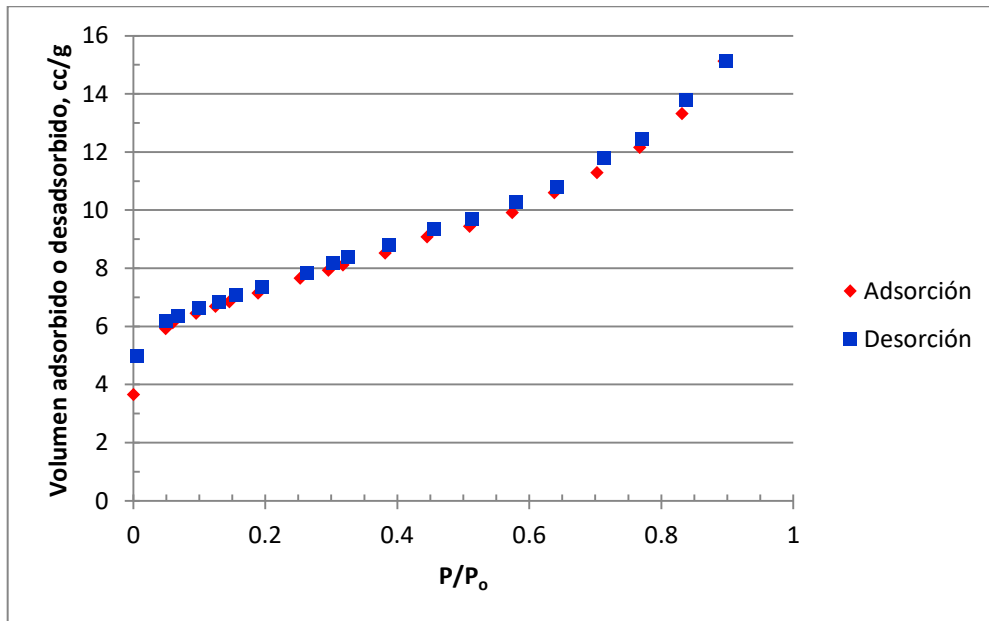


Figura 36. Curvas de adsorción y desorción del nitrógeno (77.35 K) sobre negro de humo.

Es deseable tener un negro de humo con un área superficial relativamente alta, debido a una mayor disponibilidad de sitios activos donde las moléculas de lignina puedan ser adsorbidas y favorecer las reacciones electroquímicas en la batería, como ya se mencionó anteriormente.

Utilizando la curva de desorción y la teoría de Barret-Joyner-Halenda (BJH), que se puede encontrar en la literatura, además de programas especializados para su cálculo, se obtuvo la distribución de poros del negro de humo, como se presenta en la Figura 37.

Podemos observar que el negro de humo presenta una distribución no uniforme de poros mayores a 1 nm, principalmente mesoporos (poros con un radio mayor a 2 nm pero menor que 50 nm). Esto es benéfico, ya que las moléculas de lignina que deben ser adsorbidas en el negro de humo son moléculas muy grandes, por lo que la adsorción será beneficiada con la presencia de poros grandes.

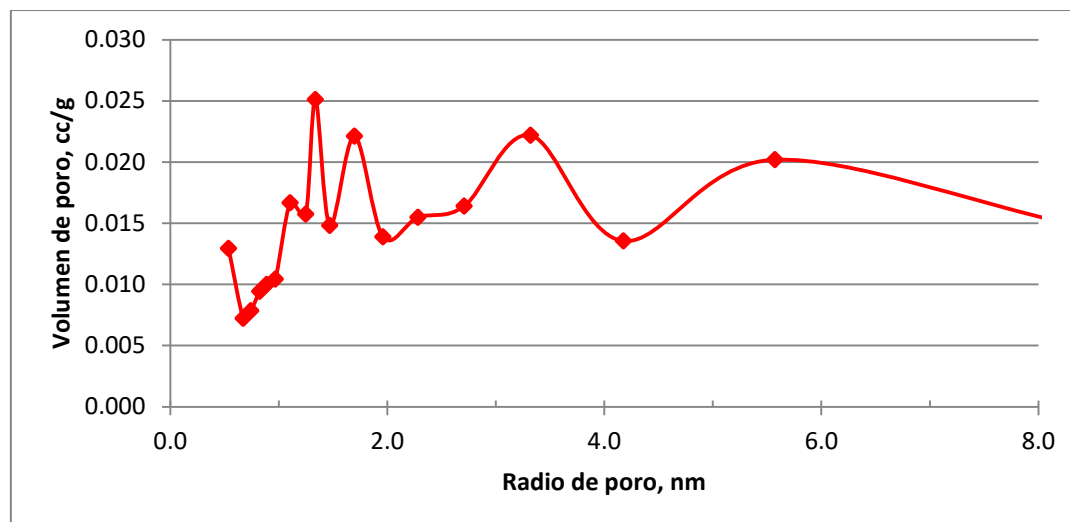


Figura 37. Distribución de poros del negro de humo.

4.1.4. Difracción de rayos X

El difractograma obtenido para el negro de humo muestra que no se trata de una sustancia del todo cristalina, ya que la mayoría de los enlaces presentes en esta sustancia (de carácter sp^3), disponen a los átomos de carbono en un sistema donde el desorden es importante. Sin embargo, presenta una pequeña presencia de cristalinidad al resaltarse ciertas crestas de intensidad.

En la Figura 38 se puede observar para el negro de humo (línea azul) que hay dos picos con mayor intensidad, a un valor de 2θ de 24.7° (mayor) y de 43.1° (menor), relacionado a una distancia entre planos (d-spacing) de 3.597 y 2.099 Å, respectivamente, reflejando cierta cristalinidad. Como medio de comparación, también se presentan los difractogramas del grafito (un sistema altamente cristalino) y del carbón activado (un sistema altamente amorfo), respectivamente, reflejándose que el negro de humo se posiciona entre estos dos tipos de carbono, con partes tanto amorfas como cristalinas.

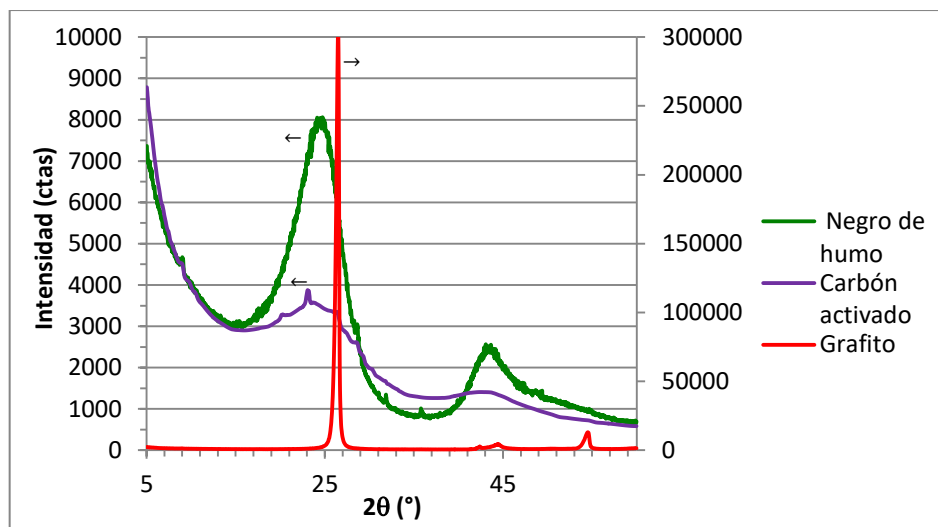


Figura 38. Difractograma de rayos X del negro de humo.

Cabe resaltar que esta cristalinidad se debe a que las partículas primarias del negro de humo no son del todo desordenadas, sino que consisten de partes o dominios gráficos y amorfos. *Hess* [61] y *Heindrich* [62] describen a las partes gráficas como capas poliaromáticas apiladas de aproximadamente 3 nm de extensión y distancias entre capas de 0.35 nm que se agrupan alrededor presentando una configuración similar a las capas de una cebolla (Figura 39). Pronto se hace evidente por qué el negro de humo tiende a conducir, en parte, la electricidad.

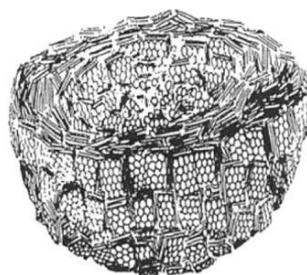


Figura 39. Esquema de una partícula primaria de negro de humo consistiendo de dominios gráficos dispuestos concéntricamente [62].

4.1.5. Espectroscopia Raman

La Figura 40 muestra el espectro Raman del negro de humo. Las señales que se registran provienen únicamente de las vibraciones de los enlaces sp^2 de los

átomos. Incluso si el material es altamente amorfo compuesto principalmente de enlaces sp^3 , lo que el espectro Raman reflejará serán las vibraciones sp^2 . El pico de la derecha corresponde al pico gráfico o pico G (llamado así debido a que se descubrió primero en las muestras de grafito). El pico que se localiza a la izquierda del pico G es el pico D, y la intensidad de este pico nos dice mucho acerca de la estructura del material analizado por la técnica de espectroscopia Raman. El pico G se debe al estiramiento de todos los pares de átomos sp^2 , tanto en los anillos como en las cadenas de carbono. El pico D refleja el movimiento de expansión (*breathing* en inglés) de los átomos sp^2 de los anillos hexagonales de carbono en el negro de humo. Este movimiento está prohibido en un *sistema totalmente ordenado y cristalino*, por lo que una mayor intensidad de este pico será consecuente de una mayor cantidad de expansiones de anillos y por ende menor la cristalinidad del sistema. Tuinstra y Koenig (1970) notaron que la relación de intensidad entre el pico D y el pico G, $I(D)/I(G)$, variaba con la distancia entre defectos, L_a , (obtenida independientemente por difracción de rayos X) y propusieron la relación que se muestra en la Figura 41, donde, para un sistema cristalino como el grafito, se espera que exista una relación inversa entre la intensidad del pico D y la distancia entre defectos L_a y, por tanto, un sistema más ordenado.

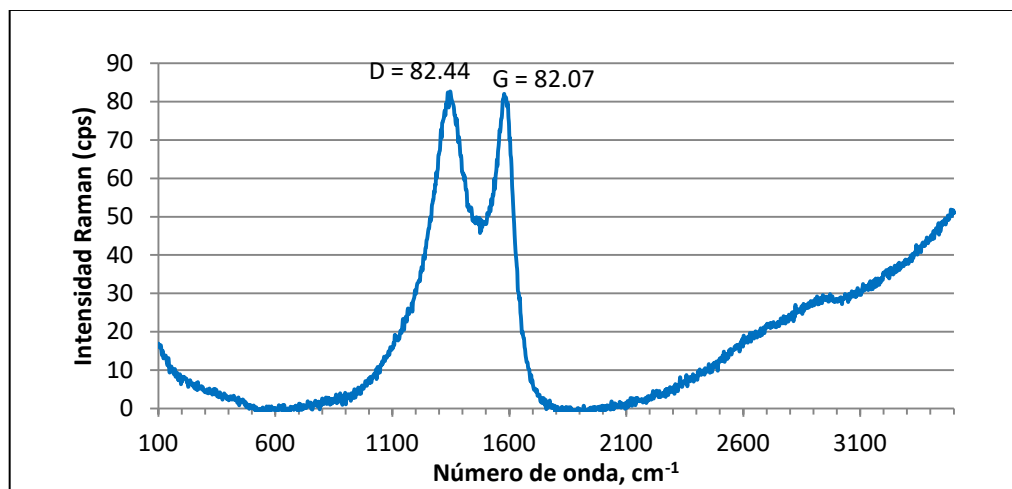


Figura 40. Espectrograma Raman del negro de humo.

Sin embargo, para el caso de sistemas principalmente amorfos, como el negro de humo, donde predominan los enlaces sp^3 , ocurre todo lo contrario. La intensidad del pico D se incrementa conforme la distancia entre defectos aumenta también, y de hecho Tuinstra y Koenig propusieron la relación $I(D)/I(G) = C(L_a)^2$, siendo $C \approx 0.0055 \text{ nm}^{-2}$. Una explicación aceptada corresponde a que entre mayor sea el desorden, más pequeños son los *clústers* (agrupaciones de partículas ordenadas), habiendo una menor cantidad de anillos ordenados, los cuales cada vez estarán más distorsionados, así hasta empezar a abrirse. Debido a que la intensidad del pico G se debe sólo a las vibraciones sp^2 , se puede considerar constante frente al desorden. Para una L_a pequeña, la intensidad del pico D es proporcional a la probabilidad de encontrar anillos hexagonales en un clúster (modo expansión de anillos). Por lo tanto, el desarrollo del pico D en carbonos amorfos indica orden. Siguiendo esta teoría, un cálculo de la distancia entre defectos L_a para el negro de humo nos arroja un valor aproximado de **13.5 nm**. Como comparación, valores reportados por la empresa para otros tipos de carbono indican un L_a de 228.0 nm para grafito (sistema altamente ordenado), y 11.9 nm para carbón activado (un sistema altamente desordenado). Esto nos confirma que el negro de humo utilizado, es en su mayor parte amorfo (consistente en enlaces sp^3), pero presenta pequeñas zonas de cristalinidad.

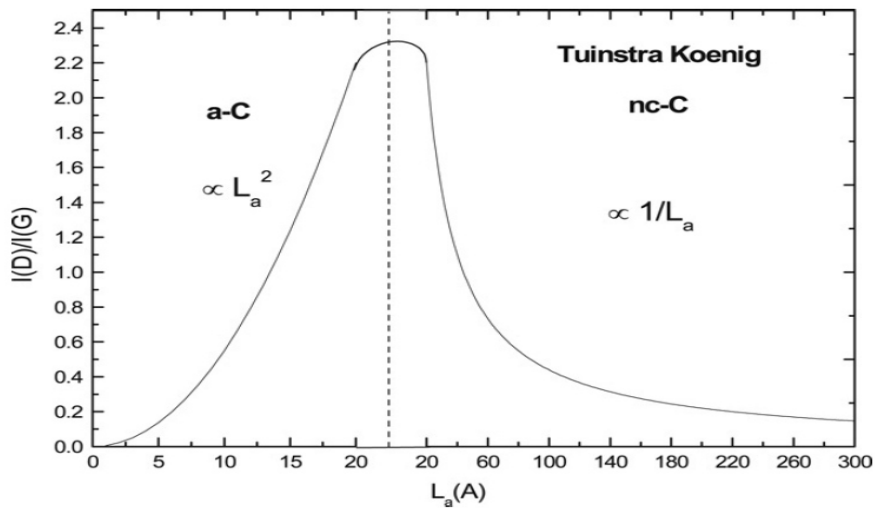


Figura 41. Relación entre la distancia entre defectos, L_a y $I(D)/I(G)$. Tuinstra y Koenig (1970).

4.2. Caracterización de las muestras de lignina

Se seguirá la misma nomenclatura que se presentó en la sección de Metodología Experimental para designar a las ligninas, donde LX corresponde al lignosulfonato de sodio llamado como Lignina X, LS al lignosulfonato de sodio obtenido de Aldrich, LA a la lignina tipo Kraft también de Aldrich y LY al polinaftalensulfonato de sodio llamado como Lignina Y.

4.2.1. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia de infrarrojo que comprende números de onda entre 4000 y 400 cm^{-1} corresponde a la espectroscopia de infrarrojo medio, siendo este intervalo el que más información nos da acerca de la estructura molecular de las ligninas. La Figura 42 muestra los espectros de infrarrojo de los distintos tipos de ligninas utilizadas, presentando bandas similares en las ligninas de origen natural, lo cual confirma que el esqueleto es muy similar, radicando la diferencia en el grupo funcional que por lo general es añadido durante el proceso de ruptura/extracción de la madera.

Las Figuras 43 a 45 representan la estructura molecular de una pequeña porción de la molécula de lignina, presentando la mayoría de los enlaces comunes. Obsérvese que la presencia del grupo sulfonato ($-\text{SO}_3^-$) es característica tanto para los lignosulfonatos (ligninas LS y LX) como para la especie sintética (LY). La lignina tipo Kraft (LA) es baja en contenido de sulfonato y azufre en general ($\sim 1.5\%$) [63], debido a la ruptura del enlace episulfuro en el proceso Kraft, donde la mayor parte del azufre está presente como grupo tionilo ($-\text{SH}$).

Las distintas bandas obtenidas de las ligninas pueden ser asociadas dependiendo a sus grupos funcionales en la molécula, encontrándose en la literatura extensa información respecto a esto, tal como lo presentan *Hergert*,

Faix y Boeriu [64, 65, 66]. Los espectros muestran que todas las ligninas presentan una banda ancha entre 3410 y 3460 cm^{-1} (A), correspondiente a los grupos hidroxilo –OH en las estructuras fenólicas y alifáticas, y bandas entre 2938 y 2842 cm^{-1} (B), procedentes de los estiramientos de los enlaces –CH en los grupos metoxilo de los anillos aromáticos y de los grupos metilo y metileno de las cadenas adyacentes.

En la sección de carbonilo/carboxilo, se observan bandas de débil a mediana intensidad (C) entre 1705–1720 cm^{-1} , originarias de los estiramientos de los grupos carbonilo/carboxilo no conjugados, con un hombro a aproximadamente 1680 cm^{-1} que se puede asociar a estiramientos de estos grupos en sistemas conjugados.

El hombro que aparece aproximadamente a 1645 cm^{-1} (banda D) se debe al estiramiento del enlace C=C conjugado con el anillo aromático de las unidades procedentes de los alcoholes coniferílico y sinapílico.

Todas las ligninas tienen en común las bandas características representadas por E y F, las cuales corresponden a las vibraciones de los anillos aromáticos que ocurren aproximadamente a 1600 y 1513 cm^{-1} , respectivamente, además de las bandas G y H, que se deben a la deformación de los enlaces C–H (1462 cm^{-1}) combinada con la vibración del anillo aromático (1428 cm^{-1}). La región del espectro debajo de 1400 cm^{-1} contiene vibraciones que son específicas para los distintos monolignoles y permite la caracterización de las ligninas. El espectro de todas las ligninas muestra vibraciones características debido a la unidad de guaiacilo (1269 cm^{-1} , anillo G y estiramiento C=O, deformación de C–H en posiciones 2, 5 y 6 en unidades de guayacilo).

La banda alrededor de 1326 cm^{-1} (banda J) es característica de los anillos de siringilo (S) y guayacilo (G) condensados. Es común para todas las

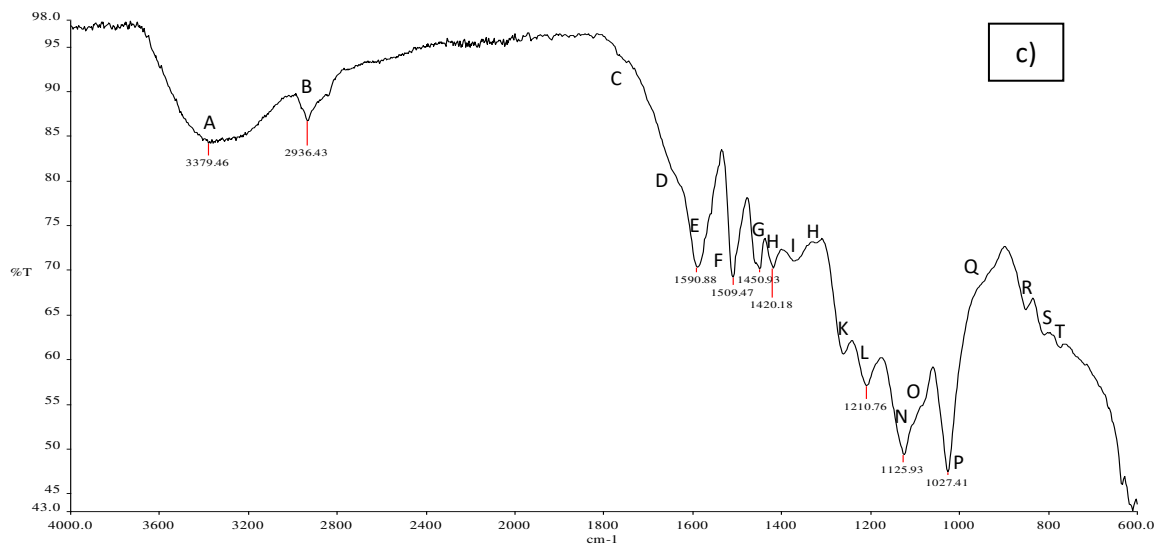
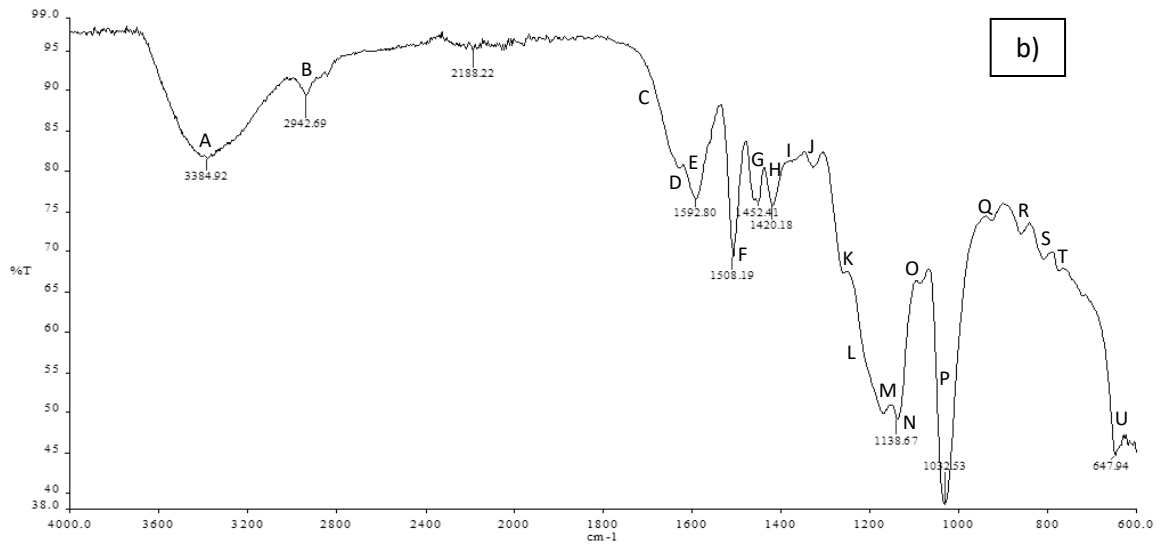
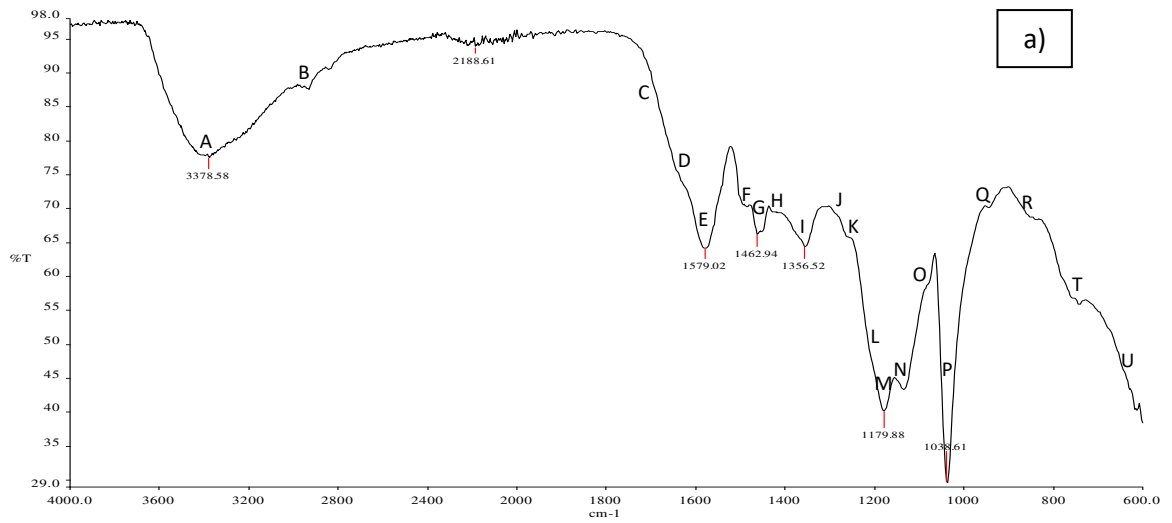
ligninas naturales una banda débil entre 1370–1375 cm^{-1} (I) originaria de los grupos –OH fenólico y C–H en grupos metilo alifáticos, además de una vibración intensa entre 1215–1220 cm^{-1} que puede ser asociada con estiramientos C–C más C–O más C=O (banda L). La banda O a aproximadamente 1085 cm^{-1} se debe a la deformación del enlace C-O de un alcohol secundario o un éter alifático. Por su parte, las bandas P, R y S, son generadas por deformación del enlace C-H en los anillos aromáticos.

Las unidades siringilo (S) tienen absorciones características a 1326, 1115 y 825 cm^{-1} , las cuales aparecen en las ligninas tratadas. Más aún, las bandas a 1125, 855 y 810 cm^{-1} [67], atribuidas a las unidades de guayacilo (G) también aparecen, por lo que las ligninas contienen una mezcla de ambos grupos, propiedad presente en las maderas blandas. Debido a que muchas señales son enmascaradas o existe dificultad para detectarlas en los espectros, es importante complementar la técnica de FTIR con otro tipo de técnicas como la de Resonancia Magnética Nuclear.

Para el caso de la lignina sintética (Figura 42d), una banda a aproximadamente 1632 cm^{-1} confirma la presencia de los enlaces conjugados de anillos de naftaleno. Además, el puente –CH₂– que une a las unidades de naftaleno, por lo general presenta bandas características entre 1354 y 1450 cm^{-1} [68].

La presencia de bandas a 1210-1120 cm^{-1} , 1037 cm^{-1} y 655 cm^{-1} revelan la presencia de grupos sulfonato [69]. La mayoría de estas bandas son difíciles de localizar en los lignosulfonatos, debido a su baja intensidad y al enmascaramiento por parte de otras bandas intensas como las de los grupos aromáticos. Sin embargo, la banda aproximadamente a 650-670 cm^{-1} es notoria. Estas bandas están presentes en todas las ligninas, inclusive en la lignina LA. Esto puede deberse a la presencia, aunque baja, de grupos sulfonato en la lignina del proceso Kraft.

Capítulo 4. Resultados y discusión



(continúa)

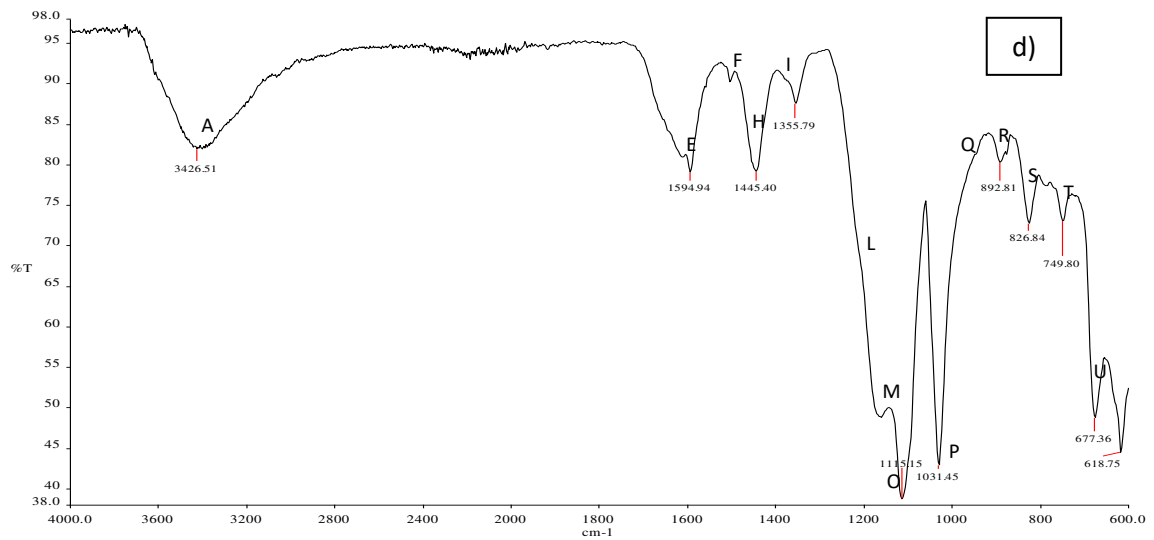


Figura 42. Espectros de las ligninas a) LX, b) LS, c) LA y d) LY.

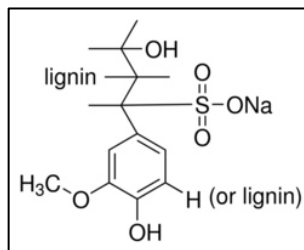


Figura 43. Representación de una porción de la molécula de un liginosulfonato.

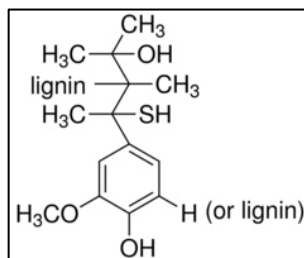


Figura 44. Representación de una porción de la molécula de una lignina Kraft.

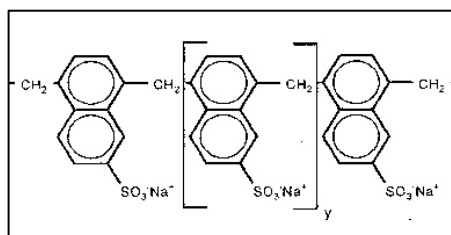


Figura 45. Estructura de un poli(naftalensulfonato), componente del LY.

4.2.2. Cromatografía por Permeación de Gel (GPC)

Se caracterizaron los cuatro tipos de ligninas (LS, LX, LY y LA) por medio de la técnica de cromatografía por permeación de gel (GPC, por sus siglas en inglés) para determinar su peso molecular con una buena precisión, siendo la fase móvil una disolución de dimetilsulfóxido (DMSO) en agua. La Figura 46 muestra el cromatograma de las cuatro ligninas obtenido por dicha técnica.

Los pesos moleculares, M_n y M_w , para estas ligninas son: 21,892 y 2,221 para la lignina LX, 15,510 y 3,495 para LS, 12,540 y 1,477 para LA y 13,110 y 1,144 para LY. El compuesto sintético LY presenta una mayor polidispersión (11.5), mientras que el lignosulfonato LS presenta la menor (4.4). Aunque éstos son valores promedio, podemos observar que cada lignina se compone de una amplia gama de pesos moleculares, sin embargo, existe una porción de moléculas *grandes* y otra de moléculas *pequeñas*. Esta diferencia depende tanto del origen natural de la lignina como del proceso utilizado para extraerla, recordando que existe una gran dificultad para extraer las moléculas de lignina intactas de la madera para desligarlas de otras clases de compuestos (celulosa, hemicelulosas, carbohidratos, etc.), por lo que se recurre a procesos fisicoquímicos que terminan rompiéndolas y generando la distribución molecular observada.

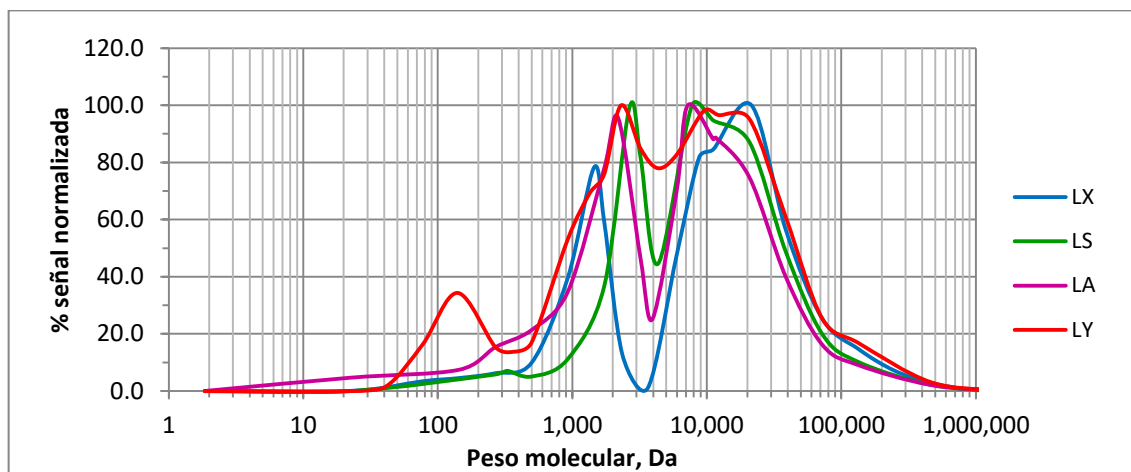


Figura 46. Cromatograma de la señal normalizada registrada contra el peso molecular.

La lignina LX presenta una distribución más marcada en cuanto a moléculas grandes y pequeñas, pero el compuesto sintético LY además contiene moléculas de muy bajo peso molecular, las cuales son cadenas cuya polimerización no se vio efectuada de manera eficiente o son originadas por la ruptura o degradación de la porción de mayor tamaño, debido a que los productos de origen sintético por lo general son más débiles ante los efectos térmicos.

La parte de las moléculas de mayor peso molecular (>10,000) es de gran interés para el desarrollo de esta tesis, lo cual se hará evidente en las pruebas de adsorción sobre el plomo y voltametría cíclica descritas más adelante en este capítulo. Como modo de interpretación para la Figura 46, si suponemos que existe un cierto número de moléculas de la lignina LX cuyo peso molecular es de 20,000 (señal normalizada del 100%, el peso molecular más frecuente), podemos saber del cromatograma que un 80% en relación a ese número de moléculas tiene un peso molecular de 30,000, un 43% 50,000, un 18% 100,000, etc., es decir, es posible determinar de qué tamaño será más probable encontrar una molécula en la solución, la cual, dependiendo de dicho tamaño, se comportará de distinta manera en relación a moléculas de una proporción distinta.

4.2.3. Determinación de la viscosidad de soluciones de lignina

La Tabla 8 resume los resultados de viscosidad obtenidos para cada una de las ligninas estudiadas.

Tabla 8. Viscosidad de las soluciones de lignina.

Lignina	Viscosidad, cp
LX	2.88
LS	2.85
LA	2.72
LY	2.59

Existe una relación directa entre los pesos moleculares obtenidos mediante la técnica de GPC y la viscosidad de las ligninas. La viscosidad es la resistencia de un líquido o gas a fluir, por lo que las moléculas más voluminosas tenderán a fluir más lentamente. Cabe aclarar que, como ya se dijo, no hay un peso molecular fijo, por lo que la viscosidad de una solución de una lignina determinada no se ve sujeta hacia un solo peso molecular.

Con las consideraciones mencionadas anteriormente y observando los cromatogramas de la Figura 46, es posible afirmar que la lignina LX presentó una viscosidad ligeramente mayor que las demás debido a la presencia de un mayor número de moléculas de gran peso molecular, mientras que el valor relativamente bajo de viscosidad de la especie LY es debido a que existe una cantidad significativa de monómeros sin reaccionar. Porque en todo el cromatograma la lignina LS está constituida de moléculas más grandes que la lignina LA, es de esperarse que el incremento en la viscosidad de LS sea debido a la mayor ocurrencia de puentes de hidrógeno entre los grupos funcionales que la constituyen, como los grupos sulfonato en la lignina LS y los grupos hidroxilo en la lignina LA.

Otro factor que influye en la determinación de la viscosidad de las ligninas es su capacidad de aglomerarse para formar agregados de un mayor peso molecular. Este efecto es más marcado en las ligninas tipo Kraft que en los lignosulfonatos, debido a que los lignosulfonatos son más estables en solución en ambientes neutros y ácidos. Esto se hará más evidente conforme se avance en el análisis de los resultados de esta tesis.

4.2.4. Resonancia Magnética Nuclear de protón y carbono 13 (^1H y ^{13}C)

Las Figuras 48 a 51 muestran los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de protón (^1H) y HSQC (acoplado ^1H y ^{13}C) para los lignosulfonatos LX y LS, para la lignina Kraft LA y para la lignina sintética LY. Los espectros de HSQC de

las ligninas presentan tres regiones importantes: región aromática o *región 1* (δ_H/δ_C 5.5–8.0/105–140 ppm), región alifática oxigenada o *región 2* (δ_H/δ_C 2.5–5.5/50–105 ppm) y región alifática no oxigenada o *región 3* (δ_H/δ_C 0–3/0–50 ppm).

Tanto las ligninas LX como LS (Figuras 48b y 49b), presentan dos *sub-regiones* comprendidas entre δ_H/δ_C 6.5-7.5/110-130 ppm, siendo la de siringilo (S) la que aparece a un campo más alto (ppm menores), y la de guayacilo (G) debajo de ésta, pudiéndose comparar con los estudios realizados por *Ralph y Landucci* (Figura 47). Se puede observar que la lignina LX presenta una relativa baja cantidad de cadenas alifáticas no oxigenadas, sin embargo, posee la mayor cantidad de señales de todas las ligninas en la región asignada a las cadenas alifáticas oxigenadas (región 2), debido a que es una oxilignina o lignina oxidada, es decir, una lignina en la que los grupos hidroxilo adyacentes a cadenas alifáticas fueron oxidados dando lugar a grupos carbonilo (C=O) (como se muestra en la Figura 52). En la región 2 también aparecen los enlaces éter (principalmente el enlace β -O-4, en el cual se ha puesto mucha atención), que unen a las distintas unidades en las ligninas. Un extenso estudio del análisis de la estructura de la lignina por la técnica de NMR puede encontrarse en la literatura, en especial el realizado por *Ibarra et al.* (2007) [70].

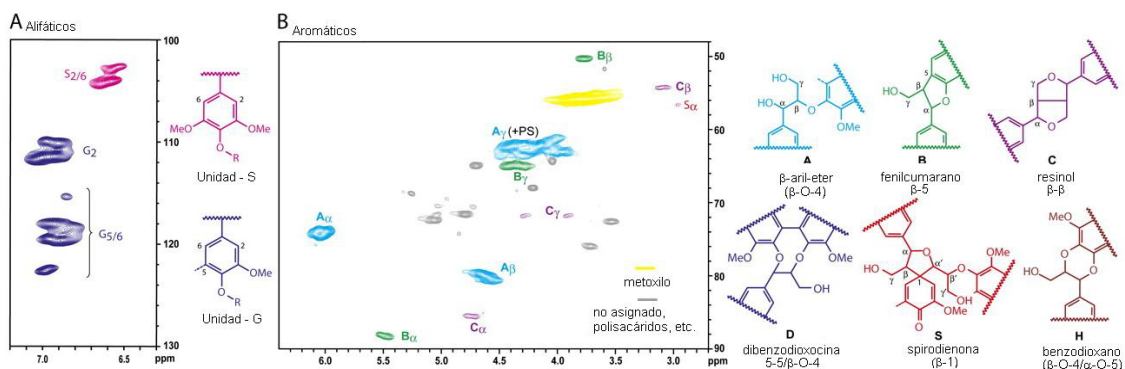


Figura 47. Espectro NMR 2D ^{13}C - ^1H (HSQC) de una lignina acetilada de *Arabidosis* (*Ralph & Landucci*, 2010).

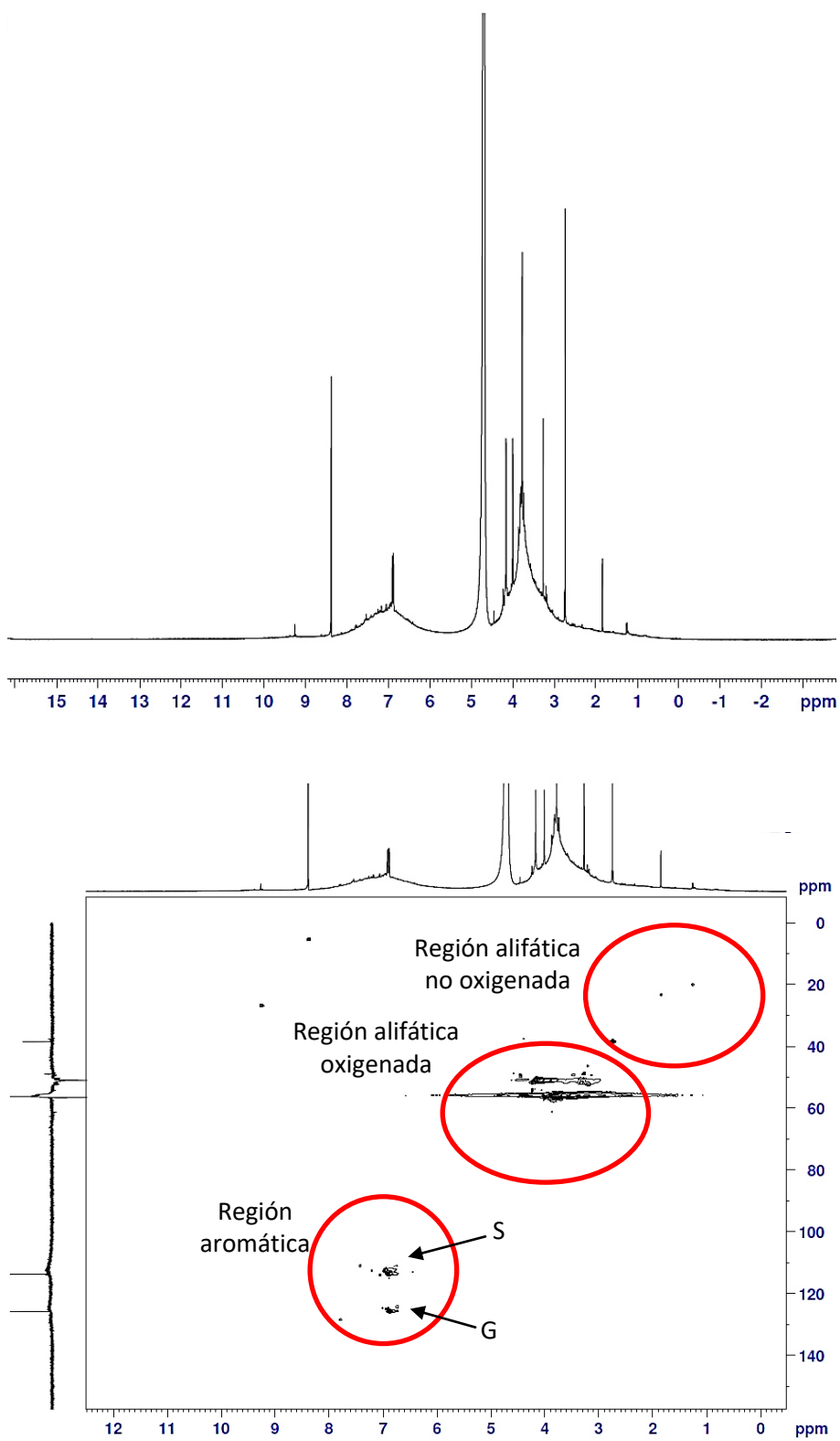


Figura 48. Espectros de NMR de a) ^1H y b) HSQC para LX.

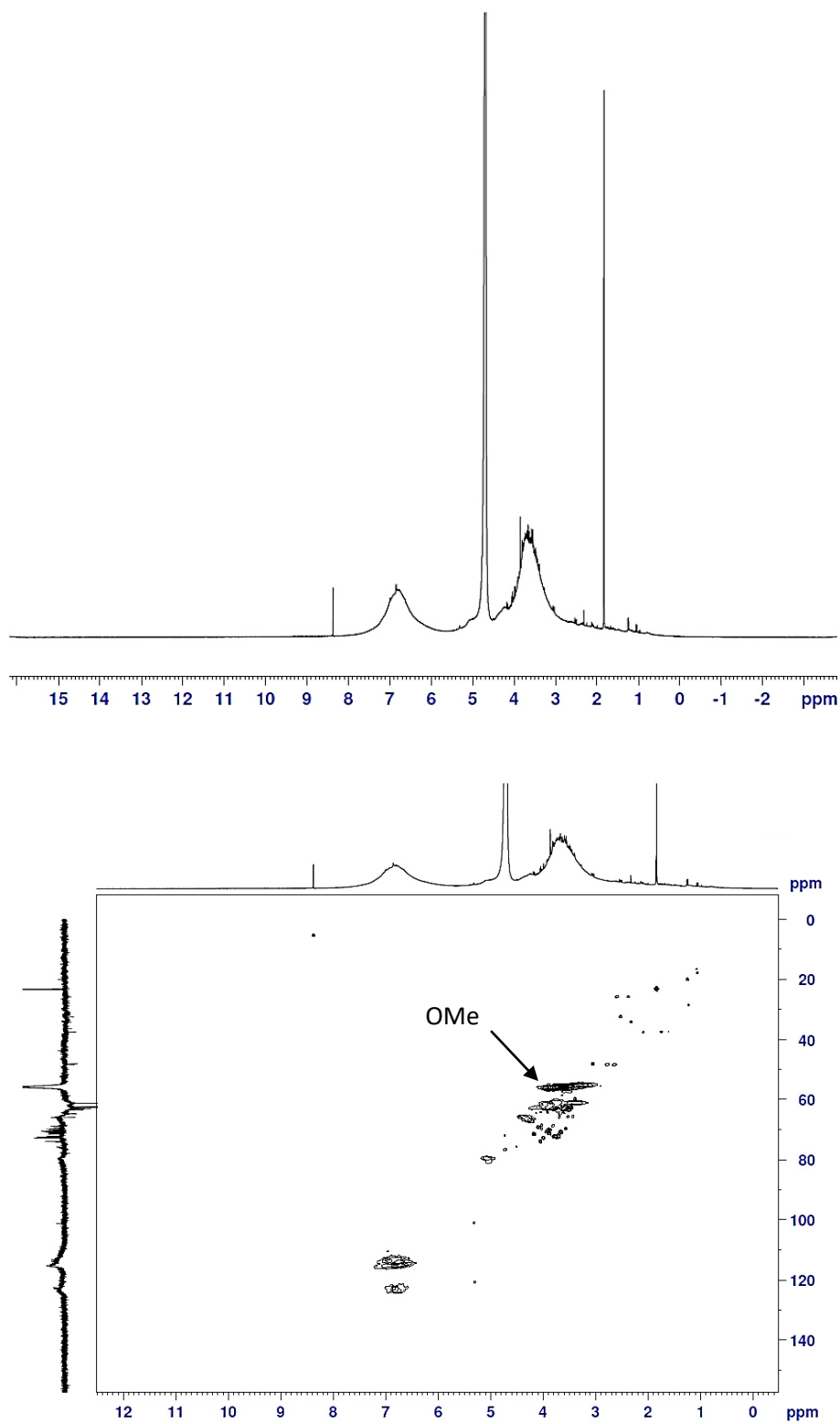


Figura 49. Espectros de NMR de a) ¹H y b) HSQC para LS.

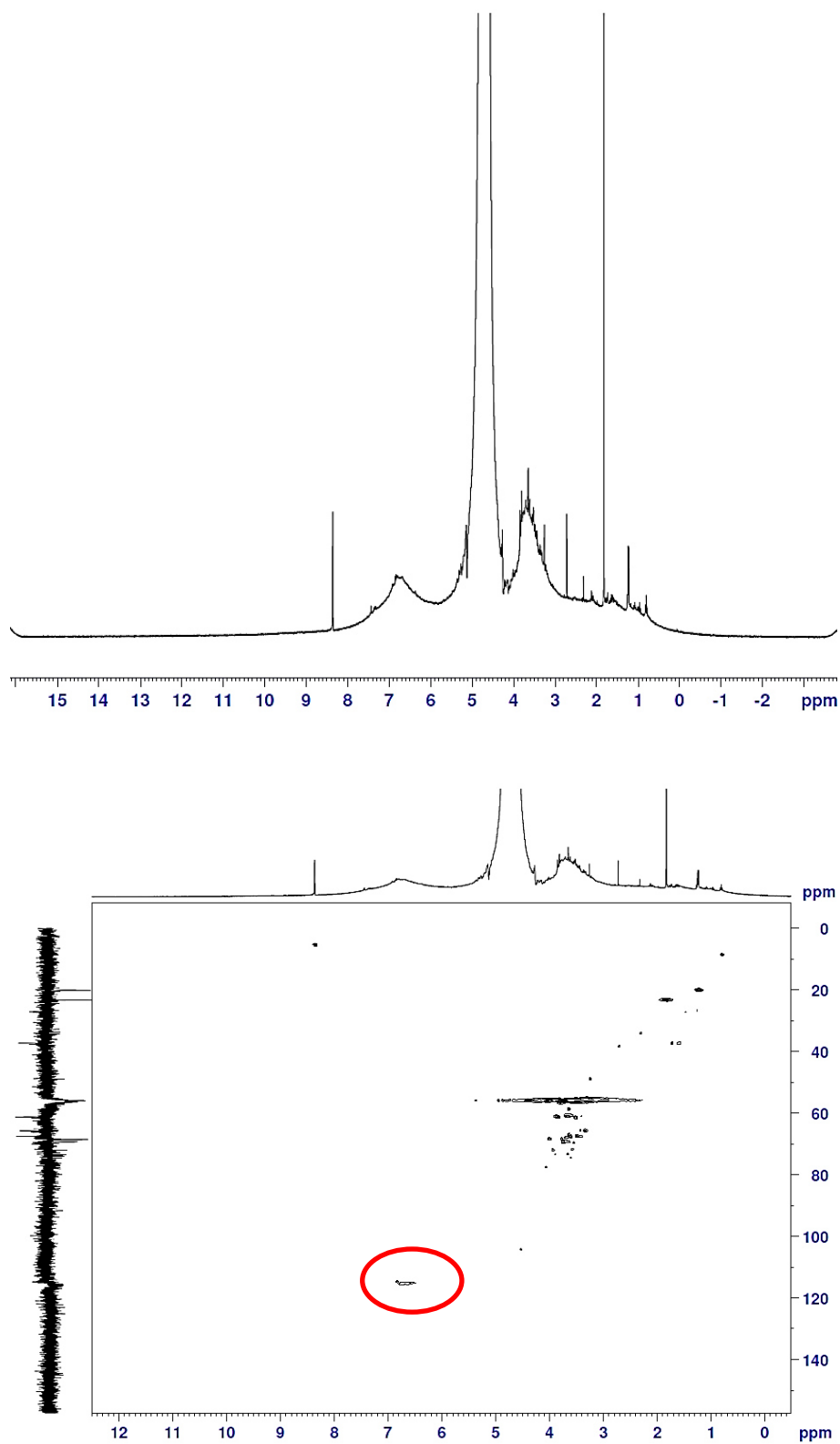


Figura 50. Espectros de NMR de a) ¹H y b) HSQC para LA.

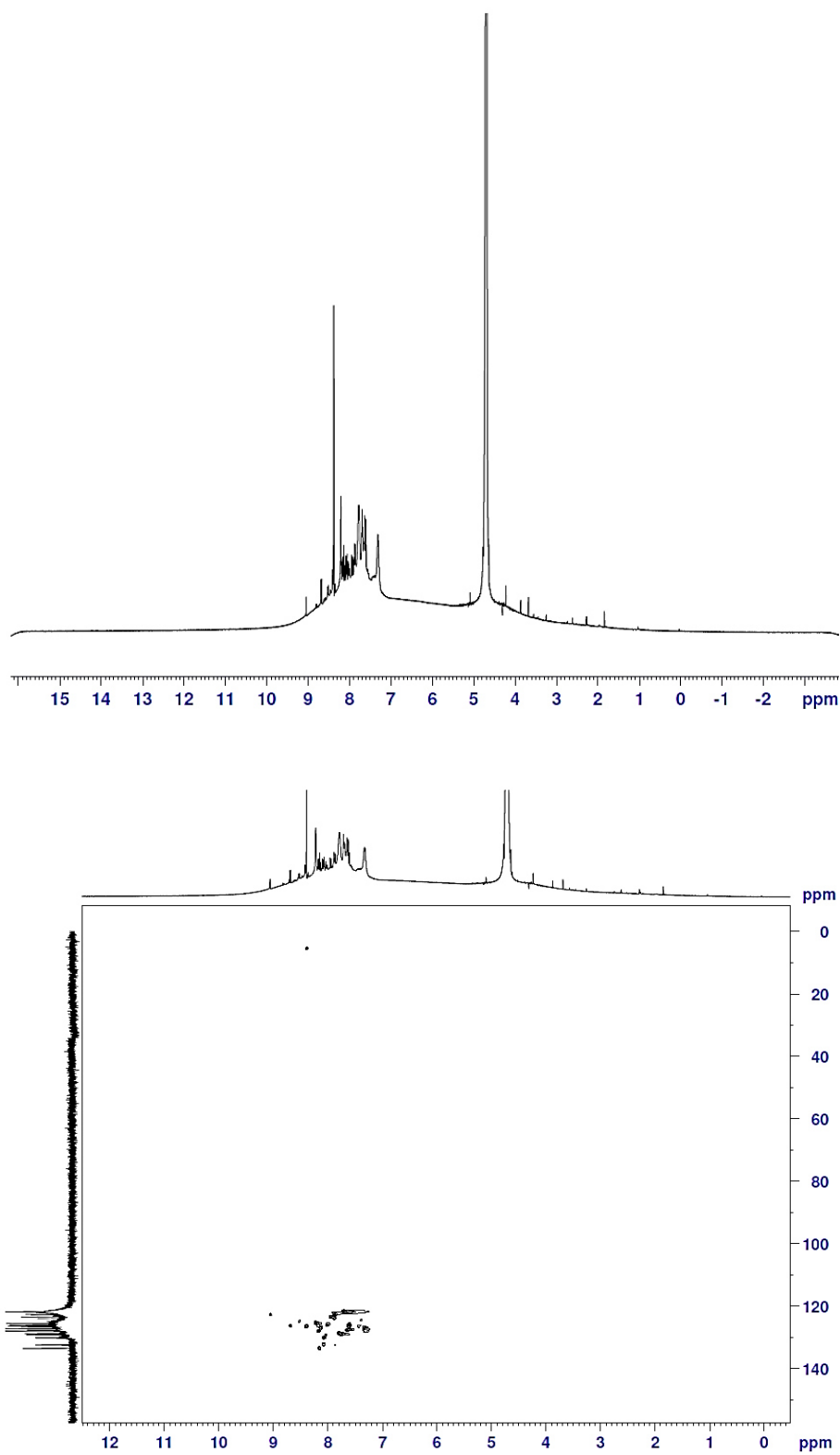


Figura 51. Espectros de NMR de a) protón y b) HSQC de LY.

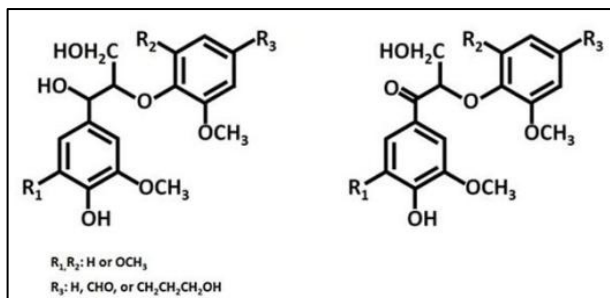


Figura 52. A la izquierda, porción de una lignina intacta; a la derecha, porción de una lignina oxidada (oxilignina).

Obsérvese que en el caso de la lignina Kraft LA, existe la ausencia de unidades siringilo, apareciendo sólo una señal en su espectro (Figura 50). Esto es característico de las ligninas obtenidas de maderas blandas, posible fuente de la lignina Kraft obtenida de Aldrich. Obsérvese también que a diferencia de la lignina LX, ésta junto con la LS presentan una mayor cantidad de ramificaciones alifáticas no polares (región 3).

Las señales de desplazamiento δ_H/δ_C 7.0-9.0/120-135 ppm en la Figura 51 corresponden a los carbonos y protones ligados localizados alrededor de la estructura naftálica. La forma sencilla de su espectro refleja la sencillez en su estructura molecular, donde ésta se compone de cadenas largas y repetitivas de unidades como las que se muestran en la Figura 45.

4.3. Obtención de multicapas de lignina y lignina-carbón sobre plomo y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

Se realizó un dip-coating de los sustratos de vidrio previamente lavados y secos, en las soluciones de lignina, comprobándose que ninguna de las ligninas es afín a la superficie del vidrio. Debido a que el vidrio está compuesto de óxidos de silicio y otros metales (los cuales concentran una cantidad importante de carga negativa por los iones óxido O^{2-} en su estructura cristalina), y a que las ligninas presentan grupos funcionales (tales como sulfonatos, hidroxilos, carboxílicos y anillos aromáticos que también son una concentración de

electrones), ocurre un fenómeno de repulsión entre las moléculas de lignina y la superficie del vidrio. La adición de un intermediario es entonces necesaria para favorecer la adición de la lignina al vidrio, encontrándose en la literatura el compuesto quitosano, cuya estructura se presenta en la Figura 53. En efecto, el quitosano es el único polisacárido natural cargado positivamente [71], debido a los grupos amino de su estructura, siendo usado muy a menudo para la preparación de multicapas mediante la técnica de autoensamblaje [72].

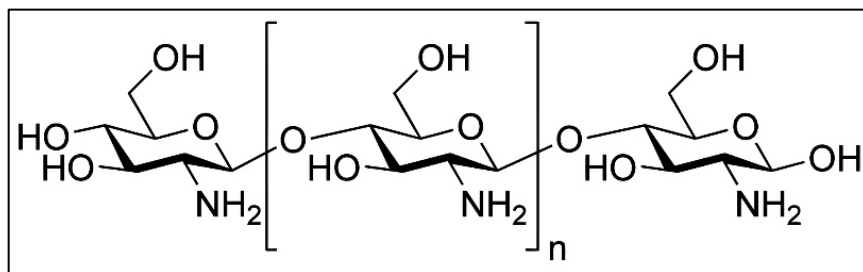


Figura 53. Estructura del quitosano.

La Figura 54 presenta el sustrato de vidrio después de habersele aplicado tres capas de quitosano seguido de tres capas de lignina Kraft (LA). Se puede observar la clara adhesión mediante el cambio de color en la región que fue sumergida.

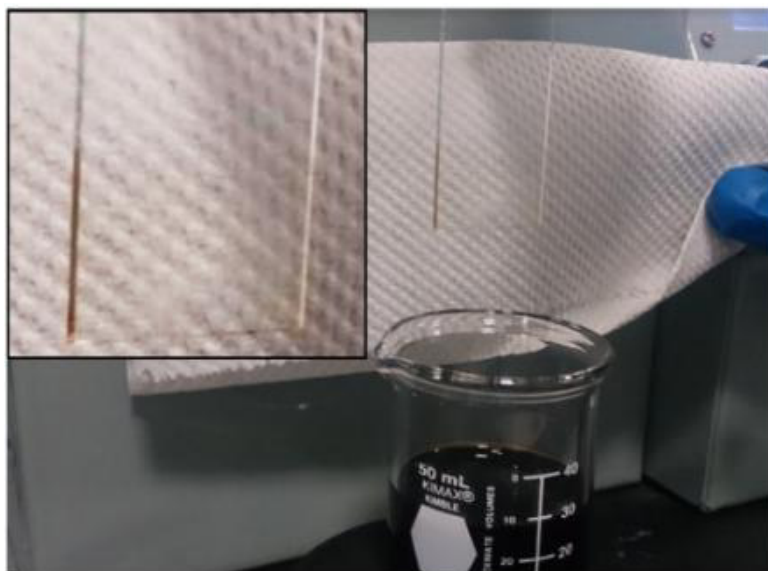


Figura 54. Adición de lignina sobre vidrio impregnado con quitosano.

La utilización de sustratos (laminillas) de plomo mediante la técnica de dip-coating (Figura 55), también comprueba la adhesión de la lignina sobre la superficie (Figura 56). Las laminillas consisten de una delgada capa de óxido en su superficie debido a la reacción del plomo metálico con el oxígeno del aire, reflejándose en la pérdida de brillo. Cuando la laminilla se sumerge en la solución de la lignina, algunos iones Pb^{2+} escapan de la superficie. Estos iones cargados positivamente rápidamente son atrapados por las moléculas de lignina de la solución mediante la generación de uniones por fuerzas de Van der Waals con los distintos grupos funcionales cargados negativamente, creándose complejos Pb-lignina [50, 54], como se representa en la Figura 57. Los complejos formados son muy hidrofóbicos, por lo que terminan depositándose sobre la superficie de la lámina. La otra fracción de iones Pb^{2+} que permanecen en la superficie también constituyen sitios activos para la adsorción de las ligninas. Ésta es la principal razón por la cual la lignina atrapa iones metálicos en su estructura y la clave para la formación de una estructura porosa de plomo.

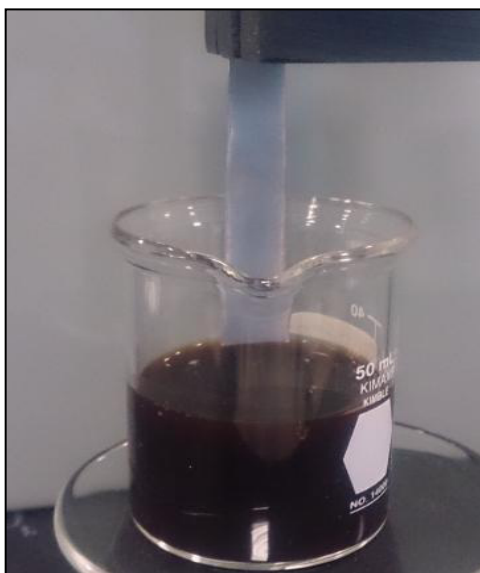


Figura 55. Sistema de dip-coating utilizado.

Estudios realizados por *Pavlov* [47] demuestran que las moléculas de expansores orgánicos con pesos moleculares promedio (M_w) *bajos*, presentan efectos benéficos más pronunciados sobre el desempeño de la batería. Las moléculas pequeñas se adsorben sobre la superficie más rápidamente que las moléculas de mayor peso molecular, debido a que tienen una mayor libertad de movimiento.

Sin embargo, se ha demostrado que las fracciones de mayor peso molecular de los expansores se adsorben preferentemente en condiciones de *equilibrio* [47], es decir, cuando hay un tiempo significativo de contacto entre las moléculas de lignina y el plomo. Una molécula más grande tiene una mayor cantidad de sitios que pueden entrar en contacto con la superficie y adherirse a ella. Por lo tanto, el proceso global consiste primero en la adsorción al plomo de las moléculas más pequeñas, las cuales luego serán sustituidas gradualmente por las más grandes.

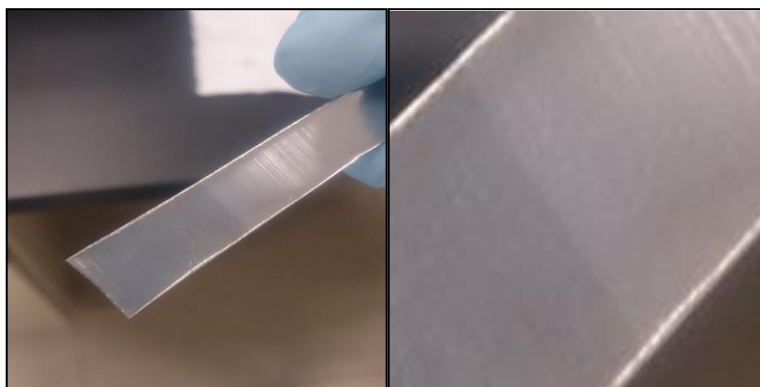


Figura 56. Lignina Kraft sobre superficie de plomo.

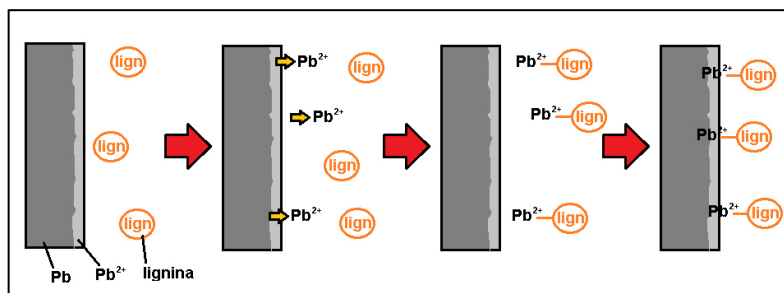


Figura 57. Esquema que muestra la formación de complejos Pb-lignina y su deposición sobre la superficie del plomo.

En la Figura 58 se aprecian las imágenes de los depósitos de lignina y negro de humo sobre plomo obtenidas con el microscopio electrónico de barrido, donde se puede observar a gran detalle su estructura a nivel micro y nanométrico. Podemos identificar tanto partículas primarias aisladas como agregados de varias decenas de partículas. La geometría esférica casi perfecta de cada partícula primaria nos confirma el orden parcial que existe en su interior, donde se ha reportado en la literatura que, por medio de difracción de rayos X, se ha encontrado una estructura en forma de capas apiladas una sobre otra, como en una cebolla.

El tamaño de las partículas primarias va desde 100 a 300 nm, como se puede comprobar en las imágenes, en concordancia con los reportados en la Tabla 7 para negros de humo térmicos y de horno.

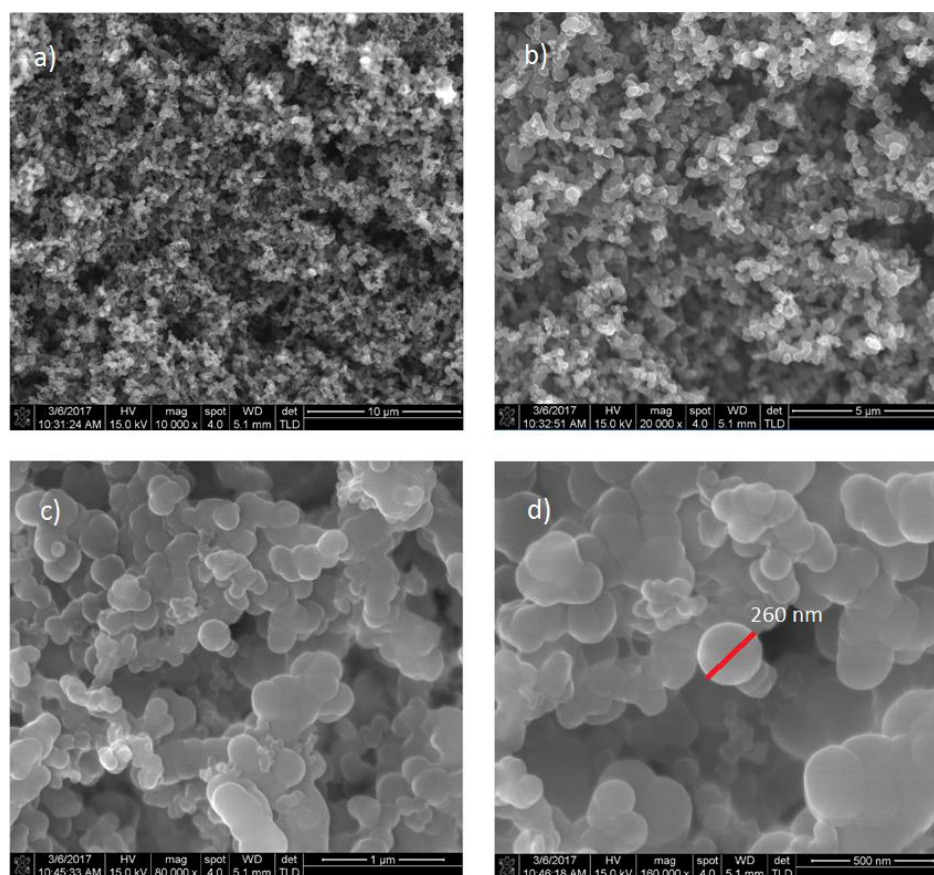


Figura 58. Imágenes obtenidas con el microscopio electrónico de barrido con una magnificación de a) x10 000, b) x20 000, c) 80 000 y d) x160 000.

4.4. Voltametría cíclica

4.4.1. Electrodo de plomo puro

Se observó la actividad electroquímica del plomo utilizando, en primera instancia, una laminilla de plomo sumergida en ácido sulfúrico (G.E. = 1.28), además de un contraelectrodo de platino en forma de malla con una gran área superficial y un electrodo de referencia de Hg/Hg₂SO₄, siendo uno de los más utilizados en la literatura para este fin. La Figura 59 muestra la configuración de la celda electrolítica utilizada.

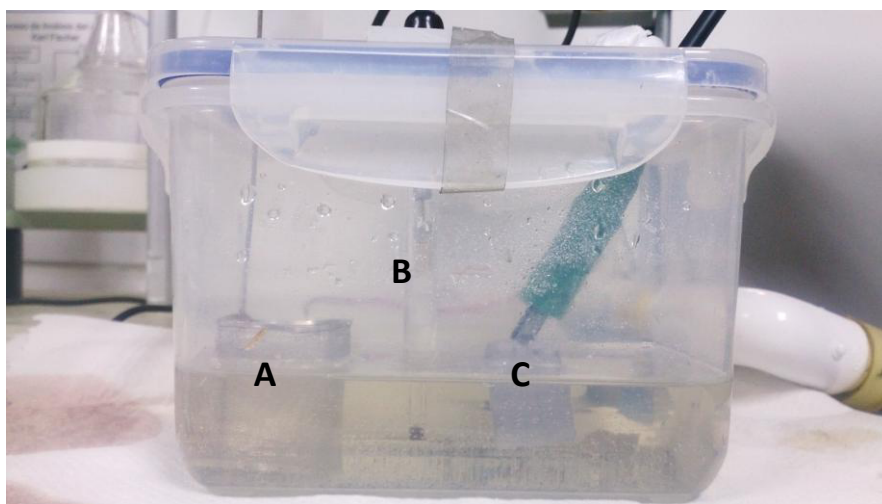


Figura 59. Celda de trabajo, A: contraelectrodo de platino; B: electrodo de referencia de Hg/Hg₂SO₄; C: electrodo de trabajo (lámina de Pb).

En la Figura 60a se observa la laminilla después de sufrir la oxidación bajo una diferencia de potencial constante de +1.5 V, y después del ciclado con la película de lignina LA sobre la superficie del plomo (Figura 60b). El cambio de coloración de la laminilla a rojiza se debe a la formación de óxidos de plomo tales como PbO y Pb₃O₄ (2PbO·PbO₂), y sulfatos básicos de plomo (xPbO·PbSO₄), nombrados en la literatura como 1BS, 3BS. El primer proceso en la fabricación de los electrodos de las baterías de plomo y ácido consiste en la generación de una pasta en la que están presentes estas especies.

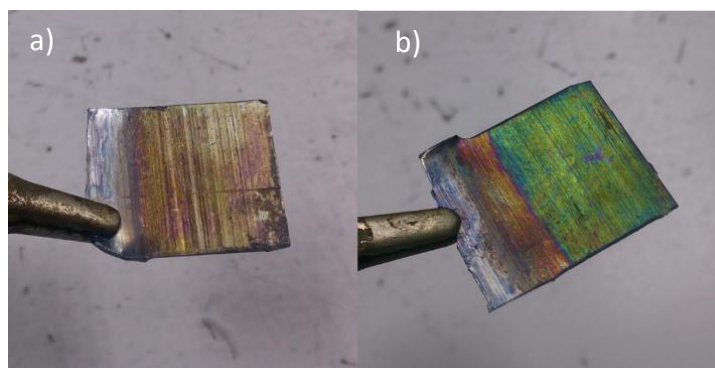


Figura 60. A la izquierda, oxidación del plomo a +1.5 V; a la derecha, laminilla con LA después de 15 ciclos.

El hecho de que la lignina está presente en la laminilla se hace evidente en la Figura 60b, por el efecto de la luz con la superficie que estaba impregnada de lignina y que se sumergió en el electrolito.

Para tener un mayor control en el área del material activo expuesta, se utilizó como electrodo de trabajo un disco de plomo inmerso en polímero, de aproximadamente 1 cm^2 de área, manteniendo la misma configuración de la celda electroquímica (Figura 61).

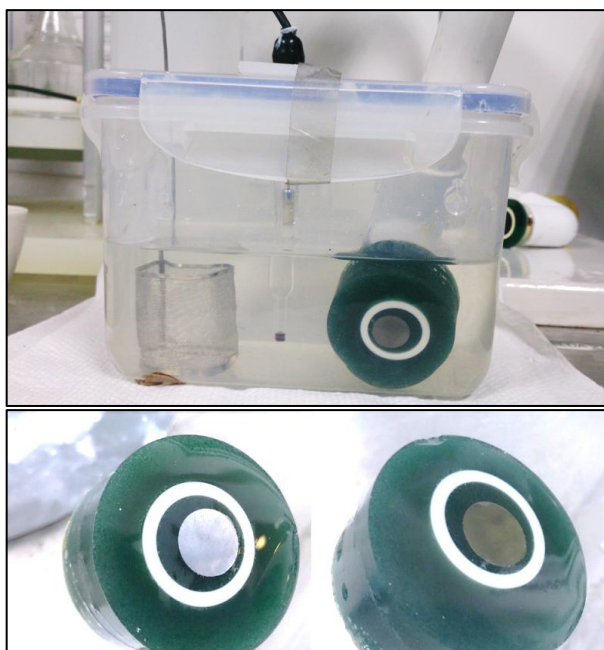


Figura 61. Arriba, celda de trabajo; abajo, electrodo antes y después de ser oxidado.

La Figura 63 muestra el voltagrama generado durante quince ciclos, cuya secuencia de barrido de potencial fue $-1.0\text{ V} \rightarrow -0.7\text{ V} \rightarrow -1.3\text{ V} \rightarrow -1.0\text{ V}$. La parte izquierda de la gráfica a aproximadamente -1.05 V y valores más negativos de potencial corresponde a la reducción de los iones H^+ procedentes del electrolito (Figura 62), según la ecuación:

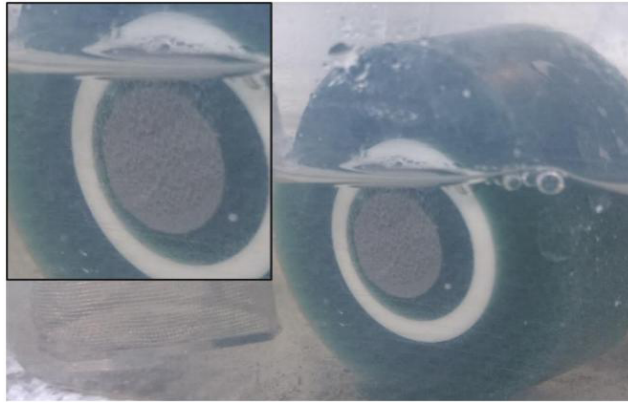
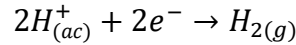
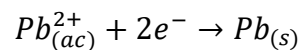
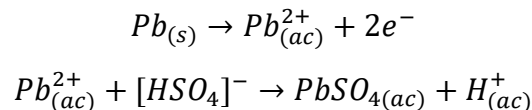


Figura 62. Evolución de hidrógeno gaseoso sobre el electrodo.

El pico catódico del sistema ocurre varias décimas de potencial antes, en donde los iones Pb^{2+} del PbSO_4 formado sobre la superficie del electrodo se reducen para formar plomo elemental, siguiendo la reacción de *carga* de la batería:



El pico anódico se presenta a valores más positivos que -0.90 V , en donde cada átomo de plomo de la superficie del electrodo cede dos electrones, produciendo iones Pb^{2+} que entran en solución. La corriente se ve intensificada al reaccionar cada vez más una mayor cantidad de plomo alcanzando un pico máximo. La región circundante al electrodo rápidamente alcanza su saturación, por lo que los iones Pb^{2+} comienzan a precipitar en forma de sulfato:



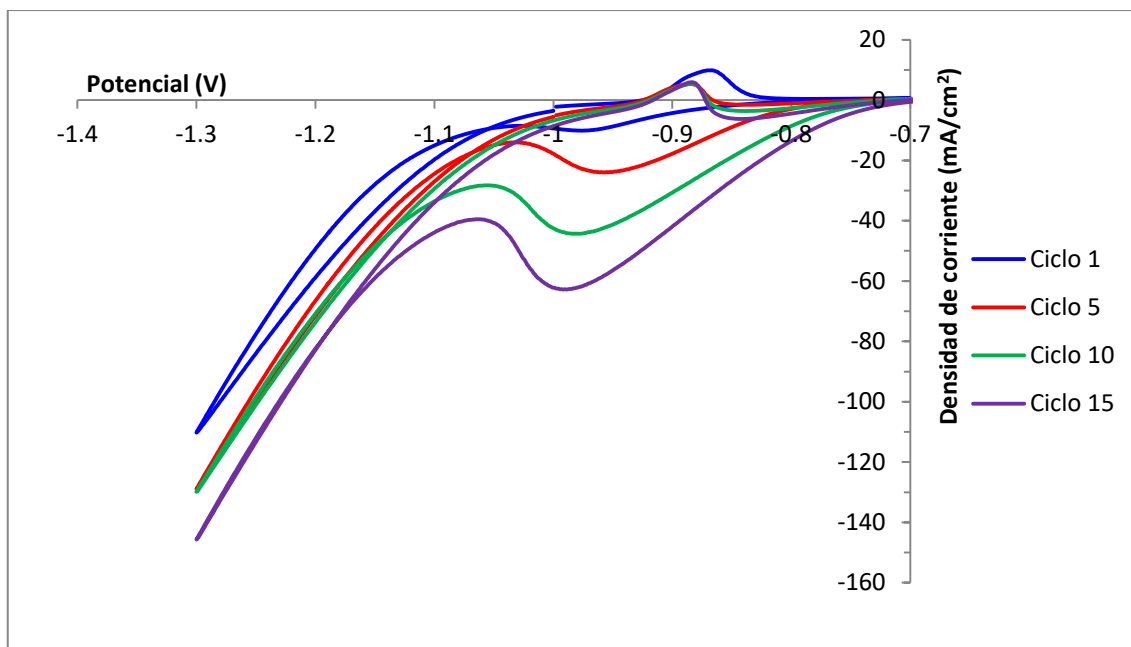


Figura 63. Voltagrama utilizando el electrodo de plomo sin lignina.

A medida que precipita una mayor cantidad de sulfato, una capa de PbSO_4 pronto aparece sobre la superficie del electrodo, lo que dificulta la salida de los iones Pb^{2+} , ocasionando que disminuya la velocidad de reacción y por tanto la corriente generada. Este proceso se conoce como *pasivación* del electrodo.

El voltagrama también refleja que, al incrementarse el número de ciclos, el pico anódico es cada vez menor, es decir, hay una menor generación de corriente debido a la oxidación del Pb a Pb^{2+} . Durante cada ciclo, se forman cristales relativamente grandes de sulfato sobre el electrodo que, al momento de ocurrir la reacción inversa, no se reducen por completo para formar nuevamente Pb , ocasionando que el sulfato que no ha reaccionado se vaya acumulando en cada ciclo. Se dice que está ocurriendo la *sulfatación* del electrodo y se resuelve en los acumuladores mediante la adición de BaSO_4 , el cual provee numerosos sitios de nucleación para formar cristales pequeños de sulfato, fácilmente reducibles.

4.4.2. Electrodo de plomo y ligninas puras

Las Figuras 64 a 68 muestran los voltagramas obtenidos para las ligninas LX, LS, LA y la especie sintética LY, respectivamente, para un total de 15 ciclos, a una velocidad de barrido de 10 mV/s.

Hay dos razones por las cuales se realizó la oxidación del plomo del electrodo. Primero, para emular el proceso de preparación de los electrodos, como ocurre en el proceso real, donde una mezcla de plomo y óxidos de plomo se mezcla con el expansor para después ser aplicados sobre las rejillas. Segundo, y la más importante, porque el expansor no se adsorbe sobre una superficie de plomo limpia sino sobre iones plomo cargados positivamente generados mediante la oxidación, como lo han propuesto *Myrvold, Saito y Guo* en sus trabajos por separado [50, 51, 57].

Los autores mencionados anteriormente coinciden en la gran afinidad de los cationes a la lignina, sin embargo, algunos afirman que las moléculas de la lignina son adsorbidas sobre la superficie oxidada, mientras que otros proponen la formación de complejos Pb-lignina mediante la salida de iones Pb^{2+} , seguida de la precipitación del complejo, siendo confirmado este último proceso por *Saito* al encontrar iones plomo en sitios fuera del electrodo al sumergir éste en soluciones de lignina. Es de esperarse que ambos procesos ocurran simultáneamente, sin embargo, ambos son fuertemente influenciados por la difusión tanto de los iones plomo de la superficie, como de las grandes moléculas de lignina provenientes de la solución, siendo ambas especies de muy lento movimiento.

Al observar los voltagramas de las Figuras 64 a 68, en todos los casos la curva correspondiente al primer ciclo es considerablemente más grande que la de los ciclos subsecuentes, existiendo una diferencia marcada en las alturas de los picos de cada lignina. Dicho *exceso* de corriente en el primer ciclo es

producto de la libre migración de especies cargadas entre el electrodo y el electrolito, justo antes de que la película de lignina logre saturarse de iones, los cuales estorban en los ciclos subsecuentes. Cabe recordar que las moléculas de lignina poseen numerosos sitios activos en los cuales los iones Pb^{2+} pueden ser adsorbidos, sin embargo, los sitios cercanos al electrodo se ocupan primero.

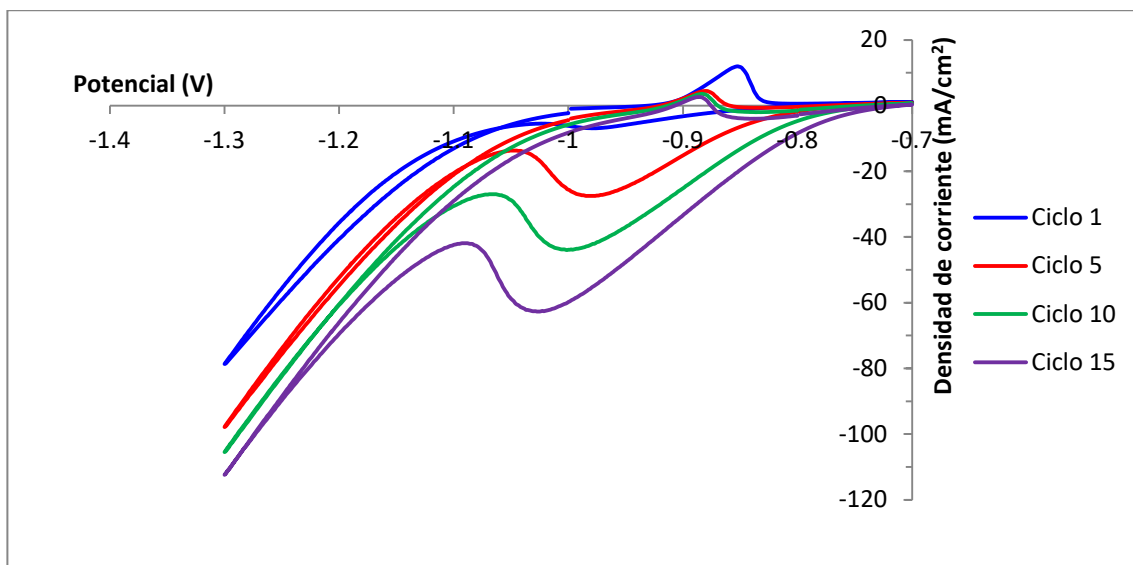


Figura 64. Voltagrama del electrodo de plomo con Lignina X (LX).

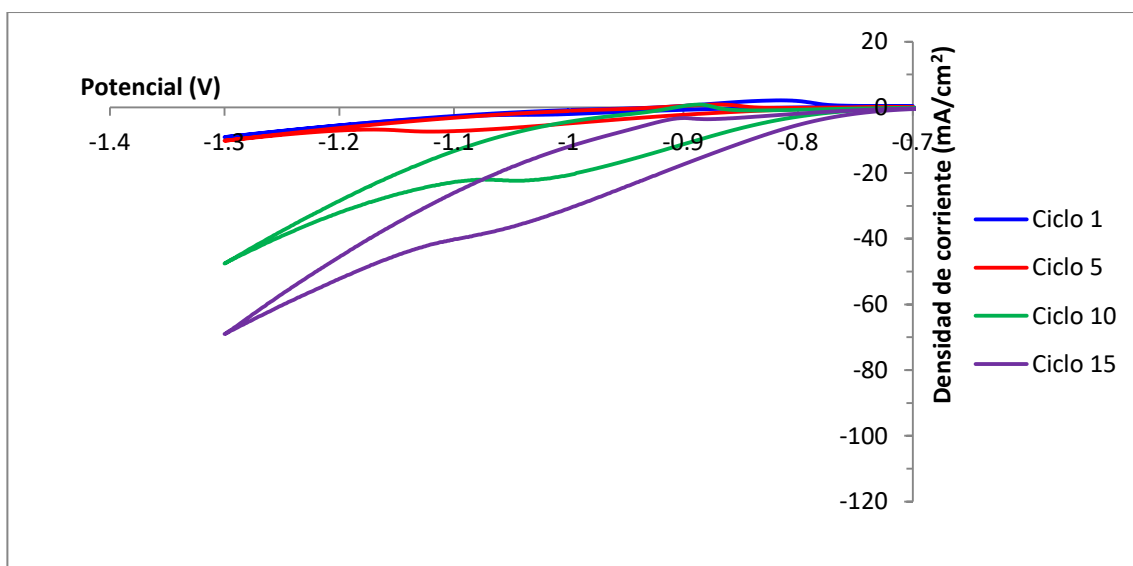


Figura 65. Voltagrama del electrodo de plomo con Lignosulfonato de sodio (LS).

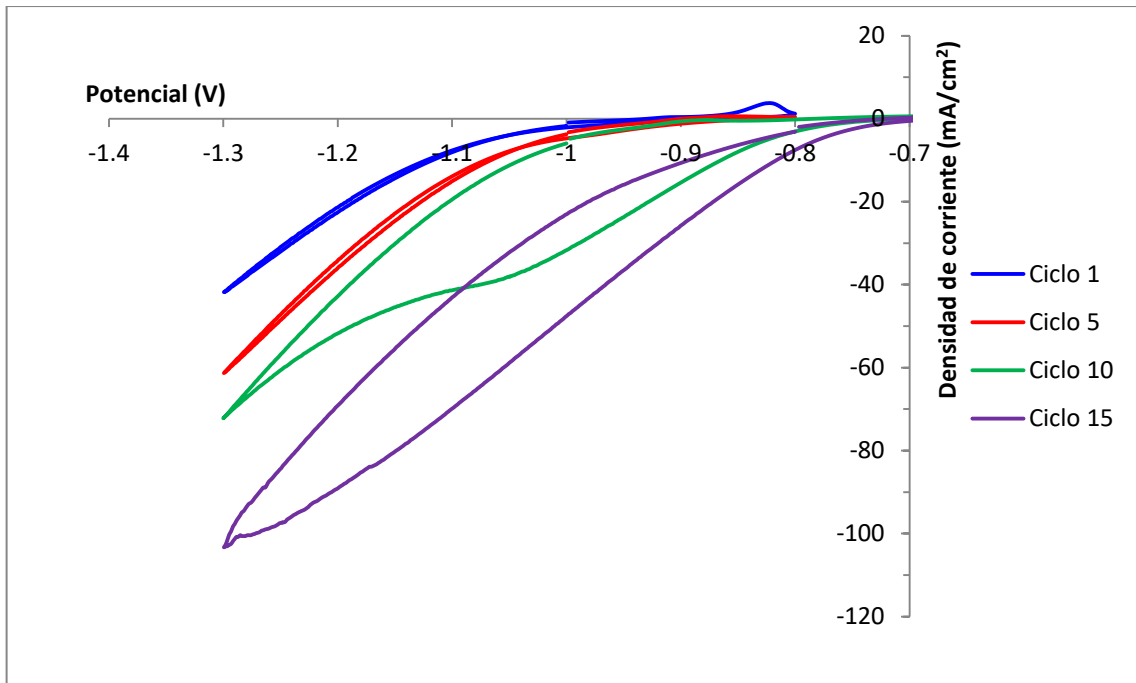


Figura 66. Voltagrama del electrodo de plomo con lignina Kraft (LA) a pH neutro.

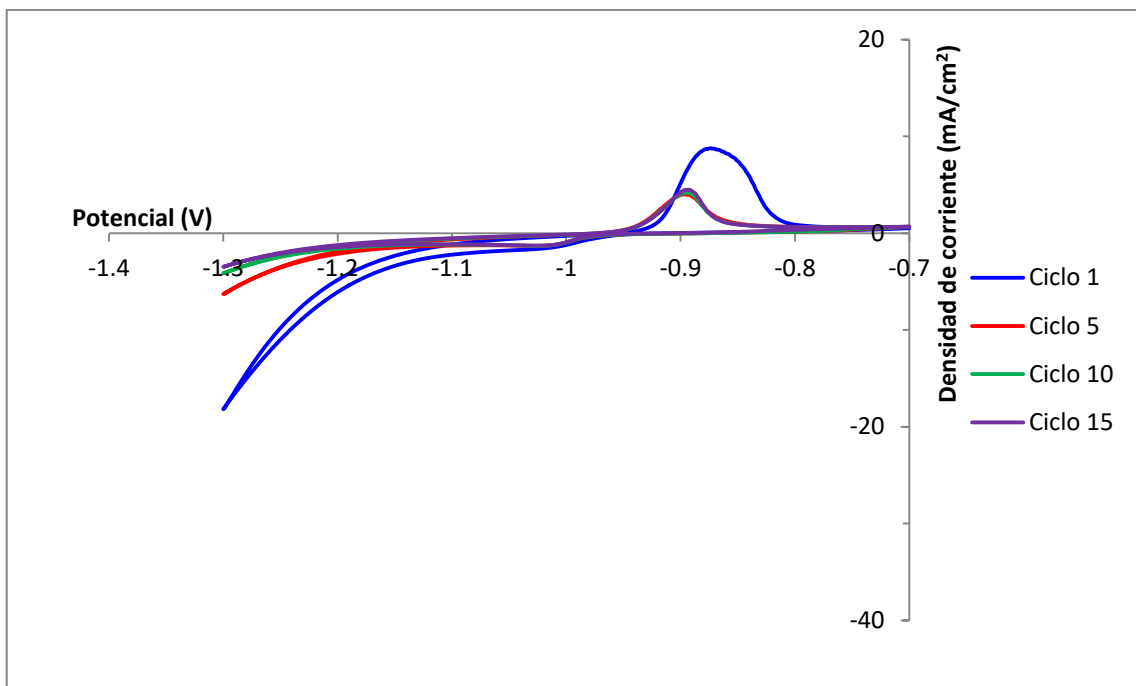


Figura 67. Voltagrama del electrodo de plomo con lignina Kraft (LA) a pH alcalino.

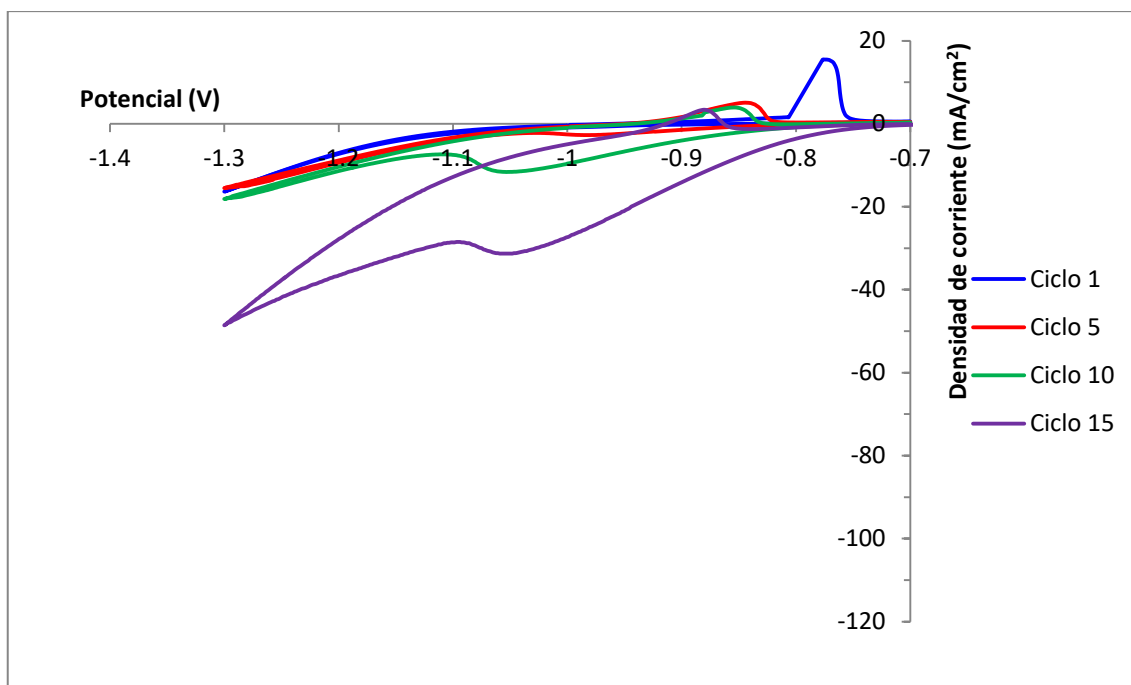


Figura 68. Voltagrama del electrodo de plomo con Lignina Y (LY).

Como sucedió al utilizar el electrodo sin la adición de lignina, cuando se incrementa la cantidad de ciclos, la corriente máxima del pico anódico decrece, debido a la sulfatación del electrodo, como ya se explicó anteriormente. Es de especial interés que la utilización de las ligninas LX y LY mostraran una mayor corriente con respecto a las ligninas de Aldrich (LS y LA). Esto puede deberse a varios factores. Si las moléculas de las ligninas son muy grandes y existen huecos entre las capas formadas, los iones Pb^{2+} pueden migrar libremente desde el electrodo hacia la solución, por lo que una cantidad mayor de átomos de plomo tendrá la oportunidad de reaccionar. En el caso de que las moléculas de lignina sean demasiado pequeñas, ocasionarán que los iones Pb^{2+} se acumulen entre la superficie del electrodo y las primeras capas de lignina, por lo que la reacción cesará rápidamente al alcanzarse el equilibrio en esta zona (saturación de iones).

Debe tomarse especial atención con la única lignina tipo Kraft (LA) que se trata en esta tesis. Esta lignina (como las demás) puede ser considerada

como un polielectrolito que contiene grupos ácidos débiles, principalmente grupos fenólicos. La estabilidad de la lignina en la solución puede ser explicada como un juego de atracción y repulsión, como lo sugiere la teoría DLVO [73, 74]. Cuando el pH de la solución es alto (superior al pK_a de los grupos fenólicos, 9.0–10.0), éstos se disocian y se cargan negativamente. Las macromoléculas de lignina se repelen unas a otras debido a las fuerzas repulsivas, haciendo a la lignina estable en solución. Cuando la cantidad de iones H^+ se incrementa, se protonan los grupos fenólicos cargados negativamente en la lignina, neutralizándose. Las fuerzas repulsivas se reducen y las fuerzas de atracción se vuelven dominantes, ocasionando la precipitación de las ligninas. Los lignosulfonatos son más resistentes al proceso de precipitación porque el pK_a del grupo sulfonato es aproximadamente de 2.8.

Al sumergir el electrodo en la lignina LA a pH *neutro*, después de un cierto tiempo las moléculas de mayor peso molecular comienzan a asentarse, aumentando la concentración de moléculas de bajo peso molecular cerca de la superficie de plomo del electrodo. Al mismo tiempo, las moléculas pequeñas comienzan a adsorberse debido tanto a las interacciones con los cationes presentes en la superficie como al proceso de formación de complejos, generándose una capa del polímero. La gran cantidad de moléculas de bajo peso molecular impiden tanto a los iones Pb^{2+} como a los iones HSO_4^- moverse libremente durante el proceso de oxidación, por lo que la densidad de corriente generada es baja (Figura 66). Este mismo efecto es observado cuando se utiliza el lignosulfonato LS, con la diferencia de que presenta una total solubilidad a pH neutro. Cabe destacar también que el pico anódico ancho producido por estas dos ligninas se debe a que la reacción fue lenta en comparación con las demás ligninas, precisamente debido a la dificultad del movimiento de los iones a través de la matriz polimérica.

La alcanización de la lignina LA a un pH de aproximadamente 10.5 trajo consigo un resultado muy diferente al ya mencionado. Aparentemente la

transferencia de carga es bastante grande comparado con el caso a pH neutro. Podríamos inducir que moléculas más grandes tuvieron la oportunidad de ser adsorbidas, sin embargo, los óxidos de plomo tales como PbO y PbO₂ reaccionan con los iones OH⁻ (propiedad de anfótero) de la solución para dar a lugar complejos Pb(OH)₄²⁻ y Pb(OH)₆²⁻, respectivamente. Estos complejos cargados negativamente repelen a los grupos funcionales no protonados de la lignina, por lo que no ocurre adsorción alguna sobre la superficie. De hecho, la Figura 67 es más parecida al voltagrama de la reacción del plomo puro (Figura 63). Tomando en cuenta estos aspectos, el utilizar una lignina del tipo Kraft no es recomendable debido a su baja tolerancia a la acidez en comparación con un lignosulfonato.

Durante el quinto ciclo, el pico anódico llegó a valores de hasta 4.45, 0.85, 0.62 y 5.05 mA/cm², para las ligninas LX, LS, LA y LY, respectivamente. Estos valores llegan a generar diversas cuestiones. Una de ellas es la de la clara diferencia en el comportamiento de los dos lignosulfonatos (LX y LS). El espectro de FTIR comprueba la presencia de grupos funcionales similares en ambas ligninas, así como la prueba de viscosidad, que nos da una idea de que la interacción entre las moléculas de ambas especies es similar. Y es que la lignina LX presenta una mayor proporción de moléculas de mayor dimensión que la lignina LS (véase la Figura 46), apoyando la suposición de que ligninas con peso molecular mayor adsorbidas sobre una superficie de plomo permiten una mejor migración de los iones en vez de su estancamiento, hay una mayor cantidad de material activo que reacciona (Figura 69). Además, según el espectro NMR de la lignina LX, ésta presenta pocas cadenas no polares, ya que la mayoría de las señales están presentes en la región de cadenas oxidadas, favoreciendo la repulsión entre dichas cadenas debido a los átomos de oxígeno negativamente cargados; no así el caso de las ligninas LS y LX, comprendidas por una proporción significativa de cadenas alifáticas no polares, que llegan a entrelazarse entre sí, y generan un mayor obstáculo (véase la Figura 70).

La lignina sintética LY parece ser la mejor candidata. Esta lignina cuenta con una estructura mucho más ordenada, donde los grupos sulfonato pueden propiciar la repulsión entre las distintas partes de la lignina, que además no presenta una estructura ramificada como las ligninas anteriores, con lo cual los iones Pb^{2+} no encontrarán obstáculos como las ligninas naturales. Estudios realizados por *Boden* [75] demuestran que el uso de ligninas sintéticas como la utilizada en esta tesis proveen una mayor utilización del material activo del electrodo en comparación con otro tipo de ligninas.

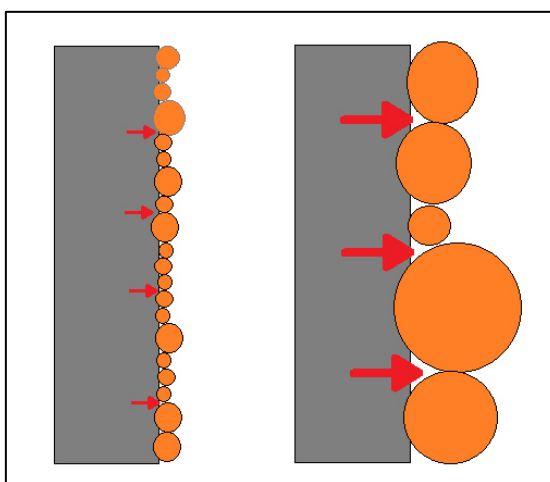


Figura 69. Efecto del tamaño de molécula de lignina en la migración de iones Pb^{2+} .

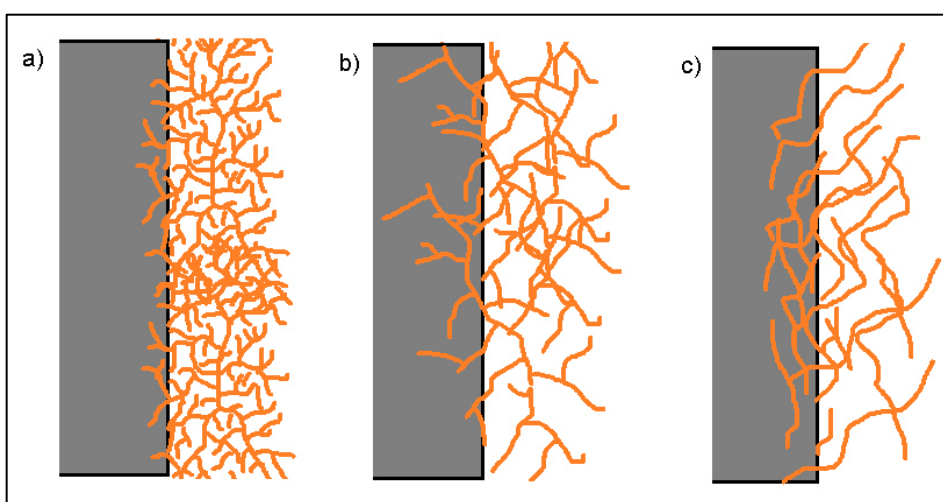


Figura 70. a) Lignina con un elevado número de ramificaciones, b) lignina con un bajo número de ramificaciones, c) lignina compuesta de cadenas lineal.

4.4.3. Electrodo de plomo y mezclas carbón/lignina

Las Figuras 71 a 75 muestran el comportamiento electroquímico del electrodo cuando se le añade negro de humo a la solución de cada una de las ligninas. Una comparativa más cercana realizada para las mediciones en el quinto ciclo se observa en las Figuras 76 a 79. Se puede observar que hay un efecto positivo en cuanto a la incorporación del carbón al sistema, ya que la corriente generada en la mayoría de los casos se ve incrementada. El negro de humo al adherirse en la superficie del plomo junto con la lignina, proporciona una mayor área de contacto sobre la cual puedan llevarse a cabo las reacciones; además, este tipo de carbón presenta cierta tendencia a conducir la corriente eléctrica debido a la presencia de zonas con cierto orden.

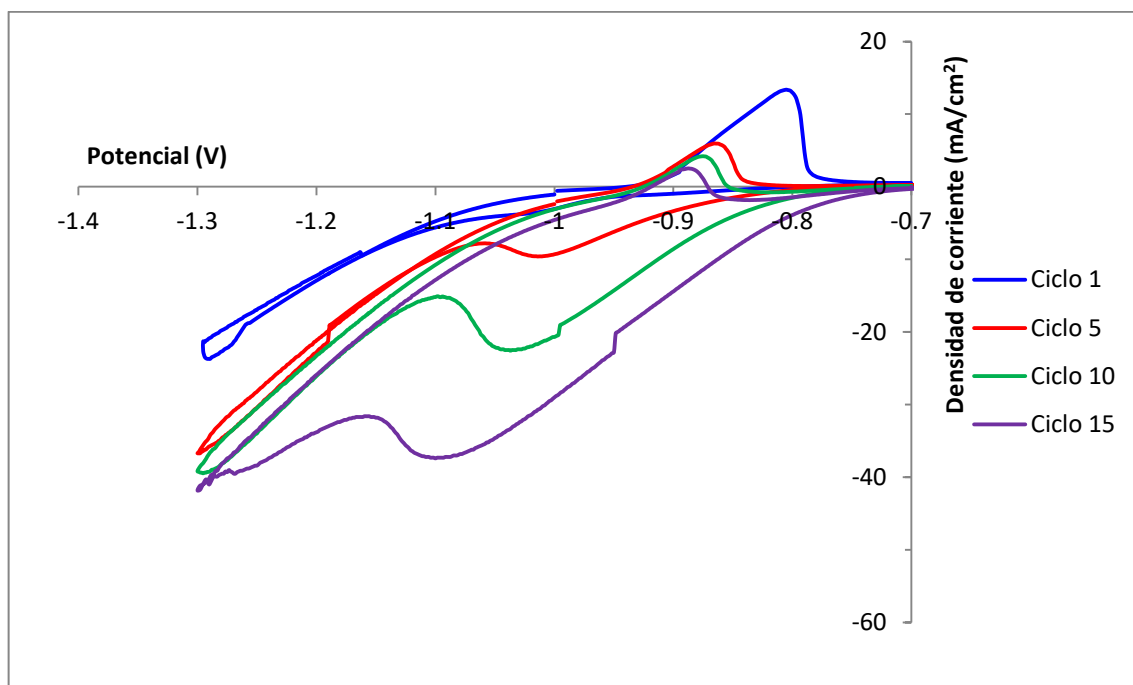


Figura 71. Voltamograma del electrodo de plomo con Lignina X-carbón.

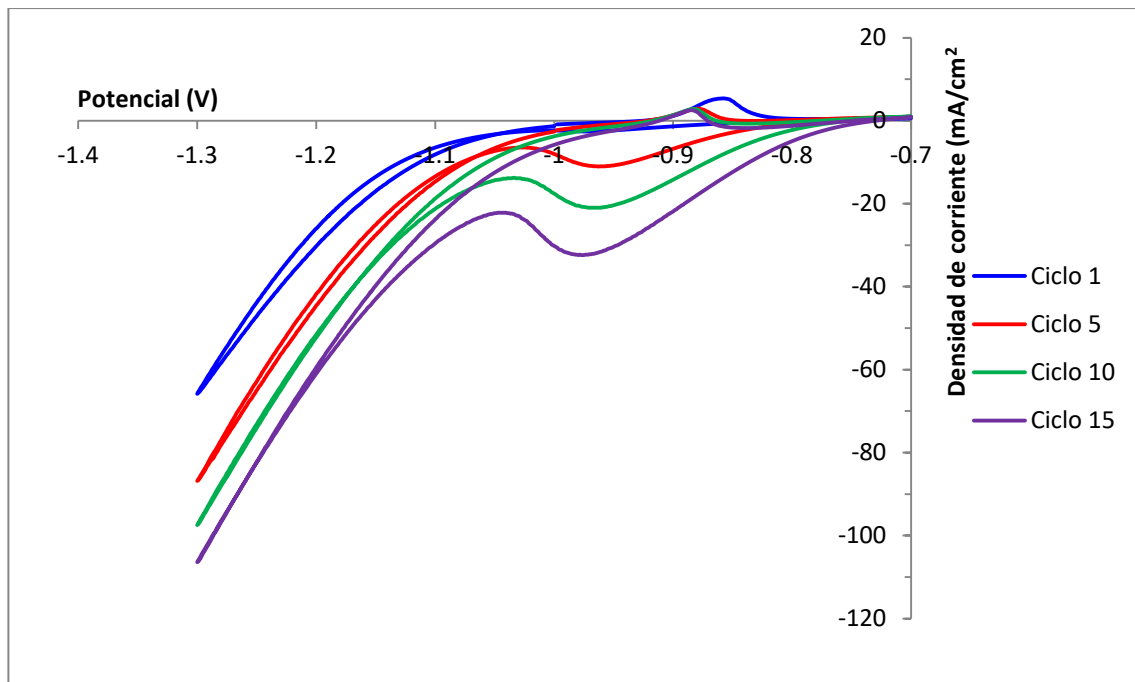


Figura 72. Voltagrama del electrodo de plomo con lignosulfonato de sodio-carbón.

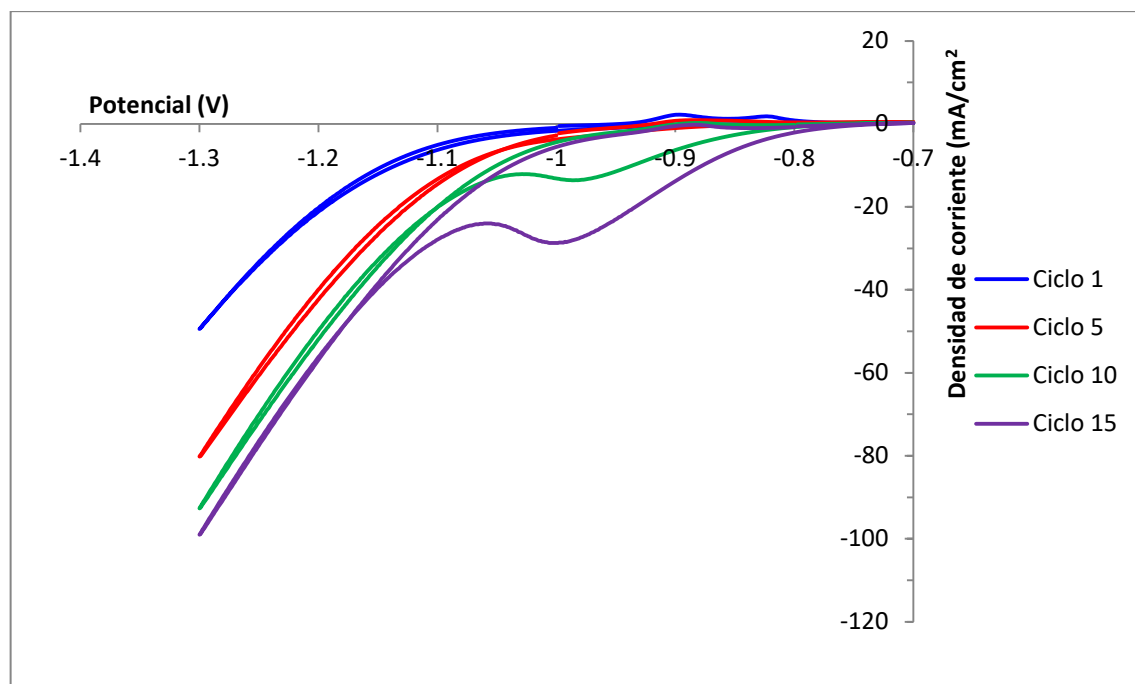


Figura 73. Voltagrama del electrodo de plomo con lignina Kraft-carbón a pH neutro.

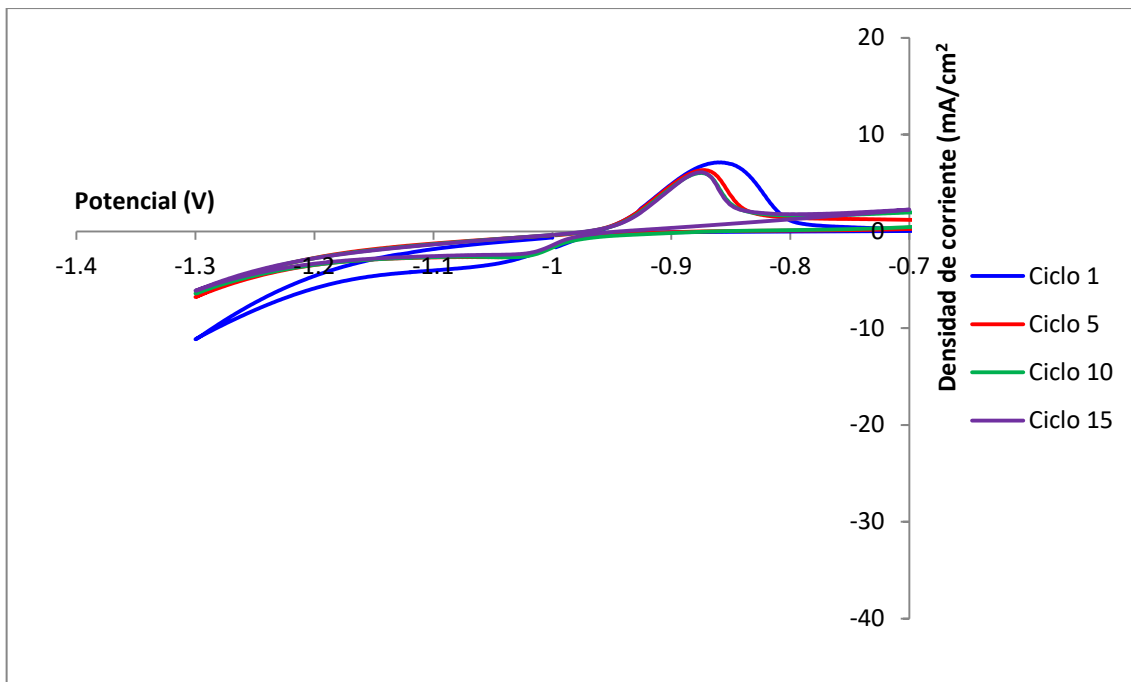


Figura 74. Voltagrama del electrodo de plomo con lignina Kraft-carbón a pH alcalino.

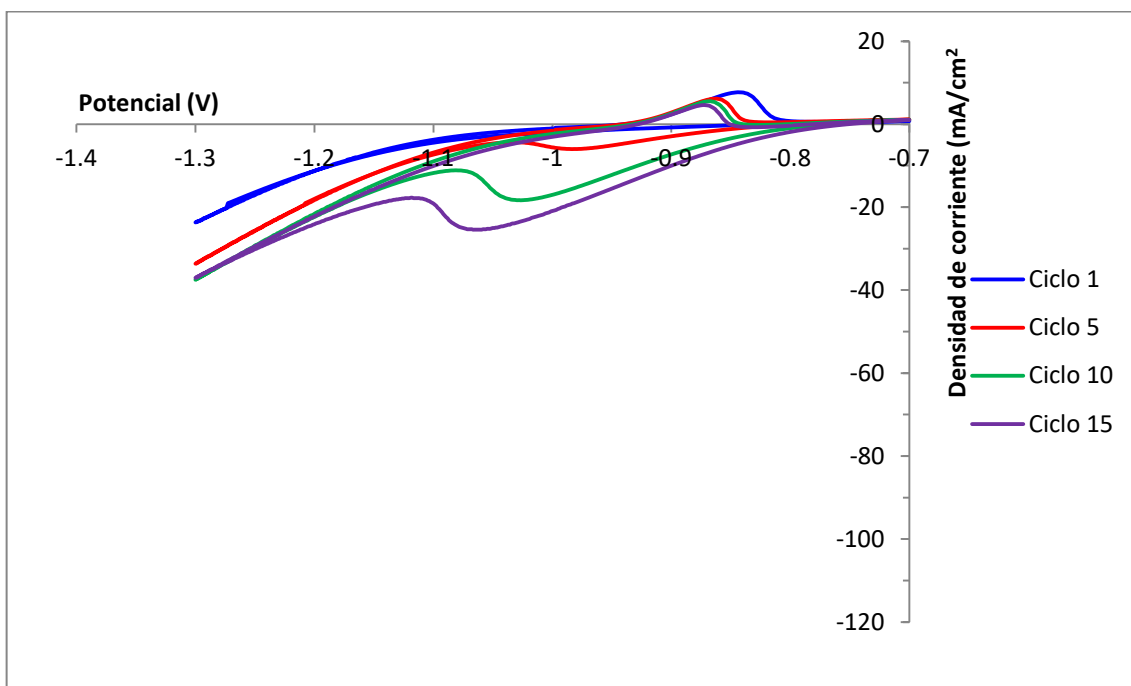


Figura 75. Voltagrama del electrodo de plomo con Lignina Y-carbón.

Comparación del comportamiento electroquímico de la lignina y las mezclas con carbón

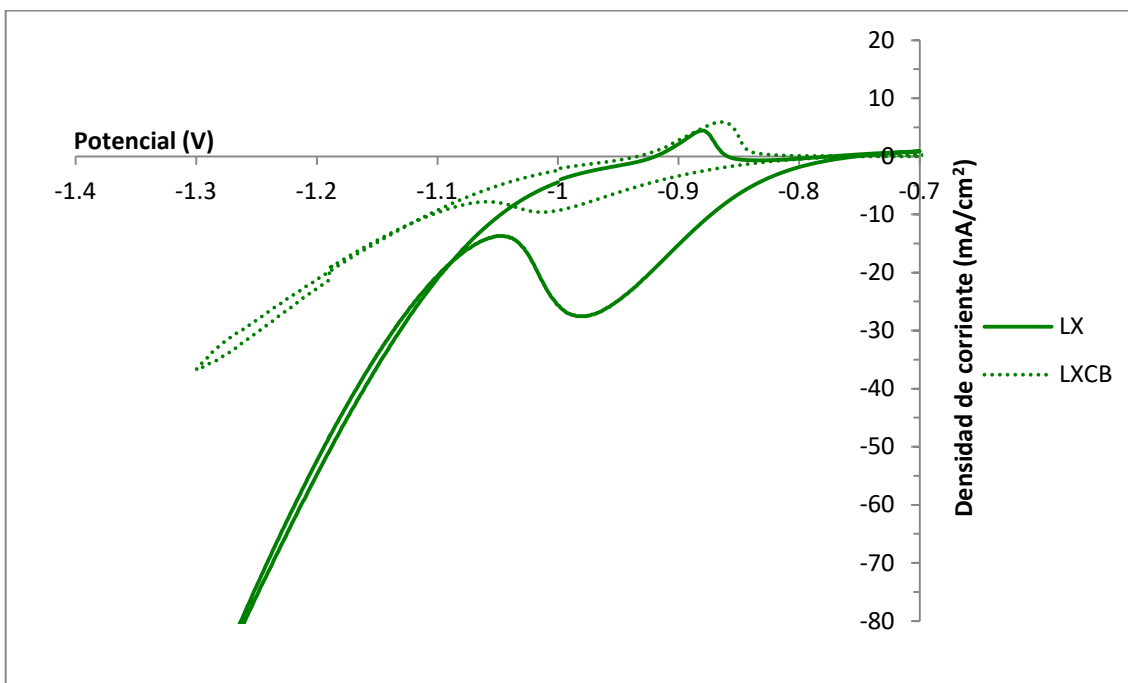


Figura 76. Comparación del desempeño de la Lignina X y su mezcla durante el 5º ciclo.

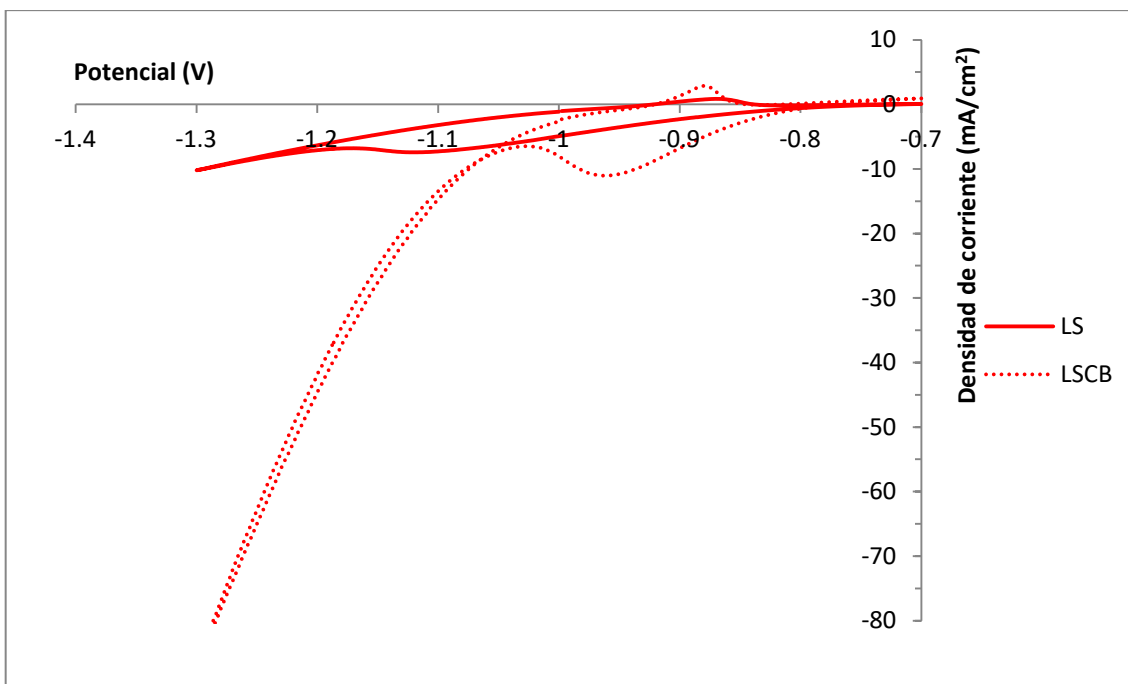


Figura 77. Comparación del desempeño del lignosulfonato de sodio y su mezcla durante el 5º ciclo.

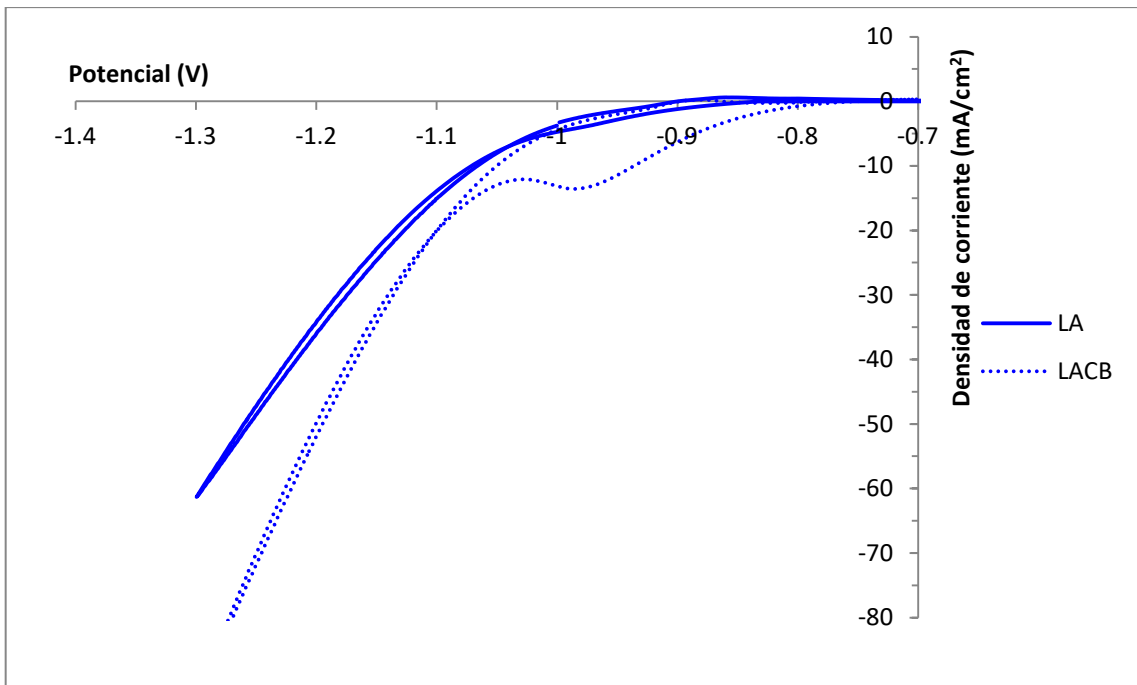


Figura 78. Comparación del desempeño de la lignina Kraft y su mezcla durante el 5º ciclo.

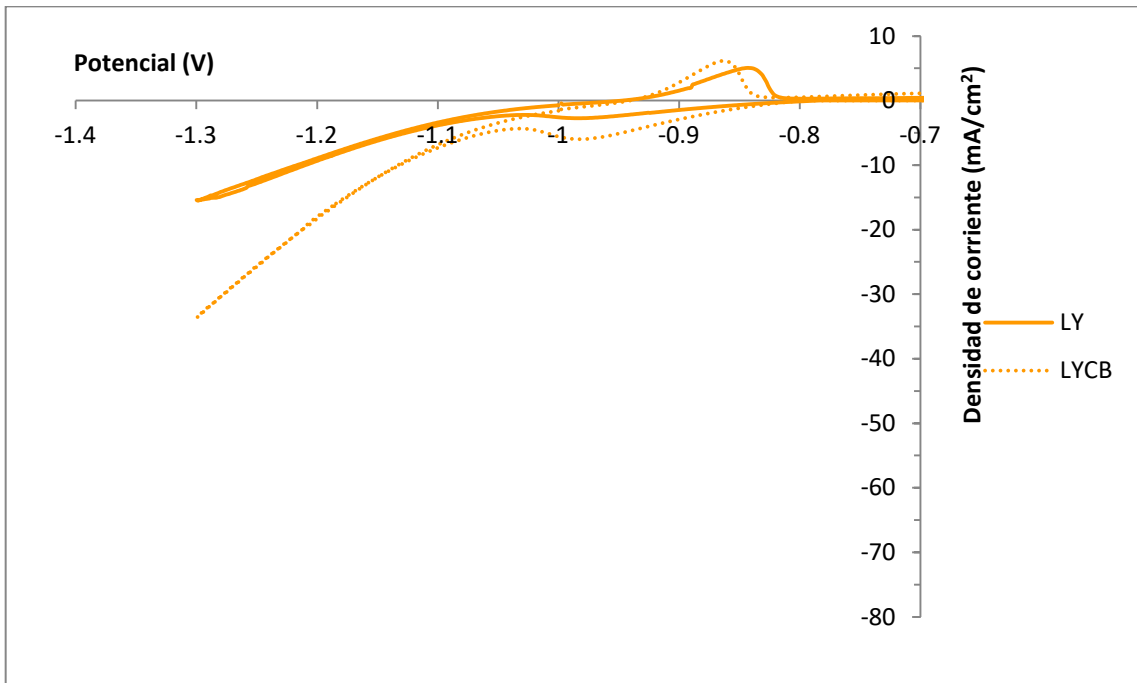


Figura 79. Comparación del desempeño de la Lignina Y y su mezcla durante el 5º ciclo.

Tanto la Tabla 9 como la Figura 80 resumen los valores máximos de corriente obtenidos utilizando la solución de lignina con y sin negro de humo. Se observa que en algunos casos en los cuales se realizan muchos ciclos, aparece una influencia negativa al utilizar el negro de humo. Esto puede deberse al efecto pasivante del sulfato de plomo sobre el negro de humo, inhibiendo su actividad.

Tabla 9. Densidad de corriente máxima en pico anódico (mA/cm^2).

Lignina	5º ciclo			10º ciclo			15º ciclo		
	Sin carbón	Con carbón	% diferencia	Sin carbón	Con carbón	% diferencia	Sin carbón	Con carbón	% diferencia
LA	0.62	0.89	43.3	0.90	0.33	-63.3	0.71	0.21	-70.5
LX	4.45	5.95	33.7	3.56	4.22	18.5	2.59	2.53	-2.3
LY	5.05	6.14	21.6	3.94	5.56	41.1	3.37	4.65	38.0
LS	0.85	2.89	241.2	0.90	2.81	211.5	0.008	2.51	>>100

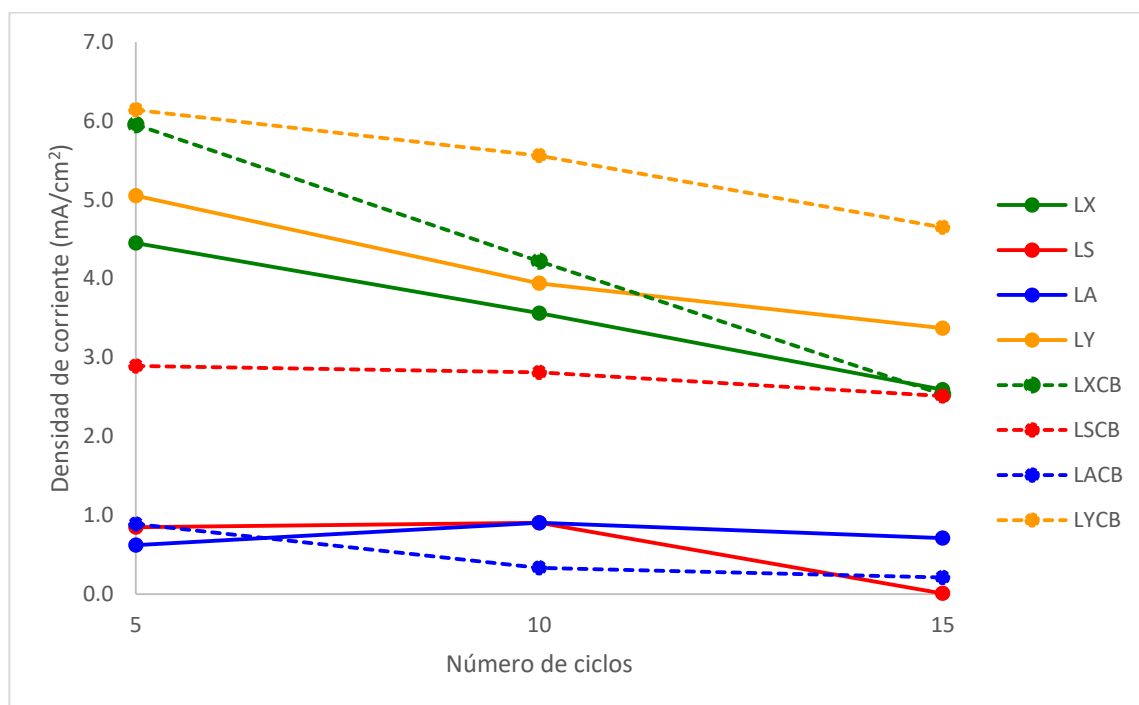


Figura 80. Intensidad máxima del pico anódico para 5, 10 y 15 ciclos.

La Figura 81 representa la corriente obtenida en el 5º ciclo durante la reacción de oxidación del plomo (pico anódico). En esta figura es claro otro efecto de la utilización de ciertas ligninas. Cuando el plomo es utilizado en su estado puro, es decir, sin la adición de cualquier otra especie, la reacción ocurre de una manera rápida y la generación de corriente cesa al poco tiempo, efecto que como ya se explicó, es debido a la pasivación del electrodo. Ahora bien, la utilización de ligninas tales como LA y LY, retardan la pasivación, u ocasionan que la reacción siga, aunque a una baja velocidad. Los iones plomo pueden emigrar desde la superficie sin saturar totalmente la interfaz plomo-lignina. Al utilizar el negro de humo, en todos los casos se observó este efecto. El negro de humo pudo crear huecos entre las ramificaciones de las ligninas, permitiendo el libre tránsito de los iones, por lo que la reacción no se detuvo.

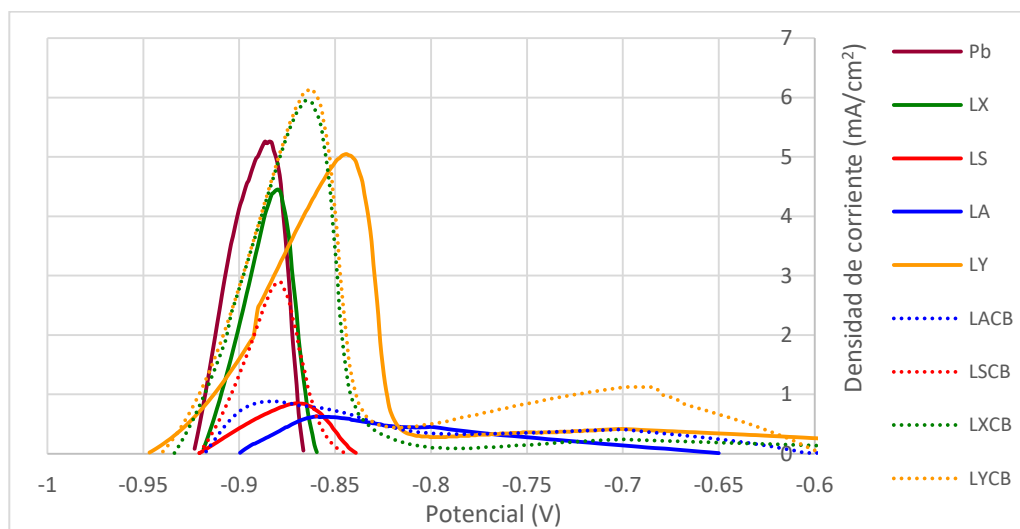


Figura 81. Pico anódico durante el 5º ciclo.

Con todas las observaciones recabadas anteriormente podemos proponer que la utilización de ligninas de bajo peso molecular sobre electrodos de plomo ocasiona una baja transferencia de carga con respecto a las ligninas de alto peso molecular porque éstas *estorban* la migración de los iones Pb^{2+} generados durante la reacción anódica, sin embargo, este bloqueo (que en efecto disminuye la velocidad de reacción) prolonga dicha reacción.

Capítulo 5

Conclusiones

Se logró caracterizar el negro de humo por las técnicas de número de yodo, dispersión de luz (tamaño de partícula), adsorción de nitrógeno (BET y BJH), difracción de rayos X y espectroscopia Raman. Se obtuvieron resultados que nos llevan a concluir que el negro de humo presenta cierta cristalinidad en comparación con sistemas totalmente amorfos (tales como el carbón activado), lo cual le proporciona algunas propiedades como la de conducir la electricidad debido a la presencia de zonas organizadas de átomos en las partículas primarias. También, el pequeño tamaño de partícula en comparación con otros tipos de carbono (como el grafito y el carbón activado) le confieren superioridad para poder tener mayor interacción con las superficies a las que se adhiere.

Fue posible la caracterización de las ligninas seleccionadas mediante las técnicas de cromatografía por permeación de gel (GPC), espectroscopia infrarroja (FTIR), resonancia magnética nuclear y determinación de viscosidad. Se concluye que las ligninas presentan una amplia distribución de pesos moleculares, siendo la lignina LX la que contiene un mayor número de moléculas de elevado peso molecular. También se reveló que esta lignina presenta una estructura en la que la proporción de cadenas oxidadas en comparación con la de cadenas no polares es amplia. La lignina sintética

presentó una estructura sencilla y repetitiva, sin ramificaciones. Las ligninas naturales de Aldrich presentan una estructura bastante ramificada por la presencia de una gran cantidad de cadenas alifáticas no polares.

Se comprobó las interacciones moleculares que las ligninas pueden tener con otras superficies. La lignina *no* es afín al vidrio, pero sí tanto a una superficie de vidrio recubierta con el polímero natural *quitosano* como a una superficie oxidada de plomo, debido a los enlaces creados por polaridades opuestas entre los distintos grupos funcionales y/o iones.

La voltametría cíclica resultó ser una técnica muy útil para estudiar el comportamiento de los distintos tipos de lignina, así como el efecto que el negro de humo genera. Se comprobó que las ligninas con la presencia de moléculas más grandes presentaron el mejor desempeño electroquímico, esto es, la mayor transferencia de carga, debido a la formación de un mayor número de huecos entre moléculas a través de los cuales los iones pueden migrar. Además, se demostró que las ligninas más ramificadas (aquellas con una elevada concentración de cadenas no polares) presentaron un pobre comportamiento, ya que obstruyen el libre tránsito de los iones desde y hacia el electrodo. La lignina sintética resultó ser un buen expansor debido a su estructura lineal, recta y poco ramificada. Por último, se comprobó el efecto marcado que ofrece el carbón al incrementar la corriente generada, producto tanto del aumento del área superficial del electrodo como de la creación de puentes conductores entre las moléculas de la lignina.

Se concluye que las mejores ligninas en conjunción con el negro de humo fueron las ligninas LX y LY por las propiedades antes ya descritas.

Recomendaciones y trabajo a futuro

La realización de más pruebas utilizando un mayor número de ligninas de distinto origen traerá consigo una mayor cantidad de información sobre el comportamiento de éstas en las reacciones electroquímicas que se monitorean en la voltametría cíclica, sobre todo para confirmar las observaciones y aspectos que se propusieron en esta tesis.

Es importante también ver el efecto del tipo de carbón (grafito, carbón activado, etc.) con este número de ligninas para tener una base más sólida de su interacción con el plomo y las ligninas, además de poder utilizar mezclas de carbones que combinen las distintas propiedades que cada uno presentan (área superficial, conductividad térmica, porosidad, etc.).

Intervenir otro tipo de compuestos que puedan realizar la misma tarea que el negro de humo en el sistema, los cuales puedan tener una gran afinidad a las ligninas, pero también puedan conducir la electricidad, de modo que la creación de agregados moleculares conductores propicien la transferencia de carga por toda la molécula de la lignina. Se sugiere trabajar con compuestos a base del ferroceno, como el presentado en el Anexo 2, realizando su preparación y su mezcla con ligninas para ser observado el desempeño electroquímico en las pruebas de voltametría cíclica.

Referencias

- [1] Fengel, D., Wegner, G. (1984). *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Berlin-New York: DeGruyter.
- [2] Sarkanen, K. V., Ludwig, C.H. (1971). *Lignin, Occurrence, Formation, Structure*. New York: Wiley-Interscience, pp. 45, 66, 75.
- [3] Nimz, H. H., Tutschek, R. (1977), *Holzforschung*, 31, 101–106.
- [4] Fergus, B. J., Prokter, A. R., Scott, J. A., Goring, D. A. (1969), *Wood Sci. Technol.*, 3, 117–138.
- [5] Freudenberg, K., Neish, A.C. (1968). *Constitution and Biosynthesis of Lignin*. Berlin-Heidelberg-New York: Springer.
- [6] Nimz, H., Angew, H. (1974), *Chem.* 86, 336; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 313.
- [7] Sakakibara, A. (1980), A structural Model of Softwood Lignin. *Wood Sci. Technol.*, 14, 89–100.
- [8] Obst, J., Kirk, K. (1988). *Isolation of lignin*. En W. Willis A., K. Scott T. (Edits.), *Methods in enzymology* (Vol. 161, pp. 3–12). San Diego CA: Academic Press, Inc.
- [9] Bryce, J.R. (1980). *Sulfite pulping*. En *Pulp and Paper, Chemistry and Chemical Technology* (ed. J.P. Casey). New York: Wiley
- [10] Parfenova L., *Polyelectrolyte expansion and crossover area in solutions of lignosulphonates modified by membrane methods*, Proceedings of the 9th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Vienna, Austria, 27–30 August, 2006, pp. 425–427.
- [11] *Review Of New Source Performance Standards For Kraft Pulp Mills*, EPA-450/3-83-017, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, Septiembre 1983.
- [12] Tran, H., Vakkilainen, E. (2007). *The Kraft chemical recovery process*, International colloquium on Eucalyptus Pulp.
- [13] Alén R. (2000). *Basic Chemistry of Wood delignification. Chapter 2. Forest Products Chemistry*, ed. Stenius, P. Jyväskylä, Finlandia: Fapet, pp. 59–104
- [14] Lai, Y. (2001). *Chemical Degradation. Wood and Cellulosic Chemistry. Chapter 10*. (2^a ed.), eds. Hon, D.N.S. & Shiraishi, N. New York: Marcel Dekker, Inc., pp. 443–512.
- [15] Belgacem, N., Gandini, A. (2008). *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources* (1^a ed.). Elsevier, p. 232.
- [16] Myrvold, B.O., 2008; Johansson and Svensson, 2001; Telysheva *et al.*, 2001.

-
- [17] Telysheva, G., Dizhbite, T., Paegle, E., Shapatin, A., Demidov, I., (2001), Surface-active properties of hydrophobized derivatives of lignosulfonates: effect of structure of organosilicon modifier. *J. Appl. Polym. Sci.*, 82 (4), 1013–1020.
- [18] Fredheim, G.E., Christensen, B.E. (2003), Polyelectrolyte complexes: interactions between lignosulfonate and chitosan. *Biomacromolecules*, 4 (2), 232–239.
- [19] Hachey, J.M., Bui, V.T. (1992), *J. App. Polymer Sci.*, 51, 171.
- [20] Shotton, P.G., Hewlett, P.C., James, A.N. (1972), *Tappi*, 55, 407.
- [21] Gupta, P.R., McCarthy, J.L. (1968), *Macromolecules*, 1, 236.
- [22] Hatakeyama, H., Hirose, S., Hatakeyama, T. (1989). En: Glasser, W.G., Sarkanen, S, (Eds.), *Lignin: properties and materials*, ACS symp. Series 397, Washington DC.
- [23] Rezanowich, H., Goring, D.A. (1960), *J. Colloid Sci.*, 15, 452.
- [24] Nyman, V., Rose, G., Ralston, J. (1986), The colloidal behaviour of kraft lignin and lignosulfonates. *Colloids Surf.*, 21, 125–147.
- [25] Sharpe, T.F. (1969), *Electrochim. Acta*, 14, 635.
- [26] Kubo, S., *et al.* (2007). Inter. Symp. *Wood, Fiber Pulping Chem.*, Manuscript ID: 64. Durban, South Africa, pp. 25–28.
- [27] Myrvold, B.O. (2003), *J. Power Sources*, 117, 187.
- [28] Hirai, N., *et al.* (2009), Combined cyclic voltammetry and in situ electrochemical atomic force microscopy on lead electrode in sulfuric acid solution with or without lignosulfonate. *J. Power Sources*, 191(1), 97-102
- [29] Medalia, A. I., Rivin, D. (1982), *Carbon* 20, 6, 481 – 432.
- [30] Boehm, H. P. (1973), *Farbe + Lack* 79, 5, 419 – 432.
- [31] Wake, W. C., (ed.) (1971). *Fillers for Plastics*. London: Iliffe Books.
- [32] Mrozowski, S. (1957). *Studies of carbon powders under compression*. En: Proceedings 3rd Carbon Conference, Buffalo, USA, p. 495; Holm R. (1946). *Electrical contacts*. Stockholm: H. Geben.
- [33] Voet, A. (1964), Electrical conductance of carbon black. *Rubber Age*, 95, 746.
- [34] Donnet, J.B., Voet, A. (1976). *Carbon black*. New York: Marcel Dekker.
- [35] Kinoshita, K. (1988). *Electrical properties*. En: *Carbon. Electrochemical and Physical Properties*, New York: Wiley.
- [36] Sánchez, J., *et al.* (2005), Electrical conductivity of carbon blacks under compression. *Carbon*, 43(4), 741–747.
- [37] Tong, P., *et al.*, (2015), *J. Power Sources*, 286, 91–102.

-
- [38] Valenciano, J., Sánchez, A., Trinidad, F., Hollenkamp, A.F. (2006), *J. Power Sources*, 158, 851–863.
- [39] Zou, X., *et al.* (2015), *Electrochim. Acta*, 151, 89-98.
- [40] Pavlov, D., Poulieff, C., Klaja, E., Iordanov, N. (1969), *J. Electrochem. Soc.*, 116, 316.
- [41] Pavlov, D., Iordanov, N. (1970), *J. Electrochem Soc.*, 117, 1103.
- [42] Holze, R. (2009). *Experimental Electrochemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, p. 87.
- [43] Kasparov, Y.B., Yampolskaya, E.G. (1961). Patente No. 137 556.
- [44] Novoderezhkin, V.V., *et al.* (1965)., Patente No. 183 251.
- [45] Greenburg, R.H., Orsino, J.A., Patente No. 2 759 037.
- [46] Aidman, G.I. (1995), A view on chemically synthesized expanders for lead/acid battery negative plates. *J. Power Sources*, 59(1), 25–30.
- [47] Pavlov, D., *et al.* (2000), A new generation of highly efficient expander products and correlation between their chemical composition and the performance of the lead-acid battery. *J. Power Sources*, 85, 79–91.
- [48] Pavlov, D. (1967), Mechanism of the Anodic Oxidation of Lead in Sulphuric Acid Solutions. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 71(4), 398–404.
- [49] Pavlov, D., Popova, R., (1970), Mechanism of passivation processes of the lead sulphate electrode. *Electrochim. Acta*, 15(9), 1483–1491.
- [50] Myrvold, B. (2003), Interactions between lignosulphonates and the components of the lead-acid battery. Part 1. Adsorption isotherms. *J. Power Sources*, 117, 187–202.
- [51] Saito, K., *et al.* (2003), Reaction between lead oxide and lignin in aqueous solution. *J. Power Sources*, 124, 266–270.
- [52] Matrakova, M., Rogachev, T., Pavlov, D., Myrvold, B.O. (2003), Influence of phenolic group content in lignin expanders on the performance of negative lead–acid battery plates. *J. Power Sources*, 113, 345–354.
- [53] Hirai, N., *et al.* (2004), In situ electrochemical atomic force microscopy of lead electrodes in sulfuric acid solution with or without lignin during anodic oxidation and cathodic reduction. *J. Power Sources*, 133, 32-38.
- [54] Hirai, N., Kubo, S., Magara, K. (2009), Combined cyclic voltammetry and in situ electrochemical atomic force microscopy on lead electrode in sulfuric acid solution with or without lignosulfonate. *J. Power Sources*, 191(1), 97–102.

-
- [55] Hazza, A., Pletcher, D., Wills, R. (2005), A novel flow battery. A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II) IV. The influence of additives. *J. Power Sources*, 149, 103–111.
- [56] Sawai, K., *et al.* (2006), Development of additives in negative active-material to suppress sulfation during high-rate partial-state-of-charge operation of lead-acid batteries. *J. Power Sources*, 158(2), 1084–1090.
- [57] Guo, X., Zhang, S., Shan, X. (2008), Adsorption of metal ions on lignin. *J. Hazardous Materials*, 151, 134–142.
- [58] Blecua, *et al.* (2017), Influences of carbon materials and lignosulfonates in the negative active material of lead-acid batteries for microhybrid vehicles. *J. Energy Storage*, 11, 55–63.
- [59] Knehr, K.W., Eng, C., Wang, J., West, A.C. (2015), Transmission X-Ray Microscopy of the Galvanostatic Growth of Lead Sulfate on Lead: Impact of Lignosulfonate. *Electrochim. Acta*, 168, 346–355.
- [60] Boden, D., Arias, J., Fleming, F.A. (2001), *J. Power Sources*, 95, 277–292.
- [61] Hess, W.M., Herd, C.R. (1993). *Microstructure, morphology and general physical properties, Carbon Black*. New York: Dekker, pp. 89–173.
- [62] Heindrich, R.D., Hess, W.M., Ban, L.L. (1968), Structure of spherule and layers inferred from electron microscopy and X-ray diffraction. *J. Appl. Crystallogr.*, 1, 1–19.
- [63] Chen C.L. (1992). En Lin, S.Y., Dence, C.W. (eds.). *Methods in Lignin Chemistry*. Springer-Verlag
- [64] Hergert, H.L. (1971). *Lignins: Occurrence, Formatio, Structure and Reactions*. New York: Wiley-Interscience.
- [65] Faix, O. (1992). *Methods in Lignin Chemistry*. Berlin: Springer-Verlag
- [66] Boeriu, C.G., Bravo, D., Gosselink, R.J., van Dam, J.E. (2004). *Characterisation of structure-dependant functional properties of lignin with infrared spectroscopy*, *Industrial Crops and Products* 20, pp. 205–218.
- [67] Abdelaziz, O., Hulterberg, C.P. (2016). *Physicochemical Characterisation of Technical lignins for their potential Valorisation*. *Waste Biomass Valor.*
- [68] Ladharti, N., Hayet, G., Harrabi, L. (2005). Study of the biodegradability of sodium salt from the condensation product of naphtalene sulfonic acids and formaldehyde. *AUTEZ Research Journal*, 5(2), 118.
- [69] Toledo, M.C., Kuznesof, P.M. *Calcium lignosulfonate*, 69th JECFA.

-
- [70] Ibarra, D., Chávez, M.I., Rencoret, J., Martinez, A.T. (2007), Kraft Modification during Eucalyptus globulus Kraft Pulping Followed by Totally Chlorine-Free Bleaching: A Two-Dimensional Nuclear Magnetic Resonance, Fourier Transform Infrared, and Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry Study. *J. of Agricultural and Food Chemistry*, 55(9), 3477–90.
- [71] Pavinatto, F.J., Caseli, L., Oliveira, O.N. (2010), Chitosan in nanostructured thin films. *Biomacromolecules*, 11(8), 1897–1908.
- [72] Decher, G. (1997), Fuzzy nanoassemblies: towards layered polymeric multicomposites. *Science*, 277, 1232–1237.
- [73] Evans, D.F., Wennerström, H. (1999). *Colloidal stability*. En: Evans, D.F., Wennerström, H. (eds.). *The colloidal domain: where physics, chemistry, biology, and technology meet* (2a ed.). Danvers, MA: Wiley-VCH.
- [74] Shaw, D.J. (1993), *Colloid stability*. En: Shaw, D.J. (ed.). *Introduction to colloid and surface chemistry* (4a ed.). Oxford: Elsevier.
- [75] Boden, D.P., Arias, J., Fleming, F.A. (1998), The effect of organic expander materials on the performance, life, surface area and crystal structure of negative electrodes in valve regulated cells. *J. Power Sources*, 73, 89–92.

ANEXO 1

Cromatogramas de las ligninas utilizadas y cálculo del peso molecular.

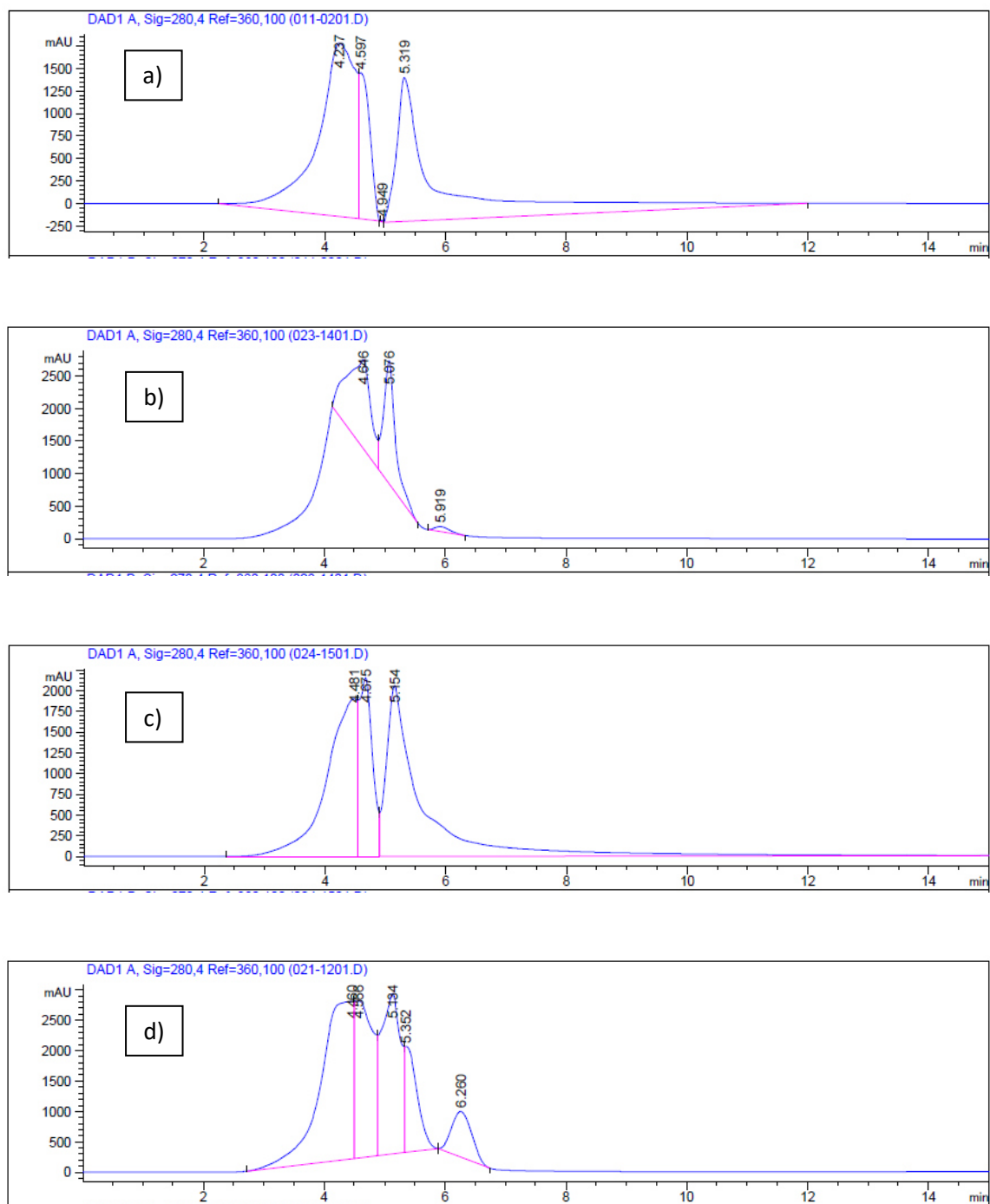


Figura 82. Cromatogramas de las ligninas: a) LX, b) LS, c) LA y d) LY.

Los métodos utilizados para determinar el peso molecular permiten obtener un valor promedio de peso molecular, debido a que los polímeros por lo general consisten de una colección de muchas moléculas con pesos moleculares diferentes, dando resultado a una distribución.

Los tipos de pesos moleculares promedio incluyen los valores M_n , M_w y M_z . El peso molecular del número promedio (M_n) se calcula de la siguiente manera:

$$M_n = \frac{w}{\sum N_i} = \frac{\sum(M_i N_i)}{\sum N_i} = \frac{\sum(H_i)}{\sum(H_i/M_i)}$$

El peso molecular del peso promedio (M_w) se calcula del siguiente modo:

$$M_w = \frac{\sum(w_i M_i)}{w} = \frac{\sum(H_i M_i)}{\sum(H_i)}$$

Y por último el peso molecular z promedio (M_z):

$$M_z = \frac{\sum(w_i M_i^2)}{w} = \frac{\sum(H_i M_i^2)}{\sum(H_i M_i)}$$

donde

w = peso total de los polímeros

w_i = peso del *i*-ésimo polímero

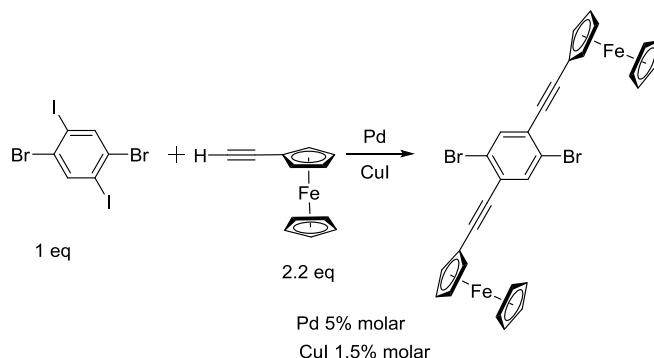
M_i = peso molecular del *i*-ésimo polímero

N_i = número de moléculas con el peso molecular M_i

H_i = altura de señal del *i*-ésimo tiempo de elusión

ANEXO 2

Síntesis de 1,4-dibromo-2,5-di(etinilferroceno)benceno (MPE2Fe)



En un matraz de fondo redondo de 250 ml provisto de dos bocas y un agitador magnético se colocan 1.05 g (0.002163 mol) de 1,4-dibromo-2,5-diiodobenceno junto con 0.075 g (0.0001081 mol) de paladio y 0.006 g (0.00003.24 mol) de yoduro de cobre. Después se deja en la liofilizadora durante 2 horas.

Se coloca 1 g del reactivo etinilferroceno en un matraz de fondo redondo de 100 ml, el cual después se liofiliza durante 2 horas.

Se destila trietilamina obteniéndose aproximadamente 50 ml; se desgasifica mediante vacío y N_2 , luego se depositan aproximadamente 5 ml en el matraz que contiene etinilferroceno y el resto de la trietilamina se traspasa mediante cánula al matraz de dos bocas que contiene el resto de los reactivos. El matraz con los 3 reactivos se coloca en agitación y calentamiento (45 °C) con atmósfera inerte durante 15 minutos; luego se retira el calentamiento y se continúa con agitación sobre un baño de hielo por 10 minutos. Posteriormente se adiciona el etinilferroceno. La reacción se lleva a cabo con agitación y temperatura ambiente en atmósfera inerte por 45 horas; después se le adiciona tetrahidrofurano (THF), se continúa con agitación por 2 horas más y se concentra en el rotavapor.

Se realizan pruebas en placas de sílica para determinar los solventes, observándose que el producto es soluble en hexano.

La cromatografía se realiza en seco en una columna con sílica. A la reacción se le adiciona sílica y se concentra; después de secar la reacción se deposita en la columna, se coloca un matraz debajo de ésta y se comienza a depositar el hexano para separar los reactivos del producto, separando por muestras. Después se deposita una mezcla de hexano y cloruro de metileno (1:1) para obtener el producto; se lleva al rotavapor para concentrar y se hace el mismo procedimiento con las demás muestras. Se concentran y se les agrega cloroformo deuterado para pasarlo a tubos, los cuales se mandan a resonancia magnética nuclear (RMN ^1H) para revisar su composición.