

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**REMOCIÓN DE DIÉSEL EN AGUA EMPLEANDO UN NUEVO
COMPÓSITO LIGNINA-ESTIRENO-BUTIL ACRILATO**

Por

M.C. DANIEL LÓPEZ SERNA

Como requisito parcial para obtener el Grado de

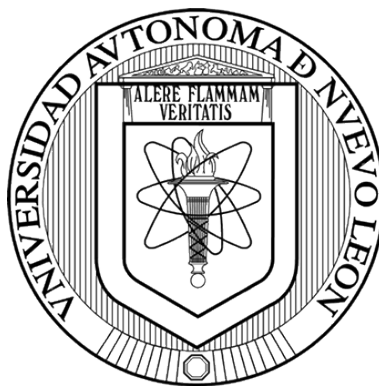
DOCTOR EN CIENCIAS con Orientación en

Química Analítica Ambiental

Diciembre, 2020

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**REMOCIÓN DE DIÉSEL EN AGUA EMPLEANDO UN NUEVO
COMPÓSITO LIGNINA-ESTIRENO-BUTIL ACRILATO**

Por

M.C. DANIEL LÓPEZ SERNA

Como requisito parcial para obtener el Grado de

DOCTOR EN CIENCIAS con Orientación en

Química Analítica Ambiental

Diciembre, 2020

APROBACIÓN DE TESIS

REMOCIÓN DE DIÉSEL EN AGUA EMPLEANDO UN NUEVO COMPÓSITO LIGNINA-ESTIRENO-BUTIL ACRILATO

Comité tutorial:

Dra. María Guadalupe Sánchez Anguiano

Directora

Dra. Perla Elizondo Martínez

Dra. Alcione García González

Dra. María Araceli Hernández Ramírez

APROBACIÓN DE TESIS

**REMOCIÓN DE DIÉSEL EN AGUA EMPLEANDO UN NUEVO COMPÓSITO
LIGNINA-ESTIRENO-BUTIL ACRILATO**

Presidente

Secretario

Vocal 1

Vocal 2

Vocal 2

Dra. Maria Elena Cantú
Sub-Directora de Estudios de Posgrado e Investigación

DIRECCIÓN DE TESIS

**REMOCIÓN DE DIÉSEL EN AGUA EMPLEANDO UN NUEVO COMPÓSITO
LIGNINA-ESTIRENO-BUTIL ACRILATO**

Dra. María Guadalupe Sánchez Anguiano

Directora

RESUMEN

Daniel López Serna

Fecha de Graduación: Julio, 2020

Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: Remoción de diésel en agua empleando un nuevo compuesto lignina-estireno-butil acrilato

Número de páginas: 129	Candidato para el Grado de Doctor en Ciencias con Orientación en Química Analítica Ambiental
------------------------	--

Área de Estudio: Química Analítica Ambiental y Polímeros

Propósito y Método del Estudio:

En el presente proyecto se llevó a cabo la síntesis de un compuesto a base de lignina, estireno y acrilato de butilo mediante un proceso de polimerización en masa. Se prepararon una serie de cuatro compuestos con diferente proporción de lignina: 5, 10, 15 y 20% en peso, manteniendo el acrilato de butilo constante en 14% en peso. Las técnicas de caracterización como FTIR y determinación de ángulo de contacto revelaron que los grupos funcionales OH de lignina reaccionan principalmente con estireno, observándose en la incorporación de lignina en el co-polímero. El análisis por DSC mostró que al aumentar la cantidad de lignina en el compuesto se logra un efecto positivo en la estabilidad térmica y en la dureza Shore D obteniendo valores de 25 y 69 para los compuestos con 5 y 20% en peso de lignina, respectivamente. Estos materiales se usaron en la remoción de diésel en medio acuoso mediante el proceso de adsorción, siendo el material con 15% de lignina (LEBA15) el que presentó mayor capacidad de remoción en método Batch logrando una capacidad de remoción de 1,500 mg/g. El modelo que describe el proceso de adsorción es de pseudo segundo orden, la isoterma de adsorción se ajusta al modelo de Freundlich, donde el tipo de interacción para la remoción del diésel es del tipo Van der Waals. El material LEBA15 es reutilizable hasta por cinco ciclos con eficiencia del 60 % de capacidad de remoción.

Dra. María Guadalupe Sánchez Anguiano

M.C. Daniel López Serna

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada (número de beca 286990).

Mi agradecimiento a la Universidad Autónoma de Nuevo León y a la Facultad de Ciencias Químicas, en especial al Laboratorio de Química Industrial del Centro de Laboratorios Especializados de la F.C.Q., fueron muchas las horas de trabajo, aprendizaje y grandes amistades.

Agradezco especialmente a mi asesora la Dra. María Guadalupe Sánchez Anguiano por todo el apoyo brindando durante el desarrollo de mi trabajo de investigación.

Agradezco al personal del Laboratorio de Servicios Profesionales “Ing. Severo Flores Lira” por todo el soporte científico, tecnológico y las palabras de aliento que me brindaron durante la realización de mi proyecto de tesis.

Agradezco al Laboratorio de Investigación en Materiales de Construcción de la Facultad de Ingeniería Civil de la UANL por todo el apoyo que recibí durante el desarrollo de mi doctorado.

Agradezco al personal del Laboratorio de Química de Polímeros y al Laboratorio de Procesamiento de Polímeros del Centro de Investigación en

Materiales Avanzados (CIMAV – Chihuahua), por el apoyo y la hospitalidad que me brindaron durante la estancia que realice con ustedes.

DEDICATORIA

A mis padres les dedico mi trabajo como agradecimiento por todo el apoyo que me han dado.

TABLA DE CONTENIDO

CAPÍTULO 1.....	1
1 INTRODUCCIÓN.....	2
CAPÍTULO 2.....	6
2 MARCO TEÓRICO.....	7
2.1 Entorno hídrico en México.....	7
2.1.1 Efectos de la contaminación de agua por hidrocarburos.....	10
2.1.2 Tecnologías para el tratamiento de agua contaminada con hidrocarburos.....	10
2.1.3 Procesos de adsorción para la remoción de hidrocarburos.....	12
2.1.3.1 Fundamentos de adsorción.....	12
2.1.3.2 Equilibrio de adsorción.....	13
2.1.3.2.1 Modelo de Langmuir.....	15
2.1.3.2.2 Modelo de Freundlich.....	16
2.1.3.3 Cinética de adsorción.....	17
2.1.4 Polímeros.....	19
2.2 Antecedentes.....	22
2.2.1 Desarrollo de adsorbentes para remoción de contaminantes.....	22
2.2.2 Desarrollo de adsorbentes base lignina.....	23
2.2.2.1 Remoción de metales y de colorantes.....	23

2.2.3	Remoción de hidrocarburos	26
2.3	Análisis crítico.....	28
2.4	Aportación Científica.....	29
CAPÍTULO 3.....		30
3	HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	31
3.1	Hipótesis.....	31
3.2	Objetivos y Metas	31
3.3	Objetivo General.....	31
3.4	Objetivos Específicos	31
CAPÍTULO 4.....		33
4	MATERIALES Y MÉTODOS	34
4.1	Equipos.....	34
4.2	Reactivos.....	35
4.3	Parte experimental.....	35
4.3.1	Síntesis del compuesto lignina-estireno-butil acrilato (LEBA).....	35
4.3.1.1	Determinación de estireno residual mediante HPLC-UV	37
4.3.2	Caracterización de LEBA	38
4.3.2.1	Cromatografía por permeación en gel (GPC)	38
4.3.2.2	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	39
4.3.2.3	Resonancia magnética de (RMN-H ¹).....	39
4.3.2.4	Difracción de rayos X (DRX).....	39
4.3.2.5	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	40

4.3.2.6	Análisis termogravimétrico (TGA)	40
4.3.2.7	Microscopia electrónica de barrido (SEM)	40
4.3.2.8	Determinación de dureza	41
4.3.2.9	Determinación de ángulo de contacto.....	42
4.4	Determinación de remoción de diésel en agua.....	42
4.4.1	Análisis de diésel en agua.....	42
4.4.2	Determinación de la capacidad de remoción de diésel	43
4.4.3	Cinética de adsorción de diésel con los compósitos LEBA	43
4.4.4	Isotermas de adsorción	44
4.4.5	Regeneración y reutilización del adsorbente.....	44
4.4.6	Evaluación de la capacidad de remoción con una muestra real..	45
CAPÍTULO 5	46
5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	47
5.1	Síntesis del compuesto lignina-estireno-butil acrilato (LEBA).....	47
5.1.1	Determinación del tiempo mínimo de reacción para la formación del compuesto.....	49
5.2	Caracterización.....	50
5.2.1	Cromatografía por permeación en gel (GPC).....	50
5.2.2	Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)	52
5.2.3	Resonancia Magnética Nuclear de protón (¹ H-RMN)	56
5.2.4	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	58
5.2.5	Análisis termogravimétrico (TGA).....	60
5.2.6	Difracción de rayos X (DRX)	61

5.2.7	Microscopia electrónica de barrido (SEM)	63
5.2.8	Determinación de dureza	64
5.2.9	Determinación de ángulo de contacto	66
5.3	Determinación de la capacidad de remoción de diésel en agua.....	68
5.3.1	Evaluación de los compósitos LEBA como adsorbentes.....	68
5.3.2	Cinética de remoción.....	69
5.3.2.1	Modelo de pseudo primer orden	70
5.3.2.2	Modelo de pseudo segundo orden.....	72
5.3.3	Isoterma de diésel con el compósito LEBA15	73
5.3.3.1	Modelos de matemáticos adsorción.....	74
5.3.3.1.1	Modelo de Langmuir.....	74
5.3.3.1.2	Modelo de Freundlich.....	75
5.3.4	Reutilización del compósito en la remoción de diésel	76
5.3.5	Remoción de diésel en un agua de pozo	79
CAPÍTULO 6	82
6	CONCLUSIONES	83
7	REFERENCIAS	86

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Comparación de las tecnologías actuales para el tratamiento del agua contaminada con petróleo y sus derivados [68]. -----	11
Tabla 2. Equipos de análisis instrumental. -----	34
Tabla 3. Lista de reactivos. -----	35
Tabla 4. Relación de los componentes para la síntesis del compuesto LEBA. --	37
Tabla 5. Resultados de cromatografía de permeación en gel (GPC) para el copolímero estireno- butil acrilato con atmosfera de aire y de N ₂ . -----	51
Tabla 6. Temperatura de transición vítrea para los compósitos LEBA. -----	58
Tabla 7. Efecto de la lignina en el ángulo de contacto del agua para diferentes matrices de poliméricas. -----	67
Tabla 8. Capacidades de adsorción para EBA, Lignina, LEBA5, LEBA10, LEBA15 y LEBA20 -----	68
Tabla 9. Parámetros cinéticos para el modelo de pseudo primer orden -----	71
Tabla 10. Parámetros cinéticos para el modelo de pseudo segundo orden -----	72
Tabla 11. Parámetros de equilibrio de adsorción del modelo de Freundlich. ----	75
Tabla 12. Parámetros para muestra de agua de pozo. -----	79
Tabla 13. Remoción de diésel en agua de pozo empleando LEBA15. -----	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representación gráfica del incremento de: a) Trabajos de investigación, b) Patente dedicada a aplicaciones de lignina.....	3
Figura 2. Esquema general del proceso de adsorción [68].....	12
Figura 3. Clasificación de isotermas de adsorción [74].....	14
Figura 4. Representación esquemática de la síntesis de PLCD [89].	23
Figura 5. Esquema general de polimerización para la formación del compuesto LEBA vía radicales libres.....	36
Figura 6. Esquema de reacción para la formación de compósitos LEBA.	48
Figura 7. Conversión de estireno residual vs. tiempo en la síntesis de compósitos LEBA.	49
Figura 8. Efecto de la atmósfera de reacción en la distribución de masa molecular para el copolímero estireno - butil acrilato (atmósfera de aire y de N ₂).	51
Figura 9. Espectros FTIR para las muestras de copolímero estireno-butil acrilato y poliestireno.....	53
Figura 10. Espectros FTIR para las muestras de lignina, copolímero estireno-butil acrilato y LEBA 15% p/p lignina.....	55
Figura 11. Espectros de ¹ H-RMN (DMSO-d ₆ , 25 °C, 400MHz) para los compósitos LEBA.	56
Figura 12. Curvas de análisis por DSC para los compósitos LEBA.....	59
Figura 13. Curvas de análisis por TGA para los compósitos LEBA.	60

Figura 14. Patrones de difracción de rayos X para los materiales: a) Lignina, b) EBA, c) LEBA5, d) LEBA10, e) LEBA15 and f) LEBA20.....	61
Figura 15. Micrografías para los materiales: a) Lignina, b) LEBA5, C) LEBA15 y d) LEBA20	63
Figura 16. Gráfico de dureza Shore D vs. contenido de lignina.	65
Figura 17. Ángulo de contacto vs. cantidad de lignina.....	66
Figura 18. Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de diésel.	69
Figura 19. Gráfica para el modelo cinético de pseudo primer orden.....	71
Figura 20. Gráfica para el modelo cinético de pseudo segundo orden.	72
Figura 21. Isoterma de remoción de diésel en agua a 25°C empleando el compuesto LEBA15.	73
Figura 22. Isoterma de Langmuir para la adsorción de diésel utilizando LEBA15 a pH 7.0 y 25°C.	74
Figura 23. Isoterma de Freundlich para la adsorción de diésel utilizando LEBA15 a pH 7.0 y 25°C.	75
Figura 24. Ciclos de reutilización del compuesto LEBA15 para remoción de diésel.	76
Figura 25. Espectros FTIR para las muestras: LEBA15, LEBA15+diésel (después de adsorción) y Desorción (después de lavado con hexano).	77
Figura 26. Cromatograma para la muestra de agua de pozo sin tratamiento de remoción.....	80
Figura 27. Cromatograma para la muestra de agua de pozo con 24 h de tratamiento de remoción empleando LEBA15.	80

NOMENCLATURA

C_e	Concentración en el equilibrio
C_0	Concentración inicial
K_L	Parámetro de afinidad
Q_e	Capacidad de adsorción en el equilibrio
$Q_{m\acute{a}x}$	Capacidad de máxima adsorción
Q_t	Capacidad de adsorción en tiempo definido
$^{\circ}C$	Grados Celsius
DQO	Demanda Química de Oxígeno

Capítulo 1

Introducción

1 Introducción

En los últimos años ha aumentado en gran escala el número de reportes acerca del uso de polímeros con aplicación para la remoción de contaminantes presentes en agua. Es importante mencionar que la mayoría de dichos esfuerzos buscan reutilizar materiales que son considerados de desecho, lo cual podría ser una vía para incrementar el reciclaje de estos materiales. Tal es el caso de algunos reportes científicos donde se emplean materiales poliméricos como polietilentereftalato (PET) [1] o poliestireno (PS) [2], que pueden provenir del reciclaje directamente para emplearse en la remoción de contaminantes en agua. También existen reportes científicos de la modificación química de estos con la finalidad de potencializar sus propiedades como material adsorbente [3,4]. En el mismo sentido sobre la reutilización de materiales de desecho, el auge por los residuos agroindustriales se ha incrementado en la última década ya que estos representan una gran fuente renovable de materia prima, con la cual podría incrementarse la gama de materiales adsorbentes con aplicación para la remoción de contaminantes en agua, ejemplo de esto son los materiales base lignina [5].

La lignina, junto con la celulosa, es uno de los biopolímeros más abundantes en la naturaleza. La lignina se obtiene como subproducto de la pulpa

de madera durante la fabricación del papel [6–8]. Debido a su estructura química, basada en monómeros de coniferilo, cumaril y sinapil distribuidos aleatoriamente y reticulados, la lignina tiene un uso limitado en procesos a escala industrial [9,10]; es un material amorfo y ramificado hidrófobo que es utilizado ampliamente a nivel industrial, en una variedad de alternativas hasta principios de la década del 2000 [11,12]. Lo anterior queda en evidencia por la gran cantidad de estudios sobre el uso potencial de la lignina, en la Figura 1 se aprecian las gráficas que representan el creciente número de publicaciones científicas y patentes, principalmente por su empleo como aglutinante y dispersante [13–15].

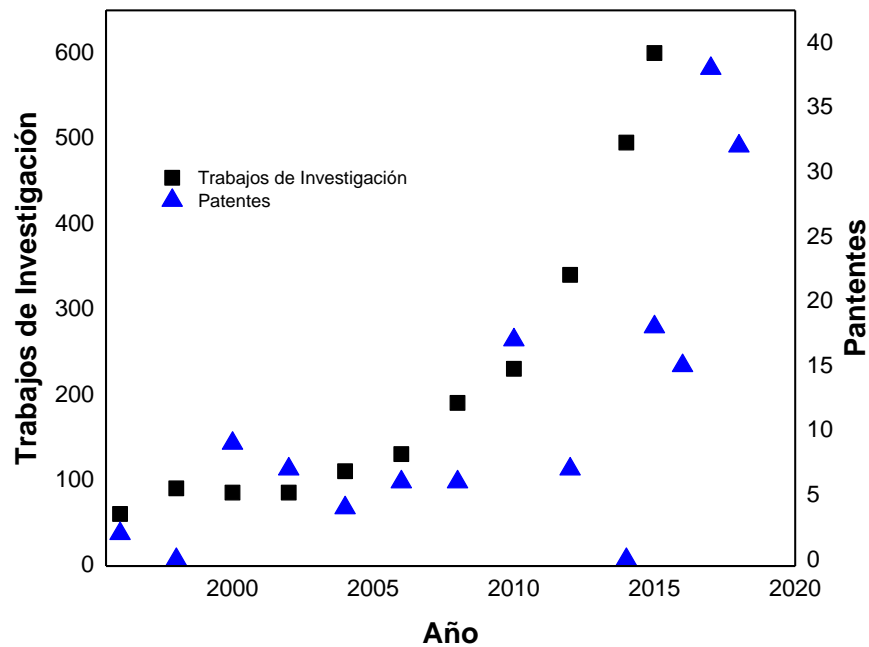


Figura 1. Representación gráfica del incremento de: a) Trabajos de investigación, b) Patentes dedicadas a aplicaciones de lignina.

La mayoría de los trabajos de investigación a nivel de laboratorio y desarrollo de patentes tienen como objetivo utilizar la lignina para el desarrollo de materiales poliméricos de alto valor [16–20] o para la producción de biocombustibles. En ambos casos el uso de lignina como materia prima, tiene el objetivo de reducir la emisión de compuestos orgánicos volátiles (COV) y gases de efecto invernadero, como el CO₂ [21–25].

Kasko *et al.*, presentaron una revisión sobre las estrategias para emplear la lignina [26], donde la mayor parte de la investigación se centra en los métodos desarrollados para la síntesis de polímeros a partir de este biopolímero y sus derivados [26–28], lo que otorga un gran valor al beneficio ambiental que conlleva el uso de lignina como materia prima [29,30]. Otros estudios se han enfocado en la aplicación de lignina como nanofiller [31] o en almacenamiento de energía [32]. Por otro lado, se ha profundizado el estudio de la síntesis de compuestos y nanocompuestos a través del injerto de lignina con monómeros acrílicos, como el butil acrilato [33,34], que han servido de base para estudiar la compatibilidad y el efecto de refuerzo de la mezcla de lignina con diferentes monómeros [35], así como el análisis de la compatibilidad de mezclas de lignina con resinas epóxicas [36,37]. La investigación sobre la preparación de lignina con diversos materiales poliméricos se ha estudiado desde el punto de vista del refuerzo de la matriz con fibras o partículas de diferente morfología [37–40], la naturaleza de la matriz varía de un polímero sintético a uno natural [41–43]. Se ha reportado que tanto la matriz polimérica como el refuerzo juegan un papel importante en la determinación de las propiedades fisicoquímicas de los compósitos en general

[44–48]. Fatehi *et al.* en 2018, informaron la modificación de un polímero de lignina-g-estireno, que presentó comportamiento hidrofóbico pese a la presencia de lignina [49].

Por lo anterior, en este trabajo de investigación se utilizó la lignina como materia prima para la síntesis de un nuevo compuesto mezcla de lignina-estireno-butyl acrilato (LEBA) que presenta comportamiento hidrofóbico, por lo cual se estudió su desempeño para la remoción de hidrocarburos en agua, específicamente los de fracción media, que debido a sus propiedades fisicoquímicas, representan un gran reto ambiental debido a lo difícil que es su remoción de cuerpos de agua [50], por ello se seleccionó al diésel como contaminante modelo ya que debido a su amplio uso podría estar presente como contaminante en el agua [51].

Capítulo 2

Marco teórico

2 Marco teórico

2.1 Entorno hídrico en México

El crecimiento acelerado de la población a nivel mundial dio pie al incremento exponencial de desarrollos industriales y a una creciente demanda de energía, dicho comportamiento se observa principalmente en países en vías de desarrollo, donde estos factores han ocasionado que durante el último siglo se incrementen los problemas de escasez de agua para consumo humano y en el futuro inmediato se vislumbra que este problema llegue a consecuencias catastróficas de escasez [52,53].

El Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), ha estimado que 1,800 millones de personas están viviendo en países o regiones con escasez absoluta de agua, y dos tercios de la población mundial podría vivir bajo estas condiciones para el año 2025 [54]. Lo cual resulta en una gran área de oportunidad para la exploración de nuevas tecnologías de tratamiento de agua, que puedan garantizar el suministro de agua potable y eliminar o atenuar el impacto ambiental en cuerpos de agua ocasionado por la descarga de aguas residuales [50,55].

Estas tecnologías tienen grandes retos que superar, uno de los más graves son los derrames de petróleo en ríos, mares y océanos, que hasta la fecha han causado los mayores desastres ambientales [56]. La contaminación por petróleo crudo o refinado es generada accidental o deliberadamente. Las proyecciones estiman que 3,800 millones de litros de crudo de petróleo y/o sus derivados se vierten cada año a los océanos en su mayoría como resultado de las actividades humanas, de los cuales sólo 8% se debe a fuentes naturales; al menos 22% a descargas intencionales de operaciones de barcos, 12% por derrames de buques petroleros y otro 36% por las descargas de aguas residuales [57].

En el año 2017 la Organización para Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE) reportó que la calidad del agua en los ríos y lagos es aceptable o buena en la mayor parte del país, pero muy mala en la zona alrededor de la Ciudad de México, donde una gran parte de las aguas residuales no es tratada. A pesar de los esfuerzos de casi triplicar la inversión en infraestructura hídrica entre el año 2000 y 2010, se triplicó el acceso al agua potable en zonas urbanas (cerca del 85% de cobertura en casa habitación), mientras tanto los problemas de agua potable persisten en zonas rurales [11, 12], pese al impulso para ampliar la red de distribución de agua potable, son pocos los casos donde se desarrolla infraestructura para el tratamiento de aguas residuales municipales o industriales [59].

De acuerdo a la CONAGUA en su NUMERAGUA MÉXICO 2016, en el país existen 2,744 plantas tratadoras de agua para descargas municipales y

2,832 pertenecientes a industrias del sector privado, en promedio estas plantas recolectan $213 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, de los cuales se les da tratamiento aproximadamente solo a $85 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ antes de verterse a cuerpos de agua [60]. Datos presentados por CONAGUA indican que la cobertura de tratamiento de aguas residuales es 57.5%, en promedio. De acuerdo a los diagnósticos de calidad del agua (al menos tres parámetros), se registró nivel de “excelente calidad” en 54.1% de los 2,665 sitios en los que se midió la demanda bioquímica de oxígeno (DBO), así como en 22.6% donde se midió la demanda química de oxígeno (DQO) y en 50.8% de los 3 mil 657 sitios donde analizaron los sólidos suspendidos totales (SST) [61,62]. Esta información hace evidente la necesidad de tomar acciones para disminuir o atenuar el impacto ambiental de las actividades antropogénicas sobre la calidad del agua, en especial en un país en vías de desarrollo.

La mayor parte del producto interno bruto (PIB) de México depende de la industria petrolera, que de acuerdo a la Reforma Energética (2014) tendrá un gran auge en el futuro inmediato [63], por ello es necesario atacar los problemas que se derivan de la industria petrolera, por mencionar algunos como los derrames de crudo de petróleo [64], refinados del petróleo dentro de los cuales se encuentra el diésel, accidentes industriales y lavado de motores, todas estas actividades pueden deteriorar sustancialmente la calidad del agua [51]. En ese sentido la legislación mexicana en materia de control de descargas de aguas residuales a cuerpos de agua nacionales, establece en la NOM-001-SEMARNAT-1996 los límites permitidos de contaminantes básicos y tóxicos para la descarga de aguas residuales [65], esta norma no hace mención de descargas

de derivados de petróleo como tal; Es en la NOM-143-SEMARNAT-2003 donde se establecen las especificaciones ambientales para el manejo de agua congénita asociada a la extracción de hidrocarburos y producción de sus derivados, los parámetros principales para la disposición de agua son: el límite máximo permisible de hidrocarburos para la descarga de agua congénita en cuerpos receptores de agua dulce es de 15 mgL⁻¹, y en aguas costeras y zonas marinas es de 40 mgL⁻¹ [66].

2.1.1 Efectos de la contaminación de agua por hidrocarburos

De acuerdo con Edema *et al.* en el año 2012, los derrames, fugas y otras emisiones de gasolina, diésel, aceites de calefacción y otros productos derivados del petróleo a menudo resultan en la contaminación del suelo y el agua, produciendo uno o varios de los siguientes efectos [67]: muerte de los organismos por asfixia de jóvenes o recién nacidos, disminución de la resistencia o aumento de infecciones en especies, efectos negativos sobre la reproducción y propagación de la fauna y flora marina e incorporación de carcinógenos en la cadena alimentaria.

La variedad de tecnologías para el tratamiento y remediación de aguas contaminadas con hidrocarburos es grande, en el siguiente numeral de este documento se presentan las tecnologías comúnmente utilizadas.

2.1.2 Tecnologías para el tratamiento de agua contaminada con hidrocarburos

En el año 2009 Fakhru'l-Razi *et al.* [68] realizaron una revisión sobre los principales tratamientos aplicados a la remoción de hidrocarburos en agua,

señalaron ventajas y desventajas de las tecnologías actuales (Tabla 1). Con la cual podemos ampliar el entendimiento sobre dichos tratamientos, por ejemplo, en los tratamientos químicos sus costos iniciales y/o corrientes son altos, algunos otros procesos producen lodos, que por su naturaleza se consideran peligrosos para el medio ambiente [68].

Tabla 1. Comparación de las tecnologías actuales para el tratamiento del agua contaminada con petróleo y sus derivados [68].

Tratamiento	Descripción	Ventajas	Desventajas	Desechos generados	Comentarios
Separación en placas corrugadas	Separación por gravedad potenciado por floculación	No requiere de energía, es robusta	Ineficiente para partículas finas	Suspensión de partículas	Agua con aceite y grasa en exceso de 1000 mg/L.
Separador ciclónico	Separación de aceite bajo fuerza centrífuga	Eficiente con partículas pequeñas	Alto consumo de energía	No se reporta	No se reporta
Extracción	Eliminación de aceite en solvente	No requiere energía	Manejo del extracto	Residuos de regeneración de solventes	Agua con bajo contenido de aceite y grasa (<1000 mg/L)
Ozonización	Oxidación de contaminantes solubles	Fácil operación	Generación de CO ₂	Sólidos forman una suspensión	Agua con trazas de hidrocarburos
Adsorción	Medios porosos adsorben los contaminantes	Compactos, económicos, eficientes	Alto tiempo de retención	Medios adsorbentes usados	Requiere menos energía y menos pretratamiento
Lodos activados	Microorganismos para degradar los contaminantes	Tecnología más barata, sencilla y limpia	Suministro O ₂ , grandes dimensiones del reactor	Residuos de lodos al final del tratamiento	Eliminación de sólidos en suspensión y trazas.
Tratamiento de humedales	Oxidación natural de contaminantes por flora	Eliminación económica y eficiente	Tiempo de retención, mantenimiento	No se reporta	No se reporta

Por estas razones, los principales esfuerzos de investigación en el futuro inmediato podrían centrarse en la optimización de las tecnologías actuales para el tratamiento de aguas residuales y disminuir los impactos negativos que conlleva utilizar estos procesos de tratamiento [56,69]. En ese sentido, los

procesos de adsorción se destacan entre los demás por presentar mejor desempeño en cuanto a efluentes de gran calidad, capacidad de tratamiento del orden de cientos de metros cúbicos por día y menor impacto al medio ambiente.

2.1.3 Procesos de adsorción para la remoción de hidrocarburos

2.1.3.1 Fundamentos de adsorción

El proceso de adsorción se define como la acumulación de una sustancia (adsorbato) que se encuentra en la fase líquida sobre la superficie de un sólido (adsorbente). Dicho proceso ha sido implementado ampliamente en distintas aplicaciones industriales, por ejemplo para el tratamiento de aguas residuales de la industria textil, con este tratamiento se han logrado reducir los niveles de demanda química de oxígeno (DQO) hasta en 90% [70].

Los adsorbentes deben cumplir con ciertas características, como por ejemplo elevada área superficial específica, la cual permitirá que las moléculas de adsorbato puedan difundir hasta los sitios activos del sólido en donde se llevará a cabo la interacción que genera que estas moléculas sean retenidas por el adsorbente. En la Figura 2 se muestra un esquema general del proceso de

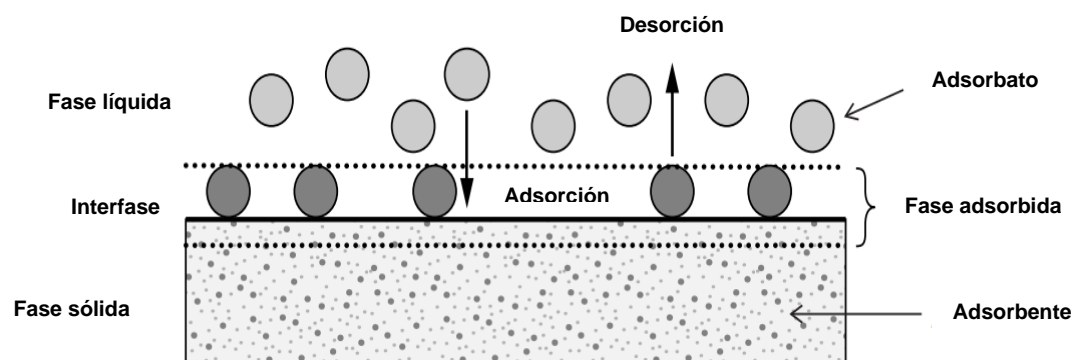


Figura 2. Esquema general del proceso de adsorción [68].

En los procesos de adsorción hay dos aspectos que deben ser considerados: el efecto sobre la energía interfacial del sistema en el equilibrio (termodinámica) y la rapidez del proceso (cinética) [72].

Debido a que el adsorbato se debe de acumular en la superficie del adsorbente, un parámetro determinante del proceso de adsorción como ya se mencionó anteriormente es el área superficial específica del sólido, así como la distribución del tamaño del poro y los grupos funcionales presentes. Sin embargo, existen otros factores que según el sistema, también pueden afectar el proceso de adsorción, como las características de la fase líquida, pH, presencia de electrolitos u otras especies y temperatura; así mismo, las características físicas y químicas del adsorbato tales como solubilidad, hidrofobicidad, estructura molecular, peso molecular y polaridad [73].

2.1.3.2 Equilibrio de adsorción

La adsorción tiene como objetivo la remoción de impurezas presentes en medio acuoso hasta que la concentración remanente en la solución se encuentre en equilibrio con la que está adsorbida. Se puede describir el equilibrio mediante la representación gráfica de la cantidad de soluto adsorbido por gramo de adsorbente (Q), esta representación es conocida como isoterma de adsorción. Mediante la identificación de la forma y curvatura de las isotermas de adsorción y la formulación matemática se puede profundizar en el estudio del proceso de adsorción así como conocer su naturaleza [71–74].

De acuerdo con la forma y curvatura, las isothermas pueden ser clasificadas en cuatro grupos: C, S, L y H, los cuales a su vez se dividen en subgrupos, en la Figura 3 se muestra un compendio de las diferentes isothermas que pueden asociarse a los diversos procesos de adsorción.

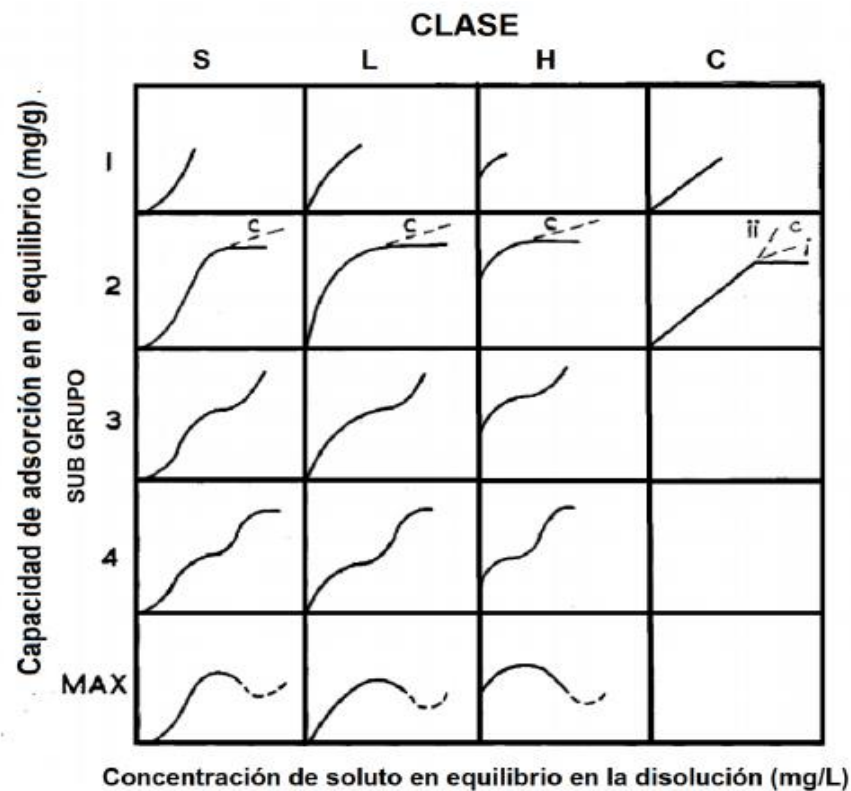


Figura 3. Clasificación de isothermas de adsorción [74].

La isoterma tipo S o sigmoideal corresponde al fenómeno de adsorción en multicapa, en este tipo de proceso se favorece la interacción adsorbente - adsorbato. El rápido ascenso inicial se atribuye a la formación de la primera capa sobre la superficie del adsorbente, al continuar el proceso se forman capas

adicionales sobre la superficie, cada una de estas con menor velocidad que las anteriores [74].

En la isoterma tipo L o Langmuir la relación entre la concentración de adsorbato en la disolución y el adsorbido en la superficie sólida decrece a medida que se incrementa la concentración de soluto inicial, lo cual da como resultado una curva que alcanza un máximo en un valor determinado a partir del cual se obtiene el valor de capacidad máxima de adsorción [74].

Las isotermas tipo H o de alta afinidad sugieren la existencia de interacciones fuertes entre las moléculas de adsorbato y la superficie del adsorbente, esto se observa en la pendiente inicial elevada que poseen este tipo de isotermas como característica principal [74].

La isoterma tipo C es representada mediante un gráfico lineal, la relación entre las moléculas de adsorbato en la disolución y las adsorbidas en el sólido es constante independientemente de la concentración, dicho valor se denomina coeficiente de distribución (K_d) [74].

A continuación se describen los modelos matemáticos de Langmuir y de Freundlich, que son los más utilizados para la descripción de la adsorción experimental.

2.1.3.2.1 Modelo de Langmuir

Este modelo se basa en la hipótesis de la presencia de sitios de adsorción equivalentes en la superficie del adsorbente y que la capacidad de las moléculas de adsorbato de unirse a dichos sitios activos es independiente de si hay o no

sitios próximos ocupados. Representa la adsorción en monocapa y supone que no existen interacciones adicionales entre las moléculas de adsorbato [71].

Matemáticamente el modelo de Langmuir se define mediante la ecuación 1.

$$\text{Ecuación (1)} \quad Q_e = \frac{Q_{m\acute{a}x}k_L C_e}{1+k_L C_e}$$

Donde:

C_e = Concentración en equilibrio (mg/L)

$Q_{m\acute{a}x}$ = Capacidad máxima de adsorción (mg/g)

k_L = Parámetro de afinidad (mg/L)

q_e = Capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g)

Generalmente este modelo se ajusta a su forma lineal con la finalidad de facilitar el cálculo de los parámetros implicados en dicho modelo mediante la ecuación 2.

$$\text{Ecuación (2)} \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L Q_{m\acute{a}x}} + \frac{C_e}{Q_{m\acute{a}x}}$$

2.1.3.2.2 Modelo de Freundlich

El modelo de isoterma de Freundlich asume que la adsorción es heterogénea, ya que la superficie del adsorbente está conformada por distintos sitios activos de energías características. También en este modelo se considera que puede existir la formación de varias capas de adsorbato en la superficie del sólido [71]. Matemáticamente se define mediante la ecuación 3.

$$\text{Ecuación (3)} \quad q_e = k_F C_e^{1/n}$$

Donde:

q_e = Capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g)

C_e = Concentración en el equilibrio (mg/L)

k_F = Constante de proporcionalidad (L/mg)

n = Parámetro de afinidad del adsorbente hacia el adsorbato

La forma lineal del modelo de Freundlich permite calcular los valores asociados al proceso, así como también para describir los datos experimentales mediante la ecuación 4.

$$\text{Ecuación (4)} \quad \ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln k_F$$

2.1.3.3 Cinética de adsorción

Además de la determinación de la capacidad de adsorción existen distintos parámetros que pueden ser calculados mediante la implementación de distintos modelos matemáticos, entre ellos se encuentran los que involucran el tiempo en el que se lleva a cabo el proceso, es decir, la cinética de adsorción. Existen diversos modelos matemáticos que tienen como finalidad la descripción de los procesos adsorptivos mediante el cálculo de las constantes de velocidad con las que se lleva a cabo la adsorción, entre ellos se encuentran los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden.

El modelo cinético de pseudo primer orden ha sido ampliamente utilizado para determinar la cinética de adsorción. Dicho modelo se describe mediante la ecuación de Lagragn en su forma lineal (ecuación 5).

$$\text{Ecuación (5)} \quad \log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

Donde q_e y q_t corresponden a las capacidades de adsorción en el equilibrio y a un tiempo determinado respectivamente, t es el tiempo en minutos y k_1 se conoce como la constante de velocidad o constante de Lagragn y está relacionada con la velocidad con la que se lleva a cabo el proceso de adsorción. Los fenómenos descritos mediante este modelo son aquellos en los cuales la adsorción se lleva a cabo debido a la diferencia de concentración de soluto que se presenta a un tiempo determinado y la presente en el equilibrio, además en este tipo de procesos existen interacciones débiles entre el adsorbente y las moléculas de adsorbato, por lo que la fisorción es la principal fuente de la adsorción.

Por otro lado, el modelo de pseudo segundo orden en su forma linealizada es descrito mediante la ecuación 6

$$\text{Ecuación (6)} \quad \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Donde q_t y q_e corresponden a las concentraciones de adsorbato en un tiempo determinado y en el equilibrio y k_2 es la constante de velocidad que rige el proceso. Este modelo sugiere que la adsorción se rige principalmente por la

quimisorción o formación de enlaces químicos entre el adsorbato y el adsorbente. [75].

Cada uno de estos modelos son de gran utilidad en la descripción de una gran cantidad de procesos entre adsorbatos y adsorbentes, entre estos últimos se encuentran los polímeros, los cuales presentan excelentes características físicas y químicas que los sitúan como uno de los materiales con mayores aplicaciones dentro de esta área.

2.1.4 Polímeros

Los polímeros se denominan macromoléculas y están constituidas por unidades repetitivas (monómeros), en algunos casos, el crecimiento repetitivo es de forma lineal (asemejando los eslabones de una cadena) o de manera ramificada que dan como resultado estructuras tridimensionales. Cuando el crecimiento de la macromolécula se da por un solo tipo de monómero, el polímero se denomina homopolímero, si las cadenas son formadas por dos monómeros de diferente naturaleza química, el resultado es un copolímero [76].

El número de unidades repetitivas o monómeros que componen la cadena polimérica determinan la longitud de dicha cadena; el número de unidades monoméricas se denomina grado de polimerización (DP), dicha información es para determinar la masa molecular del material polimérico y su grado de polimerización [76].

Para la obtención de materiales poliméricos se pueden emplear distintas reacciones de polimerización que pueden ser: en suspensión, en emulsión, en fase gaseosa, en solución y en masa.

La polimerización en masa permite producir polímeros en un reactor con la única presencia del monómero(s), iniciador y atmósfera inerte. Este método puede emplearse para polimerización vía radicales libres, y propicia que el grado de polimerización aumente linealmente con el tiempo; la transferencia de calor y el incremento de la viscosidad de la mezcla aumenta rápidamente desde el inicio de la reacción.

La polimerización en cadena iniciada por radicales libres generalmente se puede dividir en tres pasos: iniciación, propagación y terminación. En el paso de iniciación, la molécula iniciadora se disocia en dos radicales, que luego se combinan con moléculas de monómero, creando nuevos radicales, que comienzan la propagación. En la etapa de propagación, se agregan nuevas moléculas de monómero al radical y, por lo tanto, la cadena del polímero crece, hasta que una reacción de terminación lo detiene. La terminación de los radicales puede ocurrir por combinación o desproporción. Este método ofrece un alto rendimiento y reducción de costos reducidos de purificación del producto final. Entre los materiales que se producen comúnmente por este método están: polietileno (PE) y polipropileno (PP), poliestireno (PS), etc [76].

El desarrollo de materiales poliméricos ha presentado un fuerte auge en la búsqueda de alternativas con mejoras en sus propiedades mecánicas, dichas características pueden manipularse por medios químicos o físicos, que van desde la alteración de la cristalinidad hasta el agregado de plastificantes [77,78].

El plastificante imparte flexibilidad al actuar eficazmente como un "lubricante interno", la plastificación logra que la copolimerización y/o la mezcla de polímeros cambia un material rígido por uno flexible. La ruta de plastificación no es útil para el poliestireno ya que el PS no es tan compatible con los plastificantes, sin embargo, diversos estudios señalan el desarrollo de una buena compatibilidad del poliestireno con plastificantes base acrilatos, con los cuales se han logrado mejoras en las propiedades mecánicas del poliestireno [79–81].

Por otro lado, la implementación de lignina como agente modificador de las propiedades mecánicas del estireno también ha sido estudiado y los resultados obtenidos son muy prometedores para aplicaciones a nivel industrial [18,82,83].

Es necesario hacer mención que, en la búsqueda de nuevos materiales con aplicación para la remoción de contaminantes, es importante ahondar en el estudio tanto de las propiedades superficiales, así como en las propiedades mecánicas, que conlleven a potenciar las propiedades de remoción.

Con base a lo antes mencionado, se propone emplear el compuesto lignina-estireno-butil acrilato para la remoción de diésel presente en agua. El empleo de este sistema pretende potencializar las propiedades del estireno como

adsorbente, basándose en estudios como el de Choudhary *et al.* [84] donde exhiben las ventajas de utilizar poliestireno (PS) mezclado con arcillas para la obtención de un compósito, donde se destaca la preparación *in situ* del material. La polimerización *in situ* es un método ventajoso ya que proporciona intercalación del monómero dentro de las cavidades de la arcilla, esto podría emplearse de manera análoga usando lignina en lugar de la arcilla. Además, la modificación de polímeros con la adición de plastificante, como butil acrilato, aunado a la formación exitosa de estructuras laminares por este método [85], podría potenciar las propiedades adsorbentes del material, al concebirle mayor flexibilidad durante el proceso de adsorción.

A continuación, se presentan los resultados de estudios relacionados con desarrollos científicos para la implementación de lignina, como base para la síntesis de materiales con aplicación en remoción de contaminantes.

2.2 Antecedentes

2.2.1 Desarrollo de adsorbentes para remoción de contaminantes

El desarrollo de algunos materiales con diferentes matrices (carbón activado, zeolitas, etc.) empleados en la remoción de contaminantes, ha ido en incremento en los últimos años, de acuerdo al reporte de revisión de Bhatnagar en 2017 [86], Mathew *et al.* en 2016 [87] y de Manos *et al.* en 2017 [88], donde presentaron de manera resumida las propiedades químicas fundamentales de varios materiales adsorbentes. Manos *et al.* enfatizaron la importancia de identificar el mecanismo del proceso de intercambio iónico, lo que a su vez ayudó a los investigadores a diseñar materiales que están ajustados para fines

específicos de intercambio iónico. Los estudios de los procesos de adsorción conllevan a cuestionar la estabilidad química de los materiales empleados para remoción de contaminantes y los costos de preparación. Estos son parámetros críticos para la aplicación a nivel industrial de cualquier adsorbente en remediación ambiental [86–88].

2.2.2 Desarrollo de adsorbentes base lignina

2.2.2.1 Remoción de metales y de colorantes

En 2017 Deng *et al.* reportaron la preparación del compuesto poli (etilenoimina) /lignina con grupos ditiocarbamato (PLCD) (Figura 1) para la adsorción de iones Cu(II), Zn(II) y Ni(II) en agua. El PLCD obtenido se caracterizó y se confirmó como un material poroso.

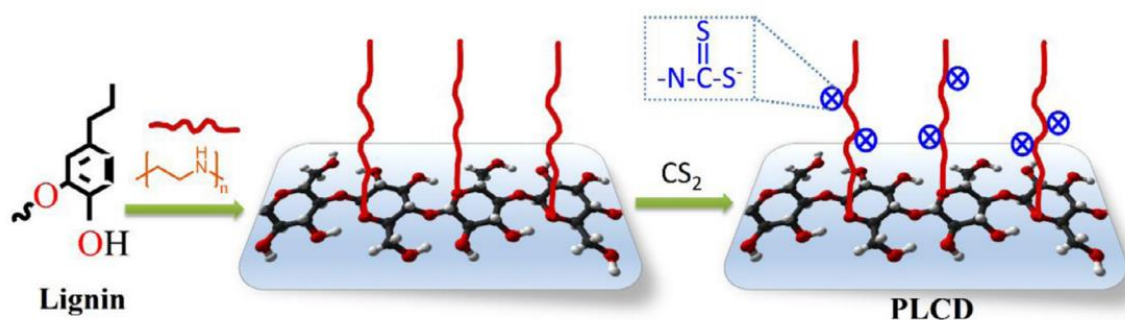


Figura 4. Representación esquemática de la síntesis de PLCD [89].

La adsorción de Cu(II), Zn(II) y Ni(II) en PLCD fue dependiente del pH, la captura más eficaz se logró a pH 6. El PLCD mostró adsorción rápida hacia los iones de metales pesados. El modelo cinético que rige la adsorción con este material fue de pseudo-segundo orden, esto indicó que la adsorción de los metales pesados en PLCD se produjo a través de interacciones químicas. Los

datos de equilibrio de adsorción se ajustaron al modelo de isoterma de Langmuir y el máximo de las capacidades de adsorción estaban en el orden de Cu(II)>Zn(II)>Ni(II). El PLCD se regeneró usando HCl [89].

Al igual que en 2017 Jin *et al.* presentaron la preparación de un nuevo adsorbente basado en lignina (LBA, por sus siglas en inglés) que contiene grupos terminales de tio-triazol, fue sintetizado por reacción de hidrotiolación de alquino iniciada por radiación UV. La estructura de LBA se caracterizó y se evaluó en el proceso de adsorción de Cd(II), el cual se ajustó a un modelo cinético de pseudo-segundo orden, lo que indica que este proceso fue controlado por interacciones químicas. Las isotermas de adsorción de Cd(II) sobre LBA se ajustaron al modelo de Langmuir y el Q_{\max} calculado fue 87.4 mg/g, que es mayor al reportado en la literatura para adsorbentes basados en lignina. El LBA exhibió adsorción selectiva para Cd(II) sobre iones Pb(II), Cu(II), Ni(II) y Zn(II) en la mezcla de estos en solución. La alta y selectiva adsorción de Cd(II) en LBA proporcionó una novedosa visión del bioadsorbente ecológico y permitió la expansión de la estrategia de síntesis para la preparación de materiales a base de lignina [90].

También en el año 2017 Ciesielczyk *et al.* [91] estudiaron el proceso de adsorción de iones Cu(II) sobre el adsorbente híbrido sintetizado a partir de MgO-SiO₂ y lignina, tanto en el caso de las soluciones de adsorbato modelo como de aguas residuales reales. La eficiencia del proceso varió dependiendo de sus parámetros, incluyendo concentración de adsorbato, masa de adsorbente, tiempo, temperatura y pH. El análisis de los datos experimentales permitió la determinación de parámetros óptimos para el proceso de adsorción de iones Cu

(II) a partir de soluciones de adsorbato modelo (éstas fueron: concentración inicial de la solución de adsorbato 25 mg/L, masa de adsorbente 5 g/L, pH 5, 20°C) obteniendo el 100% de remoción. Los parámetros establecidos se aplicaron a una muestra real y se obtuvo un alto grado de remoción de contaminantes. Los ensayos de regeneración del adsorbente mostraron que la eficacia de este procedimiento era mayor cuando se utilizaba una solución de H₂SO₄ 0.1M. Esto proporciona la posibilidad de reutilizar el adsorbente y recuperar el cobre adsorbido. El proceso de adsorción de iones Cu(II) fue descrito por un modelo cinético de pseudo-segundo orden. También se confirmó que el sistema de lignina/MgO-SiO₂ tiene una capacidad de adsorción significativa y los iones Cu(II) muestran alta afinidad con la superficie del adsorbente. Los resultados confirmaron la posibilidad de utilizar residuos de lignina de la industria del papel para la síntesis de materiales adsorbentes para uso exclusivo en la eliminación de iones metálicos en agua [91].

En 2017 Salazar *et al.* reportaron la implementación del residuo lignocelulósico derivado de madera de pino (NS) como material bioadsorbente, empleado en la remoción de azul de metileno (AM). La caracterización del material demostró que la superficie del NS era ácida debido a la presencia de grupos fenólicos. Los datos de equilibrio de bioadsorción experimental del MB en NS se interpretaron utilizando los modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich y Redliche Peterson. La adsorción de MB en NS fue altamente dependiente del pH de la solución, para evidenciarlo se evaluó la remoción de AM a diferentes valores de pH, se obtuvo que la capacidad del NS para la bioadsorción aumentó

1.7, 2.0 y 4.6 veces cuando el pH aumentó de 3 a 4.25, 3 a 7 y 3 a 10, respectivamente. El aumento en la capacidad de remoción mejoró debido al aumento de las atracciones electrostáticas entre el AM catiónico en la solución y la superficie negativamente cargada de NS, el mecanismo de adsorción de MB en NS se explicó a partir de atracciones electrostáticas, especialmente a pH básico. Los estudios de desorción demostraron que la adsorción no era reversible. Por lo tanto, la quimisorción fue otro mecanismo que contribuyó a la bioadsorción de AM, aunque en menor medida [55].

2.2.3 Remoción de hidrocarburos

En el año 2017 Santos *et al.* reportaron el desarrollo de una espuma de poliuretano/lignina (PUF-0 a 20%p/p de lignina), demostraron que la presencia de lignina en espumas de poliuretano aumentó la capacidad de adsorción de residuos de crudo de petróleo. El estudio cinético mostró que el equilibrio se logró antes de 48h como tiempo de contacto, la adsorción de residuos de crudo de petróleo fue mayor para PUF/crudo en comparación con la mezcla PUF/crudo/agua para todas las espumas, excepto para el PUF-20, que mostró la misma capacidad de remoción en ambos sistemas. Los resultados de reutilización de la espuma mostraron que la eficacia de eliminación de residuos de crudo de petróleo permaneció superior al 95%, después de cinco ciclos consecutivos que demostraban la buena respuesta en la eficiencia de remoción y estabilidad química del PUF-10 [92].

En 2019 Ahamad *et al.*, reporta la preparación de un compósito base de residuos lignocelulósicos de palma (*Phoenix dactylifera L.*) como fuente de

carbono, que se modificó con nanocristales magnéticos de Fe_3O_4 y se usó como materiales magnéticos porosos (MPC, por sus siglas en inglés), para la remoción de diesel y gasolina en agua. El nanocompuesto fabricado ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MPC}$) se caracterizó utilizando varias técnicas analíticas. Se evaluó la capacidad de sorción, se adsorbió el 85% de ambos contaminantes sobre la superficie de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MPC}$ en los primeros 30 minutos. Los datos en el equilibrio para el método batch respaldaron que se ajustan a una isoterma de Langmuir con una capacidad de adsorción de aproximadamente 23.01 mg/g. Los datos cinéticos se ajustaron bien al modelo cinético de pseudo-segundo orden. Después de la saturación, el $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{MPC}$ se recicló usando etanol y se reutilizó en 5 ocasiones. El nanocompuesto fabricado exhibió una importante naturaleza dual oleofílica e hidrofóbica que puede ser aplicable para la extracción de petróleo de aguas residuales contaminadas. Mientras tanto, las propiedades magnéticas permitieron que $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MPC}$ se separara de manera convectiva y efectiva de la solución y se usara como absorbente de aceite sin tocarlo [93].

Hasta el momento el número de trabajos de investigación orientados hacia el desarrollo de compósitos base lignina ha ido en incremento. Debido a lo anterior, en este proyecto de investigación se estableció una nueva ruta de síntesis para la obtención de una serie de compósitos base lignina, estireno y butil acrilato que presentará características como: alta dureza y carácter hidrofóbico, resaltando el estudio de su desempeño en remoción de diésel en agua.

2.3 Análisis crítico

Las tecnologías para descontaminar agua afectada por la presencia de petróleo y sus derivados presentan áreas de oportunidad para ser empleadas a gran escala o incrementar su capacidad de remoción, esto implica aumentar los esfuerzos de desarrollo científico para dar solución a esos problemas.

Las diferentes características fisicoquímicas de cuerpos de agua contaminados con hidrocarburos merman el desempeño de adsorbentes tradicionales (por ejemplo, carbón activado) muchas de las veces eso conlleva a bajar la eficiencia del proceso de adsorción y en algunos casos considerar como residuo al propio adsorbente debido a que se ve afectada su capacidad de remoción.

La mayoría de los reportes que emplean lignina como adsorbente, están enfocados en la remoción de metales en agua y los métodos de síntesis empleados se realizan con procesos que están alejados de un escalamiento a nivel industrial. Aunado a ello, son pocos los estudios de la aplicación de lignina para remover contaminantes orgánicos, y los que existen ninguno es específico para remover diésel.

Es necesario mencionar con base en lo presentado en este proyecto que existen dos áreas de oportunidad, una de ellas es la síntesis del compuesto que se obtendrá bajo condiciones de reacción que se pretende se puedan escalar a nivel industrial, debido a que se utilizará reacción de polimerización en masa vía radicales libres. La segunda área es desarrollar el material adsorbente con alta

dureza, carácter hidrofóbico y estabilidad química, para ser reutilizable, por ejemplo, comparado con el material que reporta Santos en 2017 [92] por lo cual este proyecto podrá aportar soluciones a estas necesidades.

2.4 Aportación Científica

Un nuevo compósito sintetizado a partir de lignina-estireno-butil acrilato, el cual tiene la propiedad de remover diésel presente como contaminante en agua. Dilucidar el tipo de interacciones que ocurren entre el compósito y el diésel, así como proponer el mecanismo de remoción.

Capítulo 3

Hipótesis y objetivos

3 Hipótesis y objetivos

3.1 Hipótesis

El compósito lignina-estireno-butil acrilato polimerizado vía radicales libres presenta mayor capacidad para remover diésel en medio acuoso en comparación con la lignina.

3.2 Objetivos y Metas

3.3 Objetivo General

Remover diésel mediante el proceso de adsorción en muestras de agua empleando el compósito lignina-estireno-butil acrilato.

3.4 Objetivos Específicos

1. Establecer las condiciones de reacción para la síntesis del compósito lignina-estireno-butil acrilato.
2. Determinar el tiempo mínimo de reacción para la formación del compósito lignina-estireno-butil acrilato mediante la determinación estireno residual mediante cromatografía de líquidos de alta resolución con detector ultravioleta – visible (HPLC-UV-Vis).

3. Caracterizar el compósito mediante espectroscopia infrarrojo (FTIR), resonancia magnética nuclear de protón (RMN-H¹), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos X en polvo (DRX), dureza Shore A, cromatografía de permeación en gel (GPC) y microscopía de barrido electrónico (SEM).
4. Determinar el ángulo de contacto con agua para evidenciar las propiedades hidrófobas o hidrofílicas de los compósitos.
5. Determinar la cinética de remoción del compósito en la remoción de diésel en agua en un proceso Batch.
6. Determinar la isoterma de adsorción de diésel en agua en un proceso Batch.
7. Determinar el tipo de interacciones entre los grupos funcionales del compósito y el diésel presente en agua.
8. Evaluar la regeneración del compósito en 5 ciclos de reutilización.
9. Evaluar la eficiencia del compósito desarrollado para la remoción de diésel en una muestra de cuerpo de agua contaminado.

Capítulo 4

Materiales y métodos

4 Materiales y métodos

4.1 Equipos

Para la caracterización de los materiales sintetizados en este proyecto se emplearon los equipos descritos en la Tabla 2.

Tabla 2. Equipos de análisis instrumental.

Equipo	Modelo	Marca	Ubicación
Cromatógrafo de líquidos de alta resolución acoplado a detector de UV-Vis (HPLC-UV-Vis)	YL9100	Young Lin	Laboratorio de Química Industrial, CELAES, FCQ, UANL
Cromatógrafo de permeación en gel acoplado a detector de índice de refracción (GPC)	YL9100GPC	Young Lin	
Durómetro	Shore D	PRESICION	Laboratorio de Servicios Profesionales "Ing. Severo Flores Lira", FCQ, UANL
Espectrómetro infrarrojo	Nicolet 380FTIR	Thermo Scientific	
Cromatógrafo de gases acoplado a espectrómetro de masas	7890A GC System - 5975C VL MSD	Agilent Technologies	
Calorímetro diferencial de barrido	DSC 8000	Perkin - Elmer	
Analizador termogravimétrico	SDT Q600	TA Instruments	CIMAV – Chihuahua
Medidor de ángulo de contacto	Model 200	RameHart Instruments	
Difractómetro de rayos X en polvo	EMPYREAN	PANalytical	Laboratorio de Investigación en Materiales de Construcción – FIC, UANL
Microscopio electrónico de barrido	JSM-6510-LV	JEOL	
Resonancia magnética nuclear de protón	¹ H-RMN, 600 MHz NMR	VARIAN	Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear FQ - UAEM

4.2 Reactivos

Para la síntesis del material se utilizaron reactivos de la marca Sigma-Aldrich grado reactivo y para cromatografía de permeación en gel se utilizó tetrahidrofurano anhidro marca TEDIA grado HPLC, en la Tabla 3 se presenta una lista de dichos reactivos.

Tabla 3. Lista de reactivos.

Reactivo (pureza)	Marca
Estireno (E, 99.9%)	Sigma- Aldrich
Butil acrilato (BA, 99.0%)	Sigma- Aldrich
Peróxido de benzoílo (98.0%)	Sigma- Aldrich
Lignina (L, 95.0%)	Sigma- Aldrich
Tetrahidrofurano anhidro (THF, >99.9%)	TEDIA
Hexano (H, 98.0%)	JALMEK

4.3 Parte experimental

4.3.1 Síntesis del compuesto lignina-estireno-butil acrilato (LEBA)

La síntesis del LEBA se llevó a cabo mediante polimerización en masa vía radicales libres, el mecanismo general de dicha polimerización se esquematiza en la Figura 5.

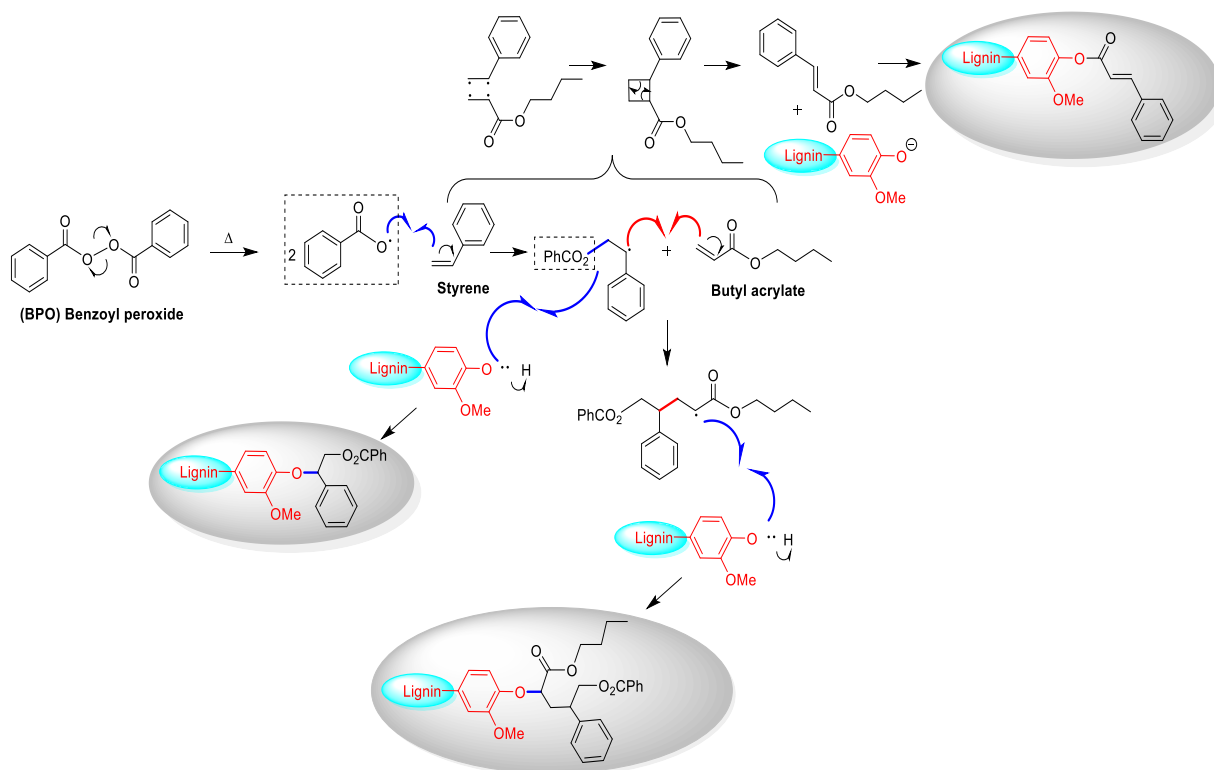


Figura 5. Esquema general de polimerización para la formación del compuesto LEBA vía radicales libres.

Se empleó peróxido de benzoilo ($C_{14}H_{10}O_4$) como iniciador al 1% p/p, en relación con la cantidad total de la mezcla de reacción. Se realizaron siete experimentos variando la relación de lignina y estireno, pero manteniendo constante la cantidad de butil acrilato a 14 %, de tal manera que la cantidad total de los reactivos iniciales fuera de 4 g. Los experimentos se desarrollaron manteniendo constantes el tiempo a dos horas, la temperatura a 90 °C y agitación de 1200 rpm. En la Tabla 4 se presenta la relación de lignina, estireno y butil acrilato utilizadas en cada experimento.

Tabla 4. Relación de los componentes para la síntesis del compuesto LEBA.

Experimento	Lignina, % p/p	Estireno, % p/p	Relación butil acrilato / estireno
1	0	86	0.16
2	5	81	0.17
3	10	76	0.18
4	15	71	0.20
5	20	66	0.21
6	25	61	0.23
7	30	56	0.25

Al finalizar el tiempo de reacción, los materiales fueron enfriados de manera rápida en baño de hielo (quenching), con el fin de detener el proceso de polimerización, y fueron caracterizados de acuerdo con las técnicas mencionadas en la sección 4.1.

4.3.1.1 Determinación de estireno residual mediante HPLC-UV

Para determinar el efecto del tiempo de reacción sobre la incorporación de estireno en los materiales compuestos, se analizó la cantidad de este monómero residual. Del experimento LEBA15, se tomaron 4,0 g de muestra a los 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120 y 180 min de reacción, la muestra se dispersó en metanol con agitación, el metanol se separó del compuesto por centrifugación, el E sin reaccionar se disolvió en metanol, luego la solución resultante se analizó mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) marca YoungLin modelo YL9100HPLC con detector UV YL9160PDA, columna SUPELCOSIL LC-18-DB marca SUPELCO de 30 cm X 4 mm X 5 μ m y como fase móvil metanol: agua (65:35); el flujo fue de 1 mL / min con un volumen de inyección de 25 μ L.

4.3.2 Caracterización de LEBA

4.3.2.1 Cromatografía por permeación en gel (GPC)

La cromatografía de permeación en gel, también conocida como cromatografía de exclusión, es una variante de la cromatografía de líquidos que consiste en separar los polímeros por tamaño de cadena, el equipo consiste en una columna cromatográfica empacada de tal manera que las partículas de dicho empacamiento tienen diferente tamaño de poros o de redes de poros, con el fin de que las moléculas de soluto sean retenidas o excluidas basándose en su forma y tamaño.

Bajo este entendido, las moléculas de mayor tamaño no caben dentro de los poros y son arrastrados a través de la fase estacionaria, por lo que son excluidas y eluyen en el volumen de “cama de vacío” de la fase móvil. Por el contrario, las partículas de menor tamaño eluyen hasta el final porque tienen más espacio de columna que recorrer debido a un fenómeno de difusión hacia los poros que tienen accesibles. Las moléculas de tamaño intermedio tardan diferente tiempo en eluir, dependiendo de la cantidad de poros por los que puedan pasar. La cromatografía de exclusión requiere una fase móvil durante el análisis en el cual se pueda disolver la muestra. El único inconveniente que puede presentarse con los disolventes es la relación de viscosidad. Cuando la viscosidad de la muestra inyectada difiere mucho con la viscosidad de la fase móvil se pueden dar una distorsión en los picos cromatográficos y cambios anómalos en el tiempo de retención.

Para estudiar el efecto de la atmósfera de nitrógeno en el proceso de polimerización, se llevó a cabo la síntesis del copolímero EBA bajo dos tipos de atmósfera: nitrógeno y aire. Los copolímeros obtenidos se analizaron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en un equipo Young Lin modelo YL900GPC con inyector automático modelo YL9150, columna de PLG MIXED-C de 5 μm de 300 X 7,5 mm y detector de índice de refracción modelo YL9170; Se usó tetrahidrofurano de grado HPLC como fase móvil. El análisis se determinó en las siguientes condiciones: flujo de 1,0 ml / min durante 15 minutos, temperatura del horno en la columna de 25 ° C y volumen de inyección de 25 μL .

4.3.2.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La identificación de los grupos funcionales en el compósito que se utilizará como adsorbente es importante, debido a que su presencia da una idea sobre el tipo de interacciones que podrían ocurrir entre el adsorbato (compósito) y el adsorbente (diésel). Los grupos funcionales de la superficie se identificaron usando un espectrómetro FTIR – ATR Thermo Scientific modelo Nicolet 380 FTIR con un escaneo de la muestra en el rango de 4000 a 650 cm^{-1} .

4.3.2.3 Resonancia magnética de (RMN- ^1H)

La elucidación de la estructura del compuesto por ^1H -RMN se registró a temperatura ambiente en un equipo de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) Varian a 600 MHz utilizando DMSO- d_6 como disolvente.

4.3.2.4 Difracción de rayos X (DRX)

El análisis de la fase cristalina por DRX en polvo se realizó a temperatura ambiente utilizando un difractómetro de rayos X modelo PANALytical de

EMPYREAN, con una longitud de onda Cu-K α_1 de 1.5406 Å, 40 kV y 40 mA. La medición se realizó dentro de la escala 2-theta de 5 ° a 70 ° con un tamaño de paso de 0.025 °.

4.3.2.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El comportamiento térmico de los compuestos se determinó en un calorímetro de barrido diferencial (DSC) modelo DSC 8000 de la marca PERKIN-ELMER. La medición se llevó a cabo con 10 mg de muestra de 20 °C a 350 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno con un flujo de 30 mL/min.

4.3.2.6 Análisis termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica de los compósitos se determinó en un analizador termogravimétrico (TGA) modelo SDT Q600 de la marca TA Instruments. La medición se llevó a cabo bajo las condiciones siguientes: 10 mg de muestra de 20°C hasta 450°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de aire a un flujo de 50 mL/min.

4.3.2.7 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite obtener micrografías tridimensionales debido a que tiene una alta resolución y una gran profundidad de campo. En las micrografías se puede apreciar la microestructura de las muestras detallando de manera extraordinaria sus características morfológicas y topográficas.

Esta técnica se basa en hacer incidir sobre la muestra un haz de electrones, dicha radiación logra “arrancar” de la superficie del material electrones que son detectados por un transductor que nos permite hacer una observación de la morfología del material. Empleando esta técnica se determinó la morfología y tamaño de partícula de los materiales sintetizados. Para lo cual se empleó el equipo marca JEOL modelo JSM-6510-LV a 10kV de aceleración y spot-size de 50, las muestras se recubrieron con oro-paladio en una recubridora marca DESK modelo IV.

4.3.2.8 Determinación de dureza

La determinación de la dureza de un material permite establecer la aplicación del material evaluado. Es una propiedad que se puede determinar de forma sencilla y rápida, y con un equipo de bajo costo. Aunque se exprese en unidades empíricas, por ejemplo los valores de dureza Shore D van de 5 a 95 siendo el valor inferior correspondiente a las mangueras de radiadores y el valor mas alto corresponde para laminados de muebles, está relacionada con una característica fundamental del material: módulo de elasticidad o módulo Young. La dureza de un material polimerico es una indicación de su rigidez frente a esfuerzos moderados, como los que frecuentemente ha de soportar en su aplicación.

La determinación de la dureza del material permitirá establecer una relación de directa de la incorporación de la lignina y la matriz polimérica en la formación de los compósitos. El equipo que se utilizó para medir la dureza de los compósitos fue el durómetro Shore “D” marca PRECISION modelo Shore “D”.

4.3.2.9 Determinación de ángulo de contacto

La prueba para determinar la actividad superficial consiste en medir el ángulo de contacto que forma una gota de agua sobre la superficie. Mientras mayor sea el ángulo de la gota de agua con la superficie, menor será su energía de superficie y, por lo tanto, menor también su energía de adhesión. Para la determinación de la capacidad hidrofílica del material se utilizó un medidor de ángulo de contacto marca RameHart Instruments modelo 200, se utilizó como fluido de análisis agua desionizada.

4.4 Determinación de remoción de diésel en agua

Se determinaron las capacidades de adsorción de diésel de los materiales: EBA, lignina y LEBA mediante ensayos tipo batch bajo las condiciones presentadas en cada uno de los apartados siguientes, donde el material que presentó mayor capacidad de remoción se eligió para probarse en método en columna y su desempeño al emplearse con una muestra real de agua contaminada con diésel.

4.4.1 Análisis de diésel en agua

La determinación de diésel en agua se realizó mediante la técnica de cromatografía de gases acoplado a un detector de espectrometría de masas. El equipo empleado para la determinación fue un cromatógrafo marca Agilent Technologies modelo 7890A GC System acoplado a un espectrómetro de masas marca Agilent Technologies modelo 5975C VL MSD, empleando una columna capilar DB-5 de 30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m con una rampa de calentamiento de 45 a 270°C, rampa 10°C/min, la temperatura del inyector fue de 45°C. Se usó

helio como gas acarreador a un flujo de 1.0 mL/min. Para el espectrómetro de masas, el rango de masas fue de 50 a 450 u.m.a. a una temperatura de 230°C para la fuente y de 150°C para el cuadrupolo.

4.4.2 Determinación de la capacidad de remoción de diésel

Se pesaron en tubos de ensayo 10 mg de adsorbente y a cada uno de los tubos se añadieron 20 mL de una mezcla de diésel en agua de 1000 mg/L, se mantuvieron en agitación constante utilizando un shaker a 200 rpm durante 24 h a 25 °C. Posteriormente la mezcla de diésel en agua se separó del adsorbente mediante filtración y se determinó la cantidad de diésel remanente en la mezcla mediante la técnica de Cromatografía de gases con detector de espectrometría de masas (CG-MS por sus siglas en inglés). El resultado de la determinación de diésel puede ser expresado en porcentaje o capacidad de remoción.

4.4.3 Cinética de adsorción de diésel con los compósitos LEBA

Se determinaron los parámetros cinéticos de la adsorción mediante ensayos tipo batch. Para ello, en 11 tubos de ensayo se colocaron 10 mg de Lignina, EBA y cada uno de los LEBA (5 al 20% p/p) según corresponda y 20 mL de una mezcla de diésel en agua con una concentración inicial de 1000 mg/L. Se colocaron en un baño de agitación con temperatura constante (25°C) durante 0.5, 1, 3, 5, 7, 9, 12, 15, 18, 21 y 24 horas. Terminado el tiempo de agitación, se filtró la mezcla y se analizó la concentración del diésel no removido en el filtrado mediante CG-MS.

4.4.4 Isotermas de adsorción

Se llevó a cabo la determinación de la isoterma de adsorción de diésel por el compósito LEBA-15%, con un tiempo de contacto de 24 h y bajo agitación a 200 rpm, colocando 10 mg de adsorbente en tubos con concentración inicial de 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 y 1000 mg/L de diésel. Terminado el tiempo de agitación, se filtró la mezcla y se analizó la concentración del diésel no removido en el filtrado mediante CG-MS y se calculó la capacidad de adsorción mediante la ecuación 8:

$$\text{Ecuación (7)} \quad q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{w}$$

Donde:

Q_e = Capacidad de adsorción en el equilibrio

C_0 = Concentración inicial de diésel

C_e = concentración de diésel en el equilibrio

V = Volumen de la solución

w = Masa del adsorbente

4.4.5 Regeneración y reutilización del adsorbente

Para la regeneración del adsorbente (LEBA15) se empleó un proceso de desorción física, mediante el lavado del material proveniente de las pruebas con diésel (concentración inicial de 1,000 mg/L), utilizando 100 mL de agua destilada y hexano en un vaso de precipitado de 250 mL y agitación por 5 min, con tres ciclos de lavado. Posteriormente, se realizó una extracción de los líquidos

mediante filtración a vacío durante 20 min. El material lavado se utilizó nuevamente en la remoción de diésel (cinco ciclos), utilizando una mezcla de agua – diésel de 1,000 mg/L y un volumen de 20 mL. La determinación de diésel residual se realizó de acuerdo con lo reportado en el numeral 4.4.2 de este documento.

4.4.6 Evaluación de la capacidad de remoción en una muestra real

Con el fin de evaluar la potencial aplicación de los materiales sintetizados como adsorbentes a gran escala, se realizó un ensayo sobre una muestra de agua de pozo contaminada con hidrocarburos para lo cual se buscó un caso de contaminación de agua dentro del estado de Nuevo León, encontrándose éste en el Ejido Cabezones km 182 Carretera Nacional, Montemorelos, Nuevo León.

La toma de muestra se realizó de acuerdo con lo indicado en la norma Oficial Mexicana “NOM-230-SSA1-2002, Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano, requisitos sanitarios que se deben cumplir en los sistemas de abastecimiento públicos y privados durante el manejo del agua. Procedimientos sanitarios para el muestreo” [94].

Capítulo 5

Resultados y discusión

5 Resultados y discusión

5.1 Síntesis del compuesto lignina-estireno-butil acrilato (LEBA)

El producto obtenido (compósito) es un material color café de alta dureza. Sin embargo, los experimentos realizados con 25 y 30% de lignina, resultaron en un producto que tiene la apariencia de polvo color café, demostrando en primera instancia que la lignina no se incorporó al copolímero formado entre el estireno y el butil acrilato y, por lo tanto no se formó compósito con esa cantidad utilizada de lignina.

Se propuso que el tipo de interacción que ocurre entre la lignina con el copolímero durante la reacción de copolimerización, se propusieron dos teorías, la primera es que la lignina esté actuando como una plantilla porosa y que la síntesis del copolímero estireno-butil acrilato se está llevando a cabo en las cavidades de la lignina, donde los monómeros actúan como reactivo limitante causando la lignina quedará en exceso, al no queda embebida ésta última en la matriz polimérica no se obtuvieron los compósitos que se prepararon con 25 y 30 % de lignina respectivamente.

La segunda teoría es que los grupos funcionales de la lignina reaccionan con cadenas cortas (oligómeros) de poliestireno–butil acrilato, similar a lo que reportan Mas, *et al.* [95]. Al haber un exceso de grupos funcionales activos (Figura 6), es mayor la creación de centros activos, y por lo tanto la competencia de las cadenas poliméricas por dichos centros activos aumenta, generando cadenas cortas adheridas a la lignina e inactivándola para completar la formación del compuesto, evidencia de esta interacción se presenta más adelante mediante el análisis por espectroscopia infrarroja.

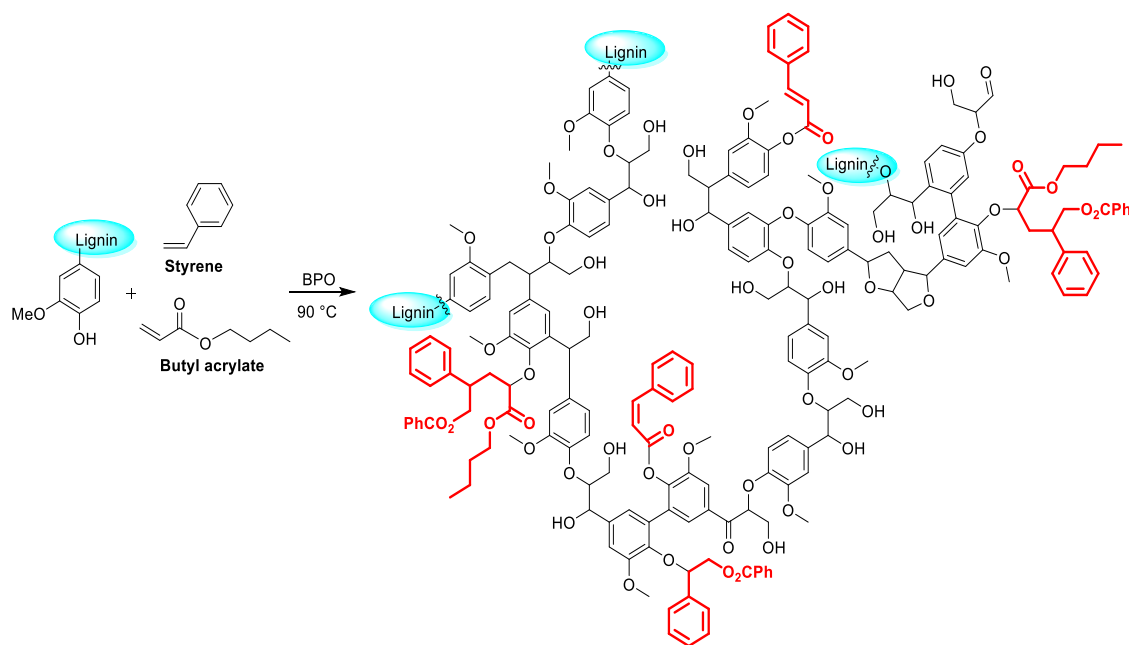


Figura 6. Esquema de reacción para la formación de compósitos LEBA.

Por el contrario, a menor cantidad de lignina, menor presencia de grupos funcionales, lo cual propicia que las cadenas poliméricas crezcan en la superficie de la lignina y/o dentro de los huecos de ésta [96].

5.1.1 Determinación del tiempo mínimo de reacción para la formación del compuesto

La Figura 7 muestra la conversión de estireno para los compósitos LEBA en función del tiempo, se observa que aproximadamente en 75 minutos de reacción en las condiciones de 90 °C y peróxido de benzoílo como iniciador, el estireno residual es inferior al 0.04%.

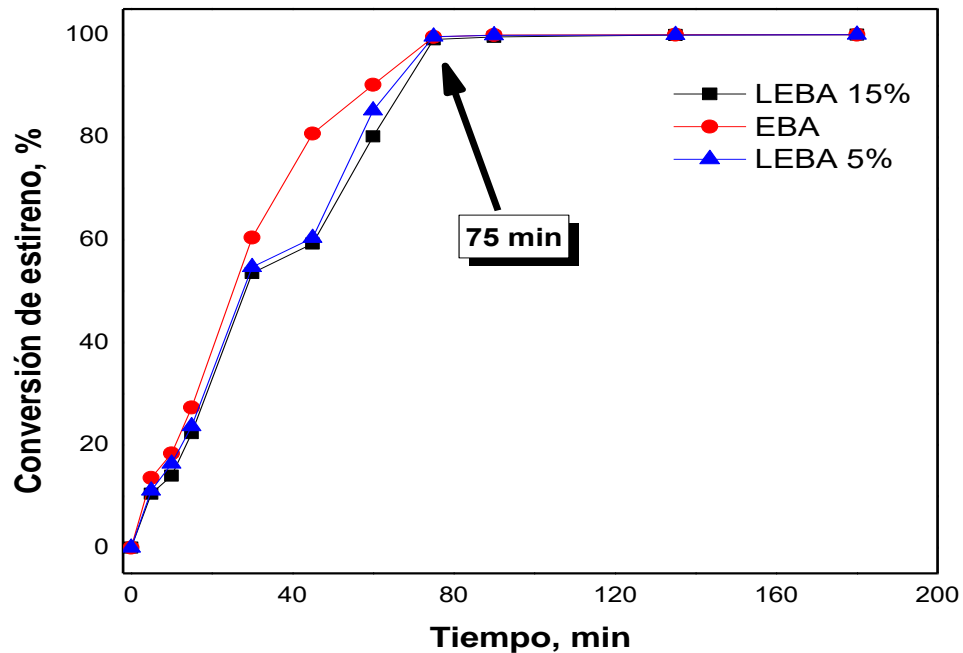


Figura 7. Conversión de estireno residual vs. tiempo en la síntesis de compósitos LEBA.

El monómero de acrilato de butilo (BA) se incluyó para impartir una ligera flexibilidad y evitar la obtención de un compuesto frágil [80]. La Figura 7 muestra la conversión de estireno en el compuesto LEBA15 en función del tiempo. Como se señaló, después de 75 min, el estireno residual era inferior al 0.04%; Después

de este tiempo, la conversión alcanzó un estado estable, por lo que la síntesis compuesta se puede detener.

Este método de síntesis tiene ventajas sobre otros informes que implican la incorporación de lignina en matrices poliméricas, que requieren el uso de solventes o un pretratamiento para la lignina [49,97,98] o son necesarios tiempos de síntesis más largos [35,99]. El tiempo de reacción corto implica ahorro de energía cuando el compuesto se desarrolla a nivel industrial [96].

5.2 Caracterización

5.2.1 Cromatografía por permeación en gel (GPC)

Se realizó un análisis GPC en el copolímero EBA para determinar la masa molecular promedio en peso (M_w), la masa molecular promedio en número (M_n) y el grado de polidispersidad ($I = M_w/M_n$). Este análisis se realizó para dos experimentos bajo diferentes condiciones de reacción: uno de ellos en un producto que se sintetizó bajo atmósfera de nitrógeno y otro en presencia de aire en el medio de reacción (sin atmósfera de nitrógeno), esto con el fin de determinar si la formación de radicales libres propiciados por reacción del iniciador se ven afectados en su eficiencia por la presencia de oxígeno durante la reacción de polimerización.

Los resultados de distribución de masa molecular de los copolímeros sintetizados se presentan a continuación en la Figuras 8, donde se puede observar que el control de atmósfera de reacción no influye en distribución de masa moleculares para las cadenas de copolímero, para estudiar a fondo este comportamiento se determinó el grado de polidispersidad de los materiales.

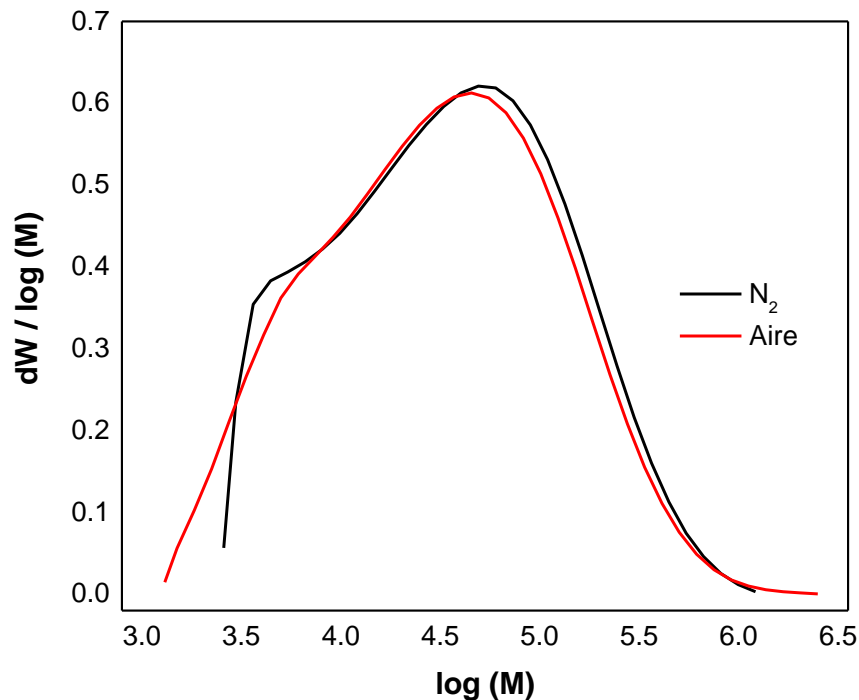


Figura 8. Efecto de la atmósfera de reacción en la distribución de masa molecular para el copolímero estireno - butil acrilato (atmósfera de aire y de N₂).

En la Tabla 5 se presentan los resultados de cromatografía de permeación en gel (GPC) para el copolímero estireno – butil acrilato en atmósfera de aire y en presencia de nitrógeno y el cálculo del grado de polidispersidad para ambos casos.

Tabla 5. Resultados de cromatografía de permeación en gel (GPC) para el copolímero estireno-butil acrilato con atmósfera de aire y de N₂.

Atmósfera	Mn (Da)	Mw (Da)	Índice de polidispersidad, I (Mw/Mn)
Nitrógeno	18,339	87,678	4.78
Aire	15,404	83,986	5.45

Como se observó, la alta polidispersidad indica que había una amplia distribución de peso molecular. En la polimerización en masa, la viscosidad del medio aumenta gradualmente a lo largo del tiempo de polimerización; entonces, la propagación radical es lenta, por consiguiente, la terminación de las cadenas ocurre más rápido que el crecimiento, generando una alta polidispersidad [100–102]; el valor de polidispersidad es elevado en ambos procesos, por lo tanto puede descartarse el uso de atmósfera controlada, esto representó un ahorro económico en la síntesis del compósito y su posible escalamiento a nivel industrial. Esta característica del copolímero es de interés, debido a que la formación cadenas cortas del copolímero en las cavidades de la lignina podría detonarse en movilidad de las cadenas y mayor flexibilidad (dureza) para los compósitos, por lo tanto se favorecería el hinchamiento de los compósitos LEBA durante la adsorción del contaminante (diésel) y a su vez la capacidad de remoción de diésel [103,104], la capacidad de hinchamiento para materiales adsorbentes ha sido estudiado para materiales poliméricos utilizados como adsorbentes [105].

5.2.2 Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros FTIR del copolímero EBA, la lignina y el compósito LEBA15 se muestran en la Figura 9. Para EBA (Figura 9 a)), las principales señales se observan a 3100 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de estiramiento del enlace C–H en el anillo aromático de la unidad monomérica de estireno; a 2934 y 2846 cm^{-1} , asignados a vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas, respectivamente, del enlace CH de los grupos metileno de la cadena polimérica

y a 1731 cm^{-1} , la vibración de estiramiento correspondiente del grupo C=O del acrilato, que parecía muy débil debido al pequeño contenido en el copolímero (14% en peso) [106,107].

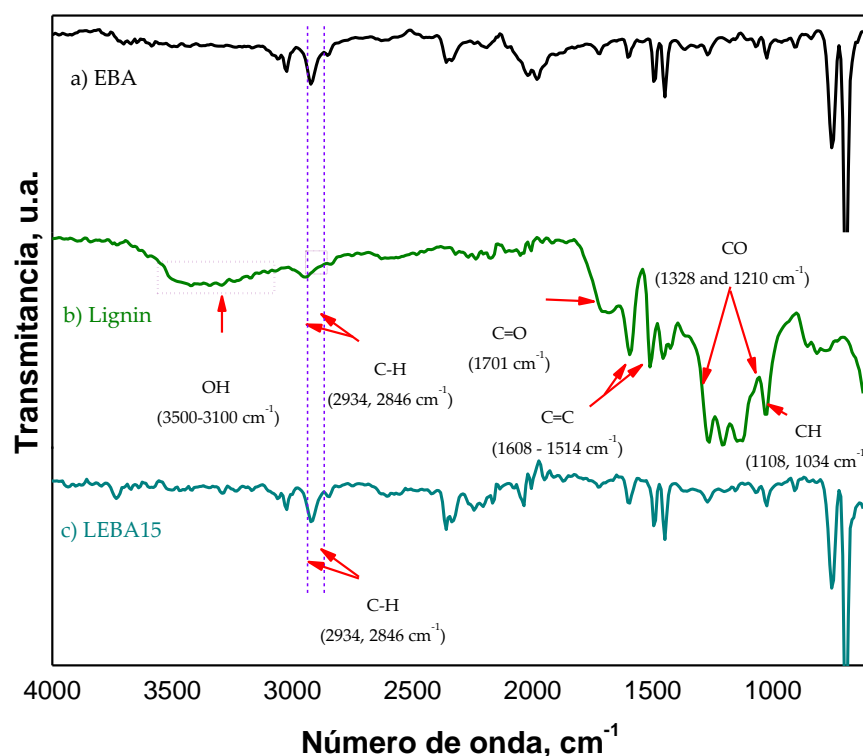


Figura 9. Espectros FTIR para las muestras de copolímero estireno-butil acrilato y poliestireno.

El espectro de la lignina (Figura 9 b)) exhibió la complejidad estructural de este biopolímero. La banda ancha entre 3500 y 3100 cm^{-1} se atribuyó a la vibración de estiramiento de los grupos $-\text{OH}$; las bandas a 2934 y 2846 cm^{-1} se asociaron con las vibraciones de estiramiento de C-H del grupo metileno, mientras que la banda de 1701 cm^{-1} se atribuyó a la vibración de estiramiento de C=O de los grupos éster. La banda a 1608 cm^{-1} se atribuyó a la vibración de estiramiento de los enlaces C=C en el anillo aromático [108–110]. Finalmente,

las señales entre 828 y 614 cm^{-1} , se deben a deformaciones fuera del plano de los enlaces aromáticos de CH, similar a lo informado por otros autores [111].

En el espectro para LEBA15 (Figura c)), la banda correspondiente a los grupos -OH de la lignina no se resuelve, la intensidad disminuye porque estos grupos probablemente reaccionaron con cadenas cortas de monómeros, causando la formación del compuesto. Dick *et al.*, ya han informado sobre la formación de enlaces en los grupos alcohólicos y fenólicos de la lignina en su trabajo sobre la modificación química y el injerto inducido por plasma de lignina en ácido láctico poliácido [112]. En este sentido, Liu *et al.*, en diversos trabajos de investigación, muestran que la disminución en la intensidad de la banda de grupos -OH de lignina es el principal mecanismo de interacción para la incorporación de esta con la matriz polimérica de interés [35,113];

En esta investigación, se observó una disminución en la intensidad de la banda de los grupos -OH de lignina y está asociada con su posible interacción con los grupos acrilatos del copolímero (Figura 6) para la formación de los compósitos, que se demuestra por la disminución en la intensidad de la banda entre 1740–1710 cm^{-1} típica del acrilato para el compósito LEBA15 (Figura 10) [96].

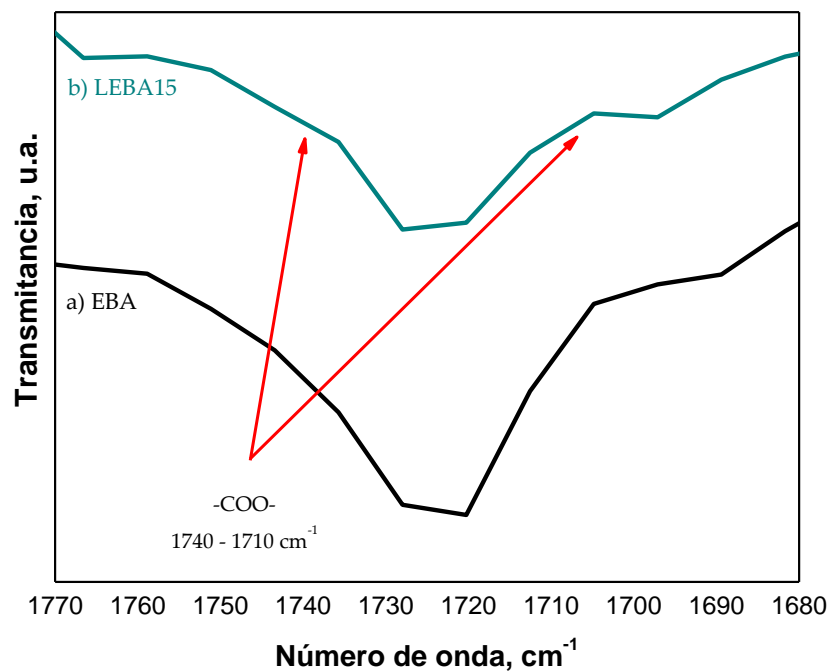


Figura 10. Espectros FTIR para las muestras de lignina, copolímero estireno-butil acrilato y LEBA 15% p/p lignina.

Se sugiere para comprobar esta hipótesis realizar un estudio de resonancia magnética nuclear de protón, con el cual podremos observar la formación de dicho enlace, como se verá más adelante.

5.2.3 Resonancia Magnética Nuclear de protón (^1H -RMN)

Mediante la caracterización por ^1H -RMN del compuesto LEBA15 se logró una comparación directa con el espectro ^1H -RMN de la lignina, donde se lograron asignar señales características del material (Figura 11).

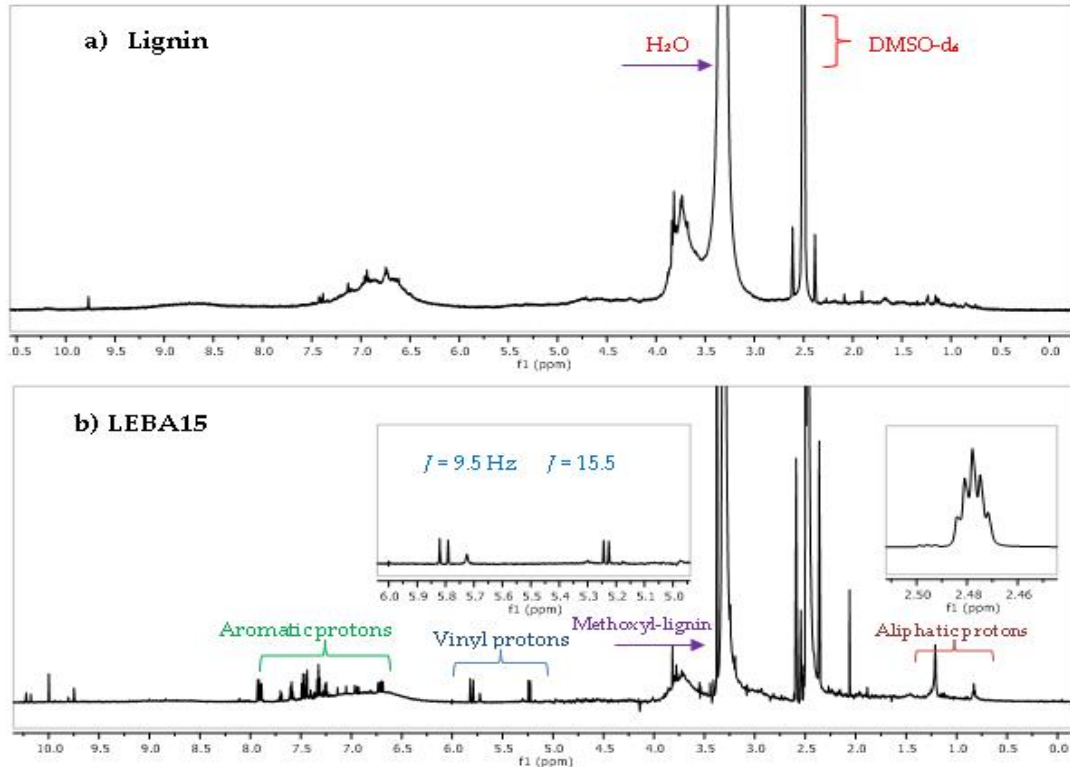


Figura 11. Espectros de ^1H -RMN (DMSO-d_6 , 25°C , 400MHz) para los compósitos LEBA.

Debido a su estructura compleja, las ligninas presentan espectros igualmente complejos (Figura 12); sin embargo, mantienen un patrón característico. Los grupos funcionales más comunes presentes en las ligninas son el grupo metoxi ($\text{Ar} - \text{O} - \text{CH}_3$), varios tipos de éteres ($\text{R} - \text{O} - \text{R}$, $\text{Ar} - \text{O} - \text{R}$, $\text{Ar} - \text{O} - \text{Ar}$), aldehídos ($\text{R} - \text{H} - \text{C} = \text{O}$), fenoles ($\text{Ar} - \text{OH}$) y alcoholes alifáticos ($\text{R} - \text{OH}$), entre varios otros. La Figura 12 muestra el espectro del compuesto

LEBA15. Aparecen dos señales en el espectro, una en 2.4 ppm y otra en 3.35 ppm, la primera corresponde a la señal DMSO-d₆ utilizada como solvente y la segunda a la traza de agua contenida en el DMSO-d₆. En el área cercana a 10 ppm, se observa un pequeño grupo de señales, que se ha relacionado con protones en grupos de benzaldehído [114]; un conjunto más prominente de señales entre 6 y 9 ppm se atribuyó a protones de grupos OH aromáticos en unidades de siringilo (S) y guaiacilo (G); a 3.75 ppm aparece un multiplete unido a los protones de los grupos metoxi relacionados con las unidades S y G; Las señales entre 0.6 y 1.25 ppm corresponden a los protones de los grupos alifáticos. También se observan dos dobletes a 5,25 y 5,8 ppm, que son característicos de los protones en grupos insaturados (C = C). A diferencia de la lignina, que no tiene dobles enlaces en su estructura. Una vez que está acoplado con estireno y acrilato de butilo, se puede observar en 5.25 ppm un doblete con una constante de acoplamiento de $J = 15.5$ Hz, en 5.80 otro doblete con una constante de acoplamiento de $J = 9.5$ Hz, lo que significa la presencia de dos isómeros de configuración (E) y (Z), esto puede deberse a la disposición conformacional de los grupos funcionales que presenta la lignina dentro de su estructura polimérica macrocíclica. Sobre este tipo de señales, la literatura indica que generalmente ocurren en arreglos de tipo β -O-4 [115], restos de la biopolimerización de monolignoles [116]. Este conjunto de señales está de acuerdo con los espectros reportados en la literatura para ligninas [114]. Con respecto al copolímero, las señales de las unidades repetidas de estireno y acrilato de butilo parecen estar enmascaradas por las de la lignina ya que en la mayoría de los casos los protones son coincidentes. Sin embargo, podemos

mencionar el multiplete (dos dobles de dobles) a 6,75 ppm observado en poliestireno y el conjunto de señales entre 7.25 y 7.5 ppm atribuidos a los protones del anillo aromático; sin embargo, los grupos aromáticos en lignina también ocurren en esta área. En cuanto a las unidades repetidas de acrilato de butilo, no se observan de manera clara, debido al bajo contenido de este monómero en el material compuesto.

5.2.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las propiedades térmicas del copolímero EBA, de los compósitos LEBA y de la lignina se caracterizaron por DSC (Figura 12). La Tabla 6 resume la transición vítrea experimental (T_g) para EBA y los compósitos LEBA, el valor de T_g se incrementó con la incorporación de lignina hasta un 10%.

Tabla 6. Temperatura de transición vítrea para los compósitos LEBA.

Material	T_g , °C
EBA	69
Lignina	--
LEBA5	71
LEBA10	73
LEBA15	68
LEBA20	69

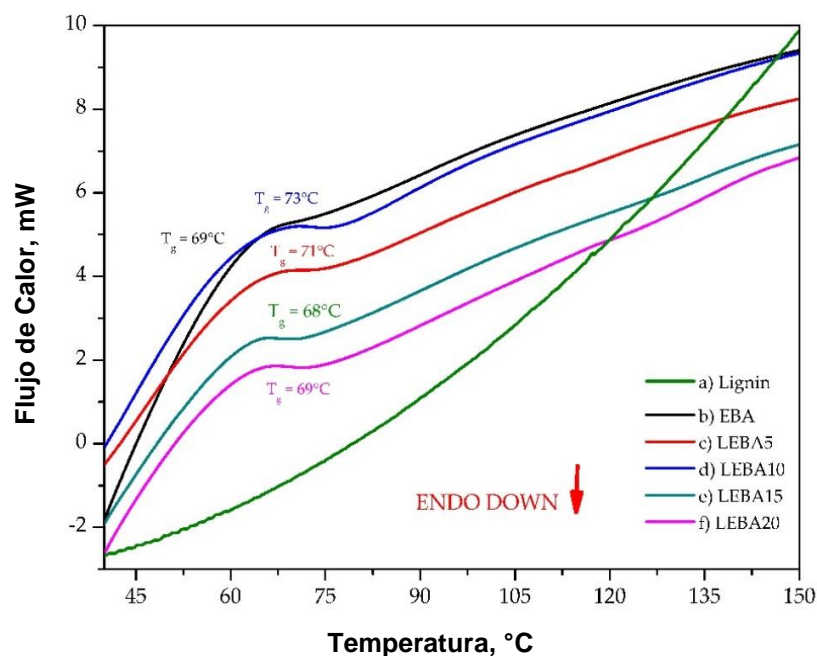


Figura 12. Curvas de análisis por DSC para los compósitos LEBA

Los compuestos de lignina, copolímero EBA y LEBA fueron caracterizados por DSC para determinar la temperatura de transición vítrea (T_g) (Figura 12). Como se ve, la T_g de los compuestos fue ligeramente más baja que la T_g del copolímero puro y parece que no hay tendencia con respecto al contenido de lignina. Se cree que la presencia de lignina en el copolímero afectó la movilidad de las cadenas de polímeros [117,118], debido al enlace de hidrógeno intermolecular entre los grupos hidroxilo funcionales de la lignina y los grupos carbonilo del copolímero [119].

En LEBA15 y LEBA20, la relación entre estireno y acrilato de butilo se incrementó, haciendo que las cadenas poliméricas de estos compuestos sean un

poco más flexibles debido al aumento en la relación acrilato de butilo / estireno [120].

5.2.5 Análisis termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica del copolímero EBA y de los compósitos LEBA se caracterizaron por TGA (Figura 13). Se puede apreciar que conforme el aumento del porcentaje de lignina en los compósitos, se incrementa la estabilidad térmica.

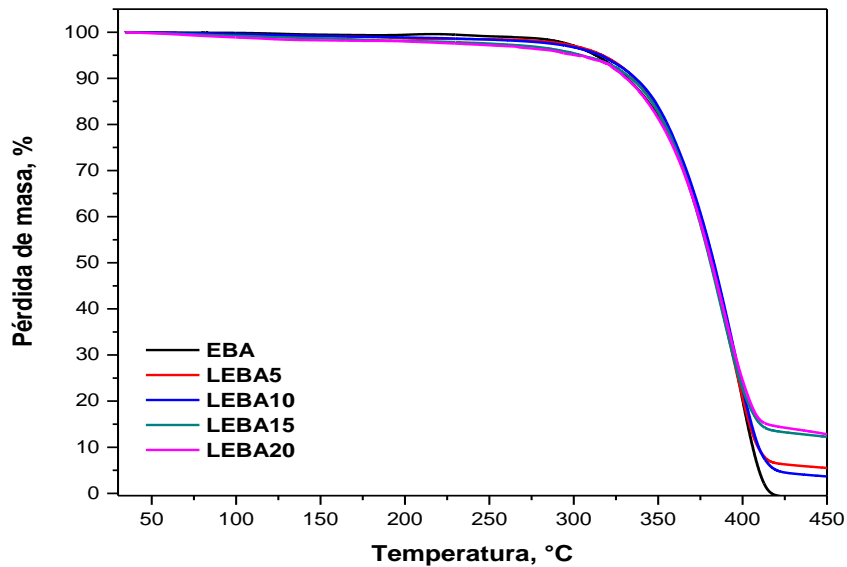


Figura 13. Curvas de análisis por TGA para los compósitos LEBA.

Los resultados obtenidos (Figura 13) en donde se puede apreciar que todos los materiales son térmicamente estables hasta temperaturas mayores a 250 °C, sin embargo, se muestran etapas de pérdida de masa distintas para cada uno de ellos, para el copolímero EBA se da la descomposición total cerca de los 420 °C es similar a lo reportado en otros reportes donde se estudian sistemas polimérico similares [121], sin embargo para los compósitos con lignina los

porcentajes la etapa de carbonización se da por encima de los 450 °C como puede apreciarse en la gráfica en concordancia con el porcentaje de lignina en cada uno de ellos, esto denota que existen diferencias estructurales entre los materiales analizados asociado al contenido de lignina como se discutió con anterioridad en los resultados por calorimetría diferencial de barrido [122].

5.2.6 Difracción de rayos X (DRX)

La Figura 14 muestra los patrones de difracción para los materiales sintetizados, se observa que la lignina y la EBA no mostraron ninguna señal de picos de difracción agudos, esto indicó que son materiales amorfos. A baja cantidad de lignina, prevalece la fase amorfa del compuesto.

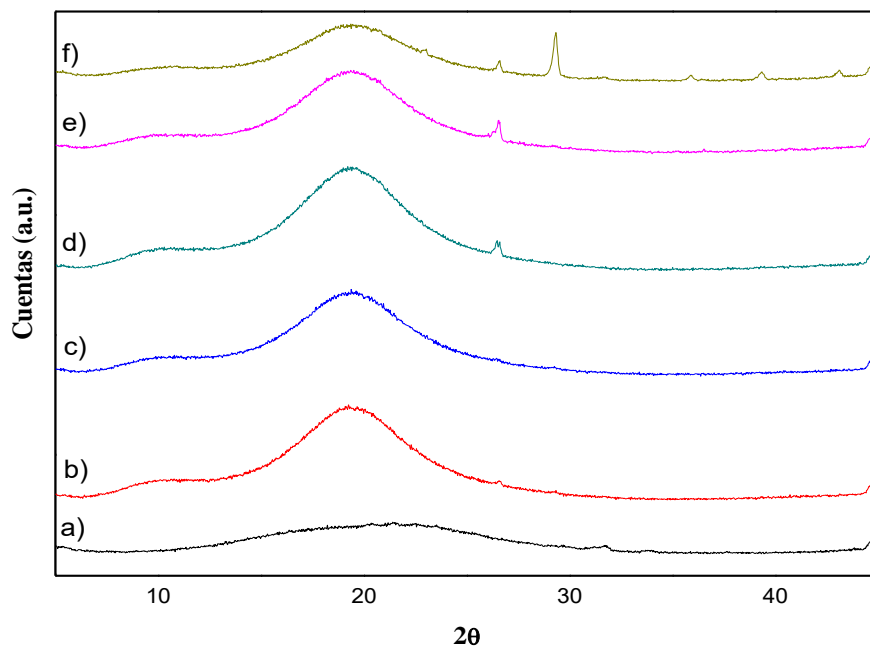


Figura 14. Patrones de difracción de rayos X para los materiales: a) Lignina, b) EBA, c) LEBA5, d) LEBA10, e) LEBA15 and f) LEBA20.

Sin embargo, al aumentar la cantidad de lignina apareció un pico a 26° en 2θ para LEBA10 a LEBA20, debido a que la lignina proporciona un mayor número de sitios de activos aumenta la interacción con el copolímero, esto favorece la probabilidad de que las cadenas del copolímero crezcan de forma ordenada en las cavidades de la lignina [123].

Sin embargo, el compósito LEBA20 mostró picos de difracción a valores más altos de 2θ , varios autores que ya informaron este tipo de patrones de difracción atribuyen el origen de este pico adicional a una señal de dispersión relacionada de los grupos laterales del mismo tamaño y espaciados casi regularmente, esto concuerda con el hecho de que LEBA20 tiene la relación BA/E más alta [123], la señal amorfa principal localizada alrededor de 20° en 2θ resulta de la contribución tanto de la lignina como de las cadenas de copolímero, la desaparición o disminución de la intensidad de estas señales para la relación intermedia BA/E indica una pérdida de esta característica estructural, lo que puede sugerir que las cadenas injertadas están más bien compuestas de copolímeros aleatorios.

5.2.7 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La Figura 15 muestra micrografías donde se observa la morfología de lignina, LEBA5, LEBA15 y LEBA20. La imagen de la lignina pura (a) mostró una distribución irregular de partículas en forma de esferas de tamaño que varía de 30 a 150 μm .

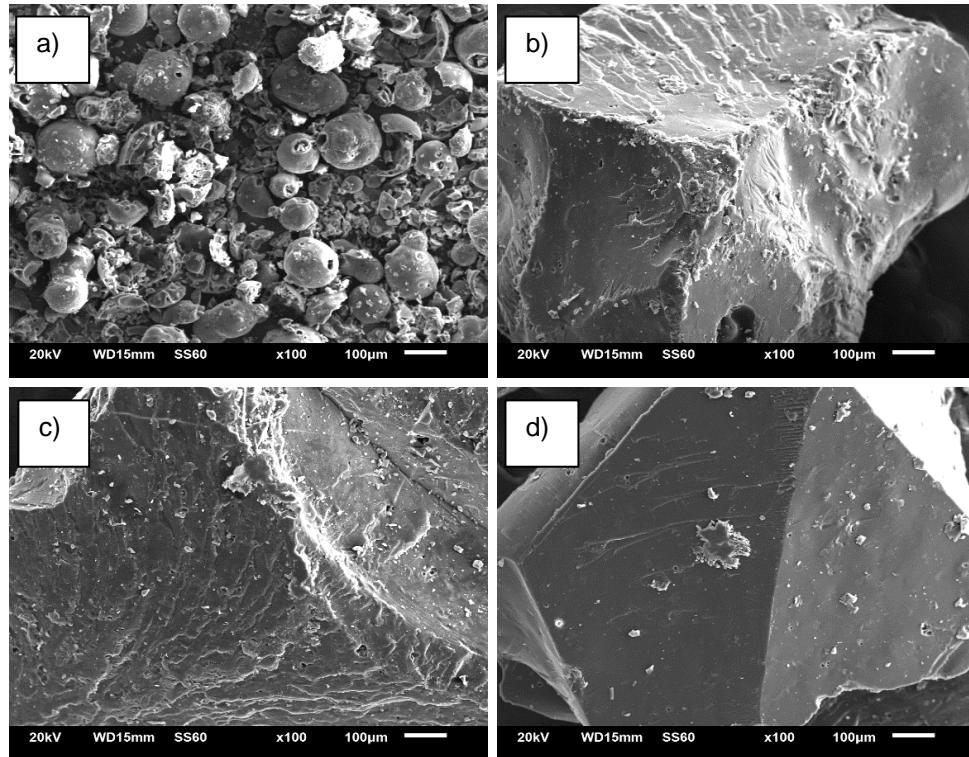


Figura 15. Micrografías para los materiales: a) Lignina, b) LEBA5, C) LEBA15 y d) LEBA20

Con el aumento de la lignina, la superficie compuesta se volvió más lisa (Figura 6b, c, d), lo que sugiere que había un vínculo entre los grupos funcionales de lignina y el copolímero. Yang *et al.*, reportaron un comportamiento similar, informan en su trabajo de investigación la preparación de compósitos de polimetilmetacrilato (PMMA) reforzado con lignina prístina (LP), obtenidos mediante la combinación de polimerización por radicales libres y el uso de

solventes, obteniendo que las partículas se incrustan totalmente en la cadena de PMMA y pueden ser atribuido al excelente efecto de unión de LP con PMMA, esto representa un incremento en las propiedades mecánicas de los compósitos, al no presentar espacios vacíos entre la lignina y la matriz polimérica [124].

5.2.8 Determinación de dureza

Las muestras se prepararon a partir de los compuestos para evaluar la dureza Shore D, de acuerdo con ASTM D 2240, las mediciones se realizaron por triplicado. Como se ilustra en la Figura 16, los resultados indicaron que los compuestos con 5 y 10% en peso de lignina tenían menor dureza que el copolímero puro EBA. Sin embargo, para los compuestos con mayores contenidos de lignina se observó un aumento de la dureza. Yang *et al.*, presentan los valores de dureza Shore D de las hojas de material de PMMA que incorporan diversos contenidos de LP, con el aumento de la carga de LP de 0 a 4.5% en peso, la dureza Shore D aumenta de 75.0 a 79.0 [124].

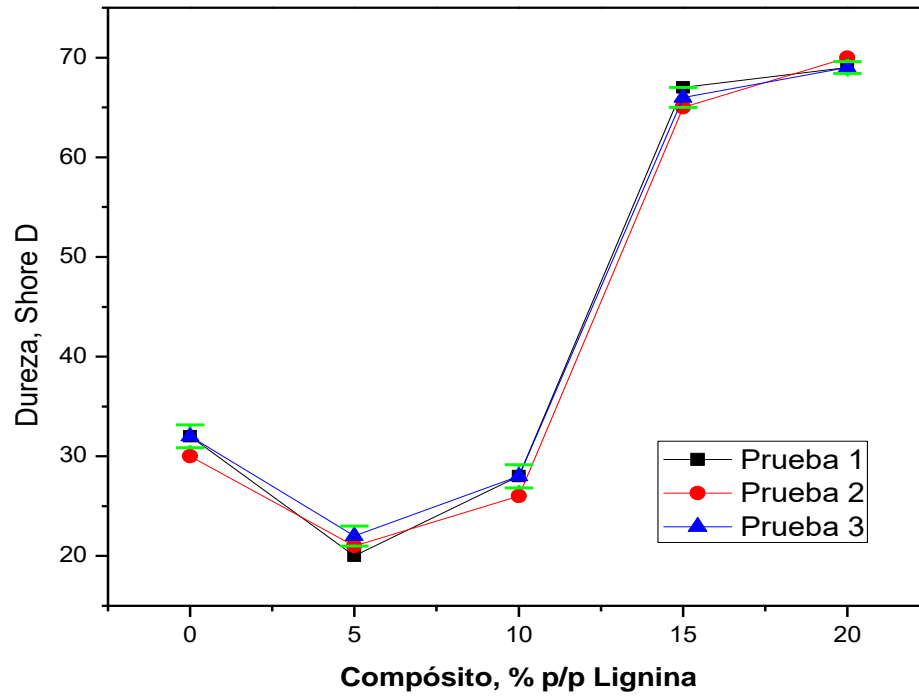


Figura 16. Gráfico de dureza Shore D vs. contenido de lignina.

Estos resultados están de acuerdo con las imágenes SEM y DSC que respaldan la hipótesis de que la lignina está incrustada dentro de las cadenas de polímeros formando un material con superficie lisa, la incorporación de este biopolímero favoreció las propiedades mecánicas de los compósitos LEBA, abriendo la posibilidad de la aplicación de este material, por ejemplo, en la eliminación de hidrocarburos del agua [80].

5.2.9 Determinación de ángulo de contacto

En la Figura 17 se presentan los resultados de la determinación del ángulo de contacto para el copolímero EBA y los compósitos LEBA.

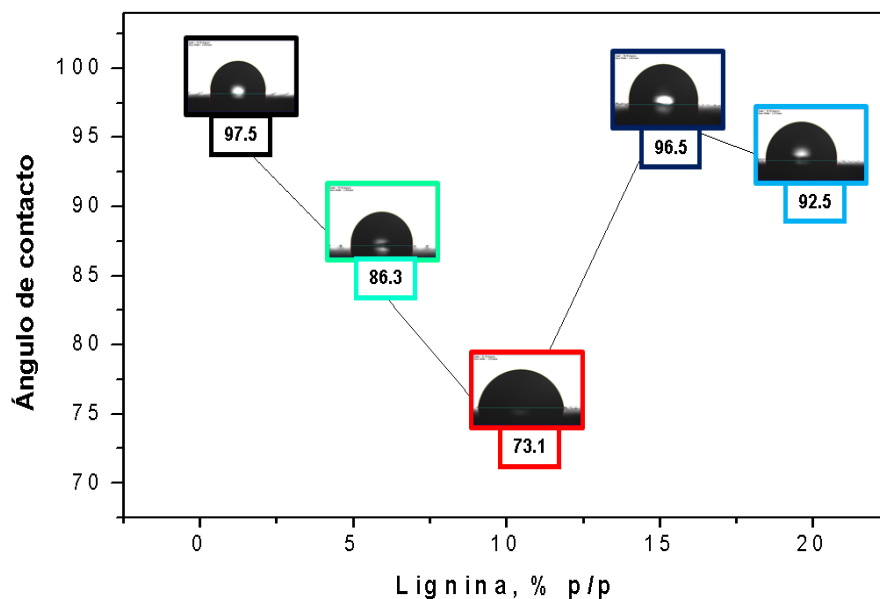


Figura 17. Ángulo de contacto vs. cantidad de lignina

El ángulo de contacto para EBA (97.5 °) mostró una naturaleza hidrofóbica que concuerda con lo reportado en la literatura para materiales poliméricos basados en estireno [125,126]; Por otro lado, los compuestos LEBA5 y LEBA10 mostraron un carácter más hidrofílico que podría asociarse con la presencia de lignina debido a su naturaleza hidrofílica [125]. En contraste, para LEBA15 y LEBA20, el carácter hidrofóbico se acentuó, a pesar de contener la mayor cantidad de lignina. Este comportamiento puede atribuirse a una mayor relación BA/E [127]. De acuerdo con esto, la interacción de los grupos –OH de lignina con

el copolímero durante la polimerización por radicales libres aumentó (Figura 3), ocupando una mayor proporción de estos grupos, lo que causó la disminución del carácter hidrofílico asociado con la lignina [125].

En este sentido, algunas investigaciones en la síntesis de materiales basados en lignina informaron que el aumento de lignina en la matriz polimérica influye en el incremento del carácter hidrofílico (Tabla 8), porque la lignina actúa como una carga [92,128]. Por otro lado, bajo las condiciones de síntesis propuestas en esta investigación se demostró que el aumento en la cantidad de lignina (LEBA15 y LEBA20) no tuvo un efecto significativo sobre el carácter hidrofóbico del sistema de acrilato de estireno-butilo.

Tabla 7. Efecto de la lignina en el ángulo de contacto del agua para diferentes matrices de poliméricas.

Polímero	Tipo de lignina	Aplicación	Angulo de contacto del agua, °
Poliuretano (PU) [92]	Lignina de desecho (5 – 20 % p/p)	Remoción de hidrocarburos en agua	De 123.0° para PU a 90.0° para el PU con 20%p/p de lignina
Polipropileno (PP) [129]	Lignina Kraft (5%p/p)	Propiedades de adhesión	107.2° para PP y 92.46° para PP modificado con Lignina Kraft
Poliestireno (PS) [130]	Lignina alcalina (6.5 %p/p) modificada con sal cuaternaria de trimetil amonio	Actividad antibacterial	55.9° para PS y 10.5° para PS modificado con lignina – sal cuaternaria de trimetil amonio

5.3 Determinación de la capacidad de remoción de diésel en agua

A continuación se discuten los resultados de la capacidad de remoción de diésel en agua al estar en contacto con los compósitos LEBA en método Batch. Dichos resultados se obtuvieron empleando 10 mg de material como adsorbente en cada caso y manteniendo el pH a un valor de 7 con un volumen de mezcla de diésel en agua de 20 mL, en este caso la evaluación del tiempo de contacto para alcanzar el equilibrio.

Se complementa la discusión con un ensayo con una muestra de agua contaminada con diésel, que fue tomada en la zona citrícola del estado de Nuevo León.

5.3.1 Evaluación de los compósitos LEBA como adsorbentes

Se determinó la capacidad de remoción de diésel de cada uno de los materiales sintetizados utilizando 20 mL de la mezcla de diésel en agua y 10 mg de material adsorbente, el pH se mantuvo en 7. Los resultados se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8. Capacidades de adsorción para EBA, Lignina, LEBA5, LEBA10, LEBA15 y LEBA20

Adsorbente	EBA	Lignina	LEBA5	LEBA10	LEBA15	LEBA20
Q_e (mg/g)	578	168	960	1,060	1,560	1,380

Se determinó bajo estas mismas condiciones la capacidad de adsorción que los compósitos, se observa un incremento en dicho valor, debido al

comportamiento hidrofóbico de los compósitos (LEBA 15 y 20%) se favorece la afinidad de estos hacia el diésel, tal como lo describen diversos autores.

Mediante las pruebas de adsorción se demostró que la reacción de formación de los compósitos LEBA incrementando la cantidad de lignina, favorece la afinidad entre los compósitos y el diésel.

5.3.2 Cinética de remoción

Se evaluó el efecto del tiempo de contacto en la capacidad de adsorción del diésel utilizando los materiales EBA, Lignina, LEBA 5, 10, 15 y 20 como adsorbentes, a pH 7 y temperatura de 25°C, bajo agitación a 200 rpm. La adsorción alcanzó el equilibrio en 15 h, los resultados se presentan en la figura 18.

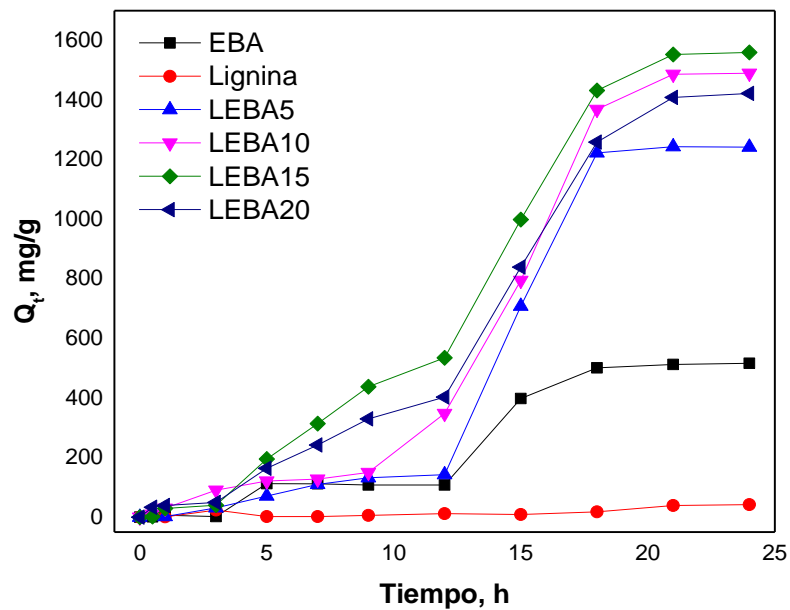


Figura 18. Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de diésel.

En la Figura 18, se observa el aumento lineal de la capacidad de adsorción hasta 15 h, en donde comienza a disminuir el incremento de dicho parámetro hasta alcanzar el equilibrio. El comportamiento anterior se debe a que al inicio del proceso hay una cantidad mayor de sitios activos desocupados en el adsorbente, y conforme pasa el tiempo dichos sitios llegan a ocuparse hasta alcanzar el equilibrio. Los datos experimentales fueron analizados utilizando los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden.

5.3.2.1 Modelo de pseudo primer orden

Se analizaron los datos experimentales del proceso de adsorción empleando el compuesto LEBA15 mediante la ecuación linealizada del modelo matemático de pseudo primer orden, en la Figura 19 se muestra la gráfica obtenida.

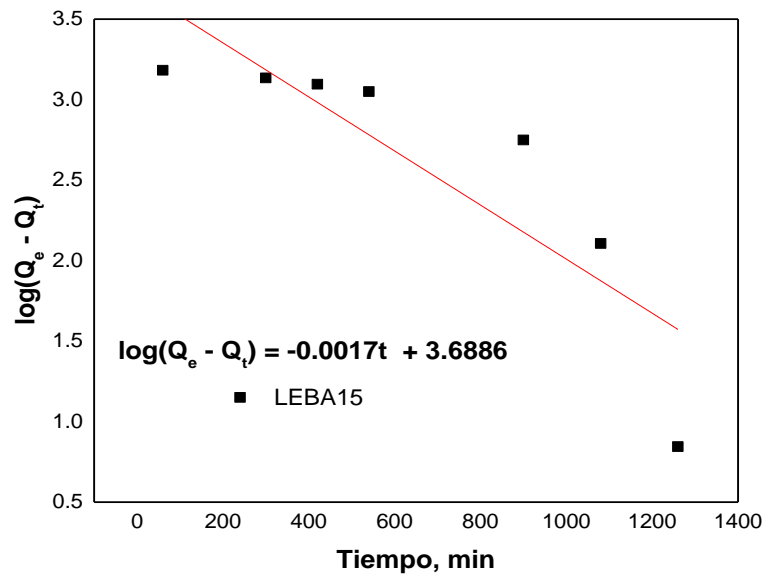


Figura 19. Gráfica para el modelo cinético de pseudo primer orden.

A partir de la ecuación de regresión mostrada en la gráfica, se obtuvieron los valores de cada uno de los parámetros de este modelo, el cual describe adecuadamente el 86% de los datos experimentales, los valores se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Parámetros cinéticos para el modelo de pseudo primer orden

Q experimental (mg/g)	Q calculada (mg/g)	K_1	R^2
1,553.0	4,882.0	$3.92 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	0.7371

Los datos no se ajustan de manera adecuada al modelo de pseudo primer orden.

5.3.2.2 Modelo de pseudo segundo orden

Este modelo sugiere que el proceso determinante de la adsorción es la quimisorción en los sitios activos del adsorbente. Los datos experimentales se analizaron mediante este modelo y el gráfico obtenido se muestra en la Figura 20.

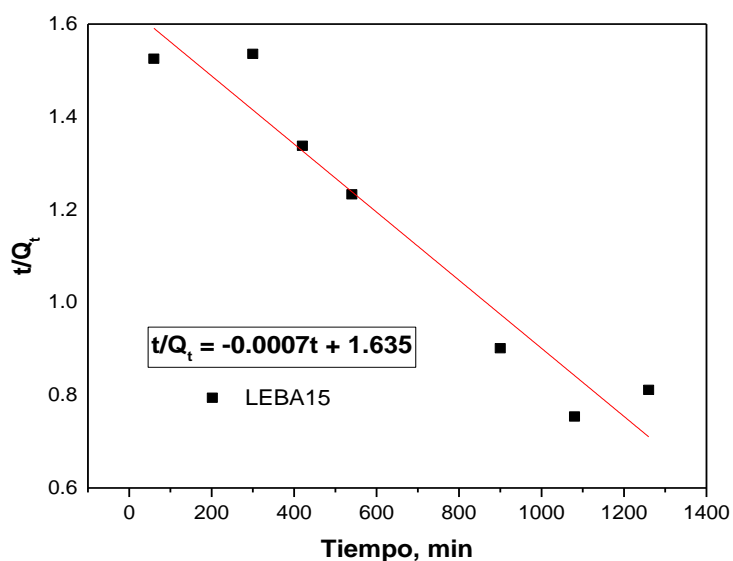


Figura 20. Gráfica para el modelo cinético de pseudo segundo orden.

De acuerdo con la ecuación de regresión obtenida, se calcularon los distintos parámetros del modelo de pseudo segundo orden, los valores se muestran en la Tabla 10, se obtuvo un coeficiente de correlación de 0.9361, lo cual indica que este modelo describe adecuadamente los datos experimentales.

Tabla 10. Parámetros cinéticos para el modelo de pseudo segundo orden

Q experimental (mg/g)	Q calculada (mg/g)	K ₂	R ²
1,553.0	1,428.6	3.00X10 ⁻⁷ g*mg ⁻¹ min ⁻¹	0.9361

El ajuste a este modelo es de 92%, lo cual indica que el proceso de adsorción de diésel es descrito por este modelo cinético.

5.3.3 Isotherma de diésel con el compuesto LEBA15

Se determinó la isoterma de adsorción de diésel utilizando LEBA15 como adsorbente a 25°C. El gráfico de C_e vs. q_e se muestra en la Figura 21.

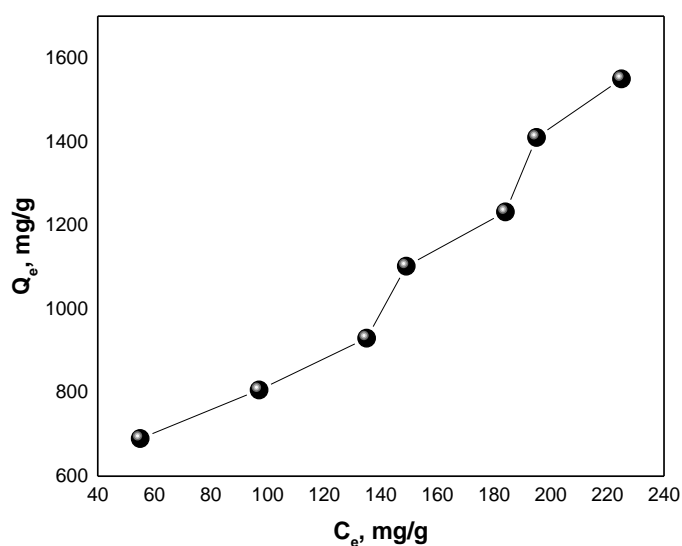


Figura 21. Isotherma de remoción de diésel en agua a 25°C empleando el compuesto LEBA15.

Los gráficos presentan isothermas tipo “s” subgrupo 4, conforme aumenta la concentración inicial se ve favorecida la capacidad de adsorción, esto es debido al proceso conocido como adsorción cooperativa producida por asociaciones entre las moléculas adsorbidas.

La ubicación dentro del subgrupo 4 indica que existe la formación de una monocapa que alcanza un punto de saturación determinado en la meseta que se

observa en la gráfica, el aumento posterior representa la formación de distintas capas en el proceso de adsorción [74].

5.3.3.1 Modelos matemáticos adsorción.

5.3.3.1.1 Modelo de Langmuir.

Se realizó el ajuste de los datos de adsorción experimentales al modelo de Langmuir con el compósito LEBA15, este modelo sugiere que se forma una monocapa del adsorbato y que el adsorbente presenta distribución homogénea de sitios activos, sin embargo, el ajuste de los datos experimentales al modelo de Langmuir no fue satisfactorio al presentar un valor de coeficiente de correlación de 0.652, se muestra en la Figura 22 el ajuste de los datos obtenidos.

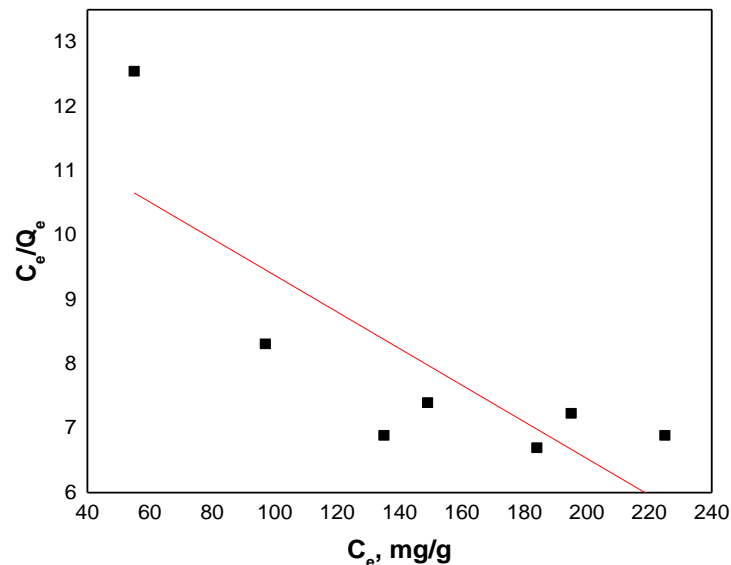


Figura 22. Isoterma de Langmuir para la adsorción de diésel utilizando LEBA15 a pH 7.0 y 25°C.

5.3.3.1.2 Modelo de Freundlich.

El modelo de Freundlich (Figura 23), describe adecuadamente proceso de adsorción con un valor de coeficiente de correlación de 0.913.

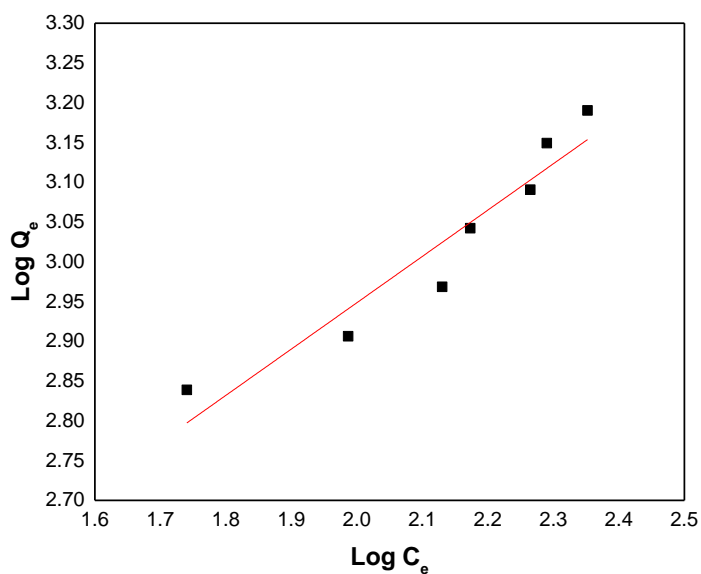


Figura 23. Isotherma de Freundlich para la adsorción de diésel utilizando LEBA15 a pH 7.0 y 25°C.

Se determinaron los parámetros para el modelo de Freundlich, utilizando la recta de regresión lineal, se presentan los valores en la Tabla 11.

Tabla 11. Parámetros de equilibrio de adsorción del modelo de Freundlich.

Modelo	Parámetro	Valor
Freundlich	K_F	60.757
	n	1.716
	R^2	0.913

Los datos experimentales se ajustan adecuadamente al modelo de Freundlich de acuerdo con el coeficiente de determinación obtenido de 0.913, por lo tanto, la adsorción es probablemente un proceso en multicapa. El valor de n mayor a 1 sugiere una interacción débil entre el adsorbato y el adsorbente, lo que da indicio a que únicamente se lleva a cabo el fenómeno de fisorción para el proceso de adsorción del diésel, en el cual se involucran fuerzas débiles de interacción tales como fuerzas de Van der Waals [131].

5.3.4 Reutilización del compuesto en la remoción de diésel

La reutilización es una propiedad significativa para los materiales adsorbentes. El cambio en la capacidad de adsorción de diésel se muestra en la figura 24.

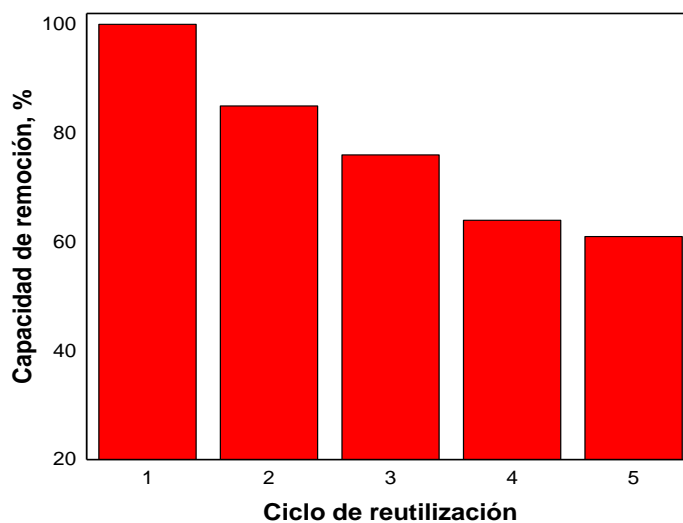


Figura 24. Ciclos de reutilización del compuesto LEBA15 para remoción de diésel.

La Figura 24 muestra la disminución de la capacidad de remoción para el compuesto LEBA15, que cae hasta en 40 % para el quinto ciclo de reutilización, para tratar de explicar la disminución en la capacidad de remoción manejamos dos hipótesis, la primera es que: parte del diésel queda ocupando sitios activos en la red polimérica en el material LEBA15, para corroborarlo se realizó un análisis mediante espectroscopia infrarroja para el material LEBA15: después del proceso de remoción y después del proceso de desorción (después de lavado con hexano), en la Figura 25 se pueden observar los resultados obtenidos.

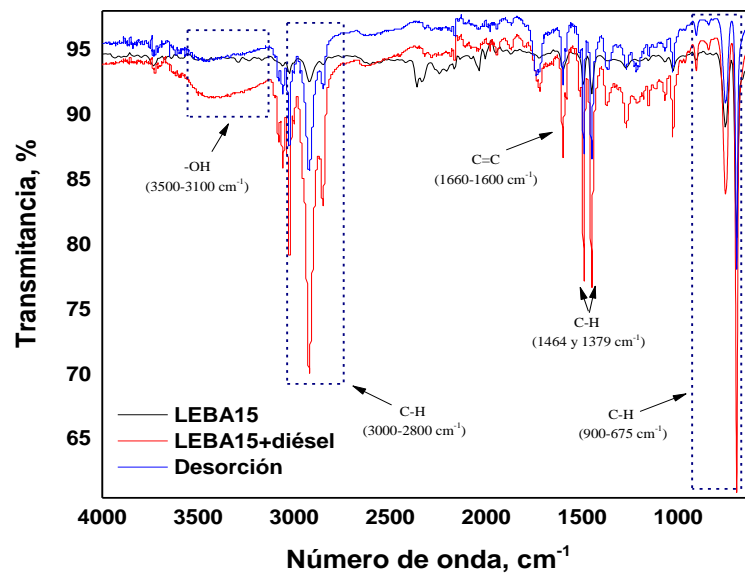


Figura 25. Espectros FTIR para las muestras: LEBA15, LEBA15+diésel (después de adsorción) y Desorción (después de lavado con hexano).

En los espectros FTIR (Figura 25) se observaron las señales correspondientes a los grupos funcionales del compuesto LEBA15 (que fueron discutidos en la sección); Mientras que en el espectro infrarrojo para LEBA15+diésel (material después del proceso de adsorción) se observó la banda

del grupo -OH ($3500\text{-}300\text{ cm}^{-1}$) por la presencia de agua en el material, también se observaron señales intensas por la presencia de los constituyentes del diésel: bandas entre $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ causadas por estiramiento de grupos C-H y de deformación angular entre 1464 y 1379 cm^{-1} , señal entre $1660\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ banda para el estiramiento C=C, y la banda característica para compuestos aromáticos entre $900\text{-}675\text{ cm}^{-1}$. En contraste, para el espectro infrarrojo para el material después del lavado con hexano (Desorción) se observó una disminución en las señales antes mencionadas y esto puede atribuirse que el proceso de desorción fue adecuado para la regeneración del compósito LEBA15 y emplearse en un ciclo de reuso, pese a esto se observó una disminución en la capacidad de remoción del diésel por parte del compósito, por lo tanto se sugiere otra hipótesis para explicar la disminución de la eficiencia de adsorción, se planteó que debido al hinchamiento durante los ciclos reuso una fracción de la red del copolímero podría colapsar y perderse durante el proceso regeneración del adsorbente, este fenómeno en materiales adsorbentes se ha sido planteado y estudiado por diversos autores, en Shan *et al.* en 2003 estudiaron la incorporación de polibutadieno para incrementar la flexibilidad del copolímero estireno-dimetilacrilato de etilenglicol, el polibutadieno (agente reticulante) favoreció la disminución del hinchamiento (estrés de la red polimérica) durante absorción de cloroformo [132], en el mismo sentido, Yan *et al.* en 2016 estudiaron el sistema harina de colza-g-poli (acrilato de metil metacrilato-co-butil acrilato) como adsorbente para emplearse en la limpieza de derrames de petróleo, se enfocaron en el proceso de adsorción-desorción y se observó una disminución en la capacidad de adsorción que fue asociada al colapso de la estructura del

copolímero debido al estrés por el hinchamiento durante la remoción del contaminante , tanto en reporte de Shan *et al.* y en esta investigación la presencia de agentes plastificantes (acrilatos) en el sistema polimérico, se hizo evidente la necesidad de ahondar en el estudio de la interacción con la matriz del compósito para disminuir el estrés de la red polimérica durante el proceso de remoción de contaminante y con ello pretender incrementar la capacidad de reutilización del compósito.

5.3.5 Remoción de diésel en un agua de pozo

Se evaluó la capacidad de remoción del compósito LEBA15 con una muestra de agua de pozo contaminada con hidrocarburos, los parámetros analizados *in situ* se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12. Parámetros para muestra de agua de pozo.

Parámetro	Valor
pH	6.95
Conductividad, $\mu\text{S/cm}$	2,045

Se tomaron varias alícuotas de la muestra recolectada para realizar la determinación de la presencia de diésel residual mediante CG-MS, el resultado obtenido fue una concentración de diésel de 302 ppm.

Al ser positiva la muestra para la presencia de diésel, se evaluó la capacidad de remoción bajo el método batch, se utilizaron 10 mg de adsorbente y 20 mL de muestra, a 25°C y agitación constante a 200 rpm.

A continuación, se presentan los cromatogramas obtenidos para el análisis de la capacidad de remoción, en las Figuras 25 y 26 se presentan los cromatogramas para el blanco y para la remoción a 24 h respectivamente.

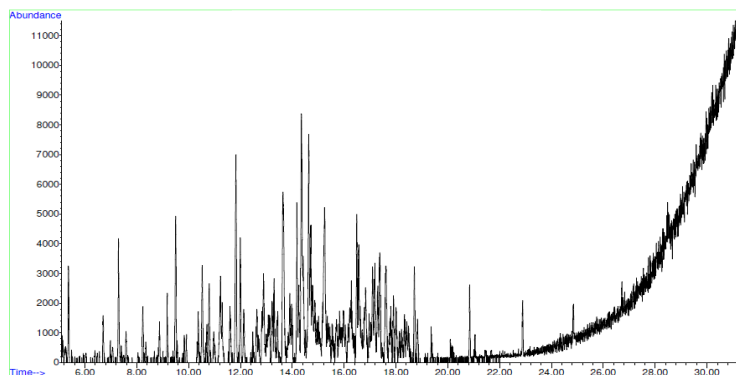


Figura 26. Cromatograma para la muestra de agua de pozo sin tratamiento de remoción.

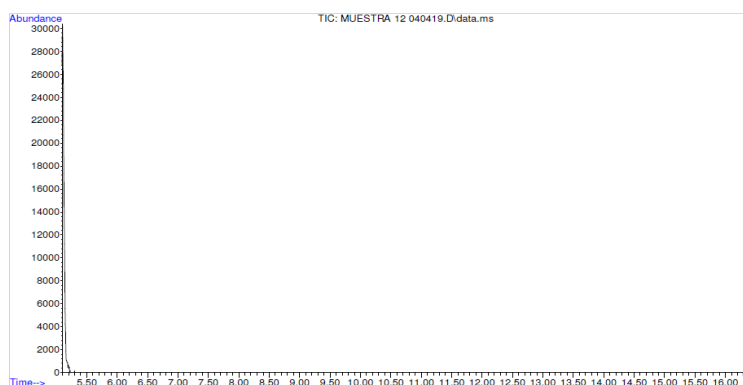


Figura 27. Cromatograma para la muestra de agua de pozo con 24 h de tratamiento de remoción empleando LEBA15.

Los resultados de la remoción de diésel en una muestra de agua de pozo se presentan en la Tabla 13.

Tabla 13. Remoción de diésel en agua de pozo empleando LEBA15.

Tiempo de contacto, h	Concentración residual de diésel, ppm
0	302
1	N.D.
24	N.D.

N.D.- No detectable

El contacto entre el compósito LEBA15 y el agua contaminada con diésel, hace que se disminuya la presencia de diésel en la muestra hasta una cantidad no detectable mediante la técnica cromatografía de gases con detector de masas.

Capítulo 6

Conclusiones

6 Conclusiones

Se sintetizó un nuevo compuesto se sintetizó con lignina, estireno y acrilato de butilo bajo las condiciones de polimerización vía radiales libres sin control de atmosfera inerte.

Se determinó el tiempo mínimo de reacción para la formación de los compósitos, siendo este de 75 min bajo las condiciones de reacción propuestas.

Los grupos funcionales OH de lignina son el enlace principal con las cadenas poliméricas, como lo demuestra el análisis por espectroscopia infrarroja.

Los resultados del DSC muestran modificaciones en el comportamiento térmico del material y esto queda en evidencia con los resultados de los análisis por DRX, donde se observa el aumento de la cristalinidad de los compósitos al aumentar la cantidad de lignina.

Las imágenes mediante microscopía electrónica de barrido muestran que la lignina se incorporó con el copolímero, perdiendo su morfología esférica y granular, incrustándose en el polímero base, donde se observa como un material con superficie lisa. Debido a esto, la dureza del material aumenta al aumentar la cantidad de lignina.

La evaluación de la dureza Shore D indica que los materiales LEBA15 y LEBA20 son los que presentan mayor dureza, debido a que presentan mayor flexibilidad esto los hace más atractivos para emplearse como adsorbentes debido a que podrían hincharse durante el proceso de remoción.

La determinación del ángulo de contacto evidenció el aumento del carácter hidrófobo de los compósitos LEBA con 15 y 20 %, esta característica los hace atractivos para emplearse en la remoción de contaminantes no polares, como por ejemplo el diésel.

El material LEBA15 presentó mejor capacidad de remoción bajo el método batch, los datos experimentales de la remoción de diésel son descritos por el modelo cinético de pseudo segundo orden.

El proceso de adsorción presentó una isoterma tipo "s" típica de la presencia heterogénea de sitios activos en la superficie del adsorbente. En comparación con la isoterma de adsorción de Langmuir, el modelo de adsorción de Freundlich describió mejor los datos de adsorción de equilibrio, lo que indica la adsorción de múltiples capas de diésel sobre el compósito LEBA15, es importante hacer mención que el diésel es un material no homogéneo, formado de cadenas cortas de diferente tamaño, y de composición variable (una mezcla de hidrocarburos saturados y aromáticos), pese a ello la información generada en las pruebas de remoción es suficiente para observar la tendencia del compósito LEBA15 para la remoción efectiva del diésel presente en agua.

Los análisis mediante espectroscopia infrarroja FTIR no muestran evidencia de degradación del material LEBA antes y después de los ensayos de adsorción-desorción, posiblemente la caída en la capacidad de remoción se deba a pérdidas de material durante el proceso de lavado debido a un colapso de la estructura del compuesto por el estrés causado durante el hinchamiento del material.

El compuesto LEBA15 presentó un excelente desempeño frente a una muestra de agua de pozo contaminada con diésel, donde el material logró remover el 100% del contaminante en la muestra.

7 Referencias

1. Saleem, J.; Adil Riaz, M.; Gordon, M. Oil sorbents from plastic wastes and polymers: A review. *J. Hazard. Mater.* **2018**, *341*, 424–437.
2. Jayanth, D.; Kumar, P.S.; Nayak, G.C.; Kumar, J.S.; Pal, S.K.; Rajasekar, R. A Review on Biodegradable Polymeric Materials Striving Towards the Attainment of Green Environment. *J. Polym. Environ.* **2017**, *0*, 1–28.
3. Monier, M.; Abdel-Latif, D.A. Modification and characterization of PET fibers for fast removal of Hg(II), Cu(II) and Co(II) metal ions from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* **2013**, *250–251*, 122–130.
4. Al-Sabagh, A.M.; Moustafa, Y.M.; Hamdy, A.; Killa, H.M.; Ghanem, R.T.M.; Morsi, R.E. Preparation and characterization of sulfonated polystyrene/magnetite nanocomposites for organic dye adsorption. *Egypt. J. Pet.* **2017**.
5. Singh, P.; Yadav, S.K.; Kuddus, M. *Green nanomaterials for wastewater treatment*; 2020; Vol. 126; ISBN 9783540228608.
6. Le Digabel, F.; Avérous, L. Effects of lignin content on the properties of lignocellulose-based biocomposites. *Carbohydr. Polym.* **2006**, *66*, 537–545.
7. Nanou, P.; Huijgen, W.J.J.; Carbo, M.C.; Kiel, J.H.A. The role of lignin in the densification of torrefied wood in relation to the final product properties.

- Biomass and Bioenergy* **2017**, 1–15.
8. Li, Z.; Zhong, L.; Zhang, T.; Qiu, F.; Yue, X.; Yang, D. Sustainable, Flexible, and Superhydrophobic Functionalized Cellulose Aerogel for Selective and Versatile Oil/Water Separation. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**.
 9. Wood, B.M.; Coles, S.R.; Maggs, S.; Meredith, J.; Kirwan, K. Use of lignin as a compatibiliser in hemp/epoxy composites. *Compos. Sci. Technol.* **2011**, *71*, 1804–1810.
 10. Menon, M.P.; Selvakumar, R.; Suresh kumar, P.; Ramakrishna, S. Extraction and modification of cellulose nanofibers derived from biomass for environmental application. *R. Soc. Chem. Chem.* **2017**, *7*, 42750–42773.
 11. Feng, Y.; Lan, J.; Ma, P.; Dong, X.; Qu, J.; He, H. Chemical structure and thermal properties of lignin modified with polyethylene glycol during steam explosion. *Wood Sci. Technol.* **2016**, *51*, 135–150.
 12. Luo, S.; Cao, J.; Mcdonald, A.G. Esterification of industrial lignin and its effect on the resulting poly (3-hydroxybutyrate- co -3-hydroxyvalerate) or polypropylene blends. *Ind. Crop. Prod.* **2017**, *97*, 281–291.
 13. Stewart, D. Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics. *Ind. Crops Prod.* **2008**, *27*, 202–207.
 14. Xie, S.; Li, Q.; Karki, P.; Zhou, F.; Yuan, J.S. Lignin as Renewable and Superior Asphalt Binder Modifier. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 2817–2823.
 15. Bajwa, D.S.; Pourhashem, G.; Ullah, A.H.; Bajwa, S.G. A concise review of current lignin production, applications, products and their environment

- impact. *Ind. Crops Prod.* **2019**, *139*, 111526.
16. Iyer, K.A.; Torkelson, J.M. Sustainable Green Hybrids of Polyolefins and Lignin Yield Major Improvements in Mechanical Properties When Prepared via Solid-State Shear Pulverization. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2015**, *3*, 959–968.
 17. Saito, T.; Brown, R.H.; Hunt, M.A.; Pickel, D.L.; Pickel, J.M.; Messman, J.M.; Baker, F.S.; Keller, M.; Naskar, A.K. Turning renewable resources into value-added polymer: development of lignin-based thermoplastic. *Green Chem.* **2012**, *14*, 3295.
 18. Şimşek, S.; Ulusoy, H.İ. Synthesis of a Useful and Economic Polymeric Material for Effective Removal of Bisphenol A. *J. Polym. Environ.* **2017**, *0*, 1–8.
 19. Bilal, M.; Asgher, M.; Iqbal, H.M.N.; Hu, H.; Zhang, X. Biotransformation of lignocellulosic materials into value-added products—A review. *Int. J. Biol. Macromol.* **2017**, *98*, 447–458.
 20. Li, Y.; Yang, D.; Lu, S.; Qiu, X.; Qian, Y.; Li, P. Encapsulating TiO₂ in Lignin-Based Colloidal Spheres for High Sunscreen Performance and Weak Photocatalytic Activity. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 6234–6242.
 21. Fernández-Rodríguez, J.; Erdocia, X.; Sánchez, C.; González Alriols, M.; Labidi, J. Lignin depolymerization for phenolic monomers production by sustainable processes. *J. Energy Chem.* **2017**, *26*, 622–631.
 22. Park, S.; Hong, C.; Jeong, H.; Lee, S.; Weon, J.; Choi, I.; Kashif, M.; Sarkar, B.; Zeb, H.; Yi, M.; et al. Progress in Green Polymer Composites from Lignin

- for Multifunctional Applications: A Review. *J. Environ. Radioact.* **2017**, *121*, 47–56.
23. Chung, Y.L.; Olsson, J. V.; Li, R.J.; Frank, C.W.; Waymouth, R.M.; Billington, S.L.; Sattely, E.S. A renewable lignin-lactide copolymer and application in biobased composites. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2013**, *1*, 1231–1238.
 24. Tran, C.D.; Chen, J.; Keum, J.K.; Naskar, A.K. A New Class of Renewable Thermoplastics with Extraordinary Performance from Nanostructured Lignin-Elastomers. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 2677–2685.
 25. Wang, Z.; Yuan, L.; Tang, C. Sustainable Elastomers from Renewable Biomass. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 1762–1773.
 26. Jairam, S.; Tong, Z.; Wang, L.; Welt, B. Encapsulation of a biobased lignin-saponite nanohybrid into polystyrene co-butyl acrylate (PSBA) latex via miniemulsion polymerization. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2013**, *1*, 1630–1637.
 27. Wei, Z.; Yang, Y.; Yang, R.; Wang, C. Alkaline lignin extracted from furfural residues for pH-responsive Pickering emulsions and their recyclable polymerization. *Green Chem.* **2012**, *14*, 3230–3236.
 28. Naseem, A.; Tabasum, S.; Zia, K.M.; Zuber, M.; Ali, M.; Noreen, A. Lignin-derivatives based polymers, blends and composites: A review. *Int. J. Biol. Macromol.* **2016**, *93*, 296–313.
 29. Pan, Y.; Peng, C.; Wang, W.; Shi, K.; Liu, Z.; Ji, X. Preparation and absorption behavior to organic pollutants of macroporous hydrophobic polyvinyl alcohol–formaldehyde sponges. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 35620–

35628.

30. Wang, Y.; Xiong, Y.; Wang, J.; Zhang, X. Ultrasonic-assisted fabrication of montmorillonite-lignin hybrid hydrogel: Highly efficient swelling behaviors and super-sorbent for dye removal from wastewater. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2017**, *520*, 903–913.
31. Feldman, D. Lignin nanocomposites. *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.* **2016**, *53*, 382–387.
32. Espinoza Acosta, J.L.; Torres Chávez, P.I.; Olmedo Martínez, J.L.; Vega Rios, A.; Flores Gallardo, S.; Zaragoza Contreras, E.A. Lignin in storage and renewable energy applications : A review. *J. Energy Chem.* **2018**, *27*, 1422–1438.
33. Ye, D. zhan; Jiang, L.; Ma, C.; Zhang, M.; Zhang, X. The graft polymers from different species of lignin and acrylic acid: Synthesis and mechanism study. *Int. J. Biol. Macromol.* **2014**, *63*, 43–48.
34. Campos, C.H.; Urbano, B.F.; Rivas, B.L. Synthesis and characterization of organic-inorganic hybrid composites from poly(acrylic acid)-[3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate]-Al₂O₃. *Compos. Part B Eng.* **2014**, *57*, 1–7.
35. Liu, X.; Xu, Y.; Yu, J.; Li, S.; Wang, J.; Wang, C.; Chu, F. Integration of lignin and acrylic monomers towards grafted copolymers by free radical polymerization. *Int. J. Biol. Macromol.* **2014**, *67*, 483–489.
36. Ferdosian, F.; Yuan, Z.; Anderson, M.; Xu, C. (Charles) Synthesis and characterization of hydrolysis lignin-based epoxy resins. *Ind. Crops Prod.* **2016**, *91*, 295–301.

37. Nair, S.S.; Kuo, P.; Chen, H.; Yan, N. Investigating the effect of lignin on the mechanical , thermal , and barrier properties of cellulose nanofibril reinforced epoxy composite. *Ind. Crop. Prod.* **2017**, *100*, 208–217.
38. Yeo, J.S.; Lee, J.H.; Hwang, S.H. Effects of lignin on the volume shrinkage and mechanical properties of a styrene/unsaturated polyester/lignin ternary composite system. *Compos. Part B Eng.* **2017**, *130*, 167–173.
39. Gregorova, A.; Kosikova, B.; Osvald, A. The study of lignin influence on properties of polypropylene composites. *Wood Res.* **2005**, *50*, 41–48.
40. Kadla, J.F.; Kubo, S.; Venditti, R.A.; Gilbert, R.D.; Compere, A.L.; Griffith, W. Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications. *Carbon N. Y.* **2002**, *40*, 2913–2920.
41. Liu, Y.; Ma, J.; Wu, T.; Wang, X.; Huang, G.; Liu, Y.; Qiu, H.; Li, Y.; Wang, W.; Gao, J. Cost-E ff ective Reduced Graphene Oxide-Coated Polyurethane Sponge As a Highly E ffi cient and Reusable Oil-Absorbent. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 10018–10026.
42. Chaochanchaikul, K.; Jayaraman, K.; Rosarpitak, V.; Sombatsompop, N. Influence of lignin content on photodegradation in wood/HDPE composites under UV weathering. *BioResources* **2012**, *7*, 38–55.
43. Graichen, F.H.M.; Grigsby, W.J.; Hill, S.J.; Raymond, L.G.; Sanglard, M.; Smith, D.A.; Thorlby, G.J.; Torr, K.M.; Warnes, J.M. Yes, we can make money out of lignin and other bio-based resources. *Ind. Crops Prod.* **2016**.
44. Thakur, V.K.; Thakur, M.K.; Raghavan, P.; Kessler, M.R. Progress in green polymer composites from lignin for multifunctional applications: A review. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2014**, *2*, 1072–1092.

45. Nordström, Y.; Norberg, I.; Sjöholm, E.; Drougge, R. A new softening agent for melt spinning of softwood kraft lignin. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *129*, 1274–1279.
46. Marklund, E.; Eitzenberger, J.; Varna, J. Nonlinear viscoelastic viscoplastic material model including stiffness degradation for hemp/lignin composites. *Compos. Sci. Technol.* **2008**, *68*, 2156–2162.
47. Yeo, J.S.; Seong, D.W.; Hwang, S.H. Chemical surface modification of lignin particle and its application as filler in the polypropylene composites. *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *31*, 80–85.
48. Sen, S.; Patil, S.; Argyropoulos, D.S. Thermal properties of lignin in copolymers, blends, and composites: a review. *Green Chem.* **2015**, *17*, 4862–4887.
49. Darestani, N.G.; Tikka, A.; Fatehi, P. Sulfonated lignin-g-styrene polymer: Production and characterization. *Polymers (Basel)*. **2018**, *10*.
50. Arthur, J.; Langhus, B.; Patel, C. Technical Summary of Oil & Gas Produced Water Treatment Technologies. *Tulsa, Oklahoma, USA, ALL ...* **2005**, 1–53.
51. Szabo, J.; Minamyer, S. Decontamination of chemical agents from drinking water infrastructure: A literature review and summary. *Environ. Int.* **2014**, *72*, 119–123.
52. Ying, Y.; Yang, Y.; Ying, W.; Peng, X. Two-dimensional materials for novel liquid separation membranes. *Nanotechnology* **2016**, *27*, 27.
53. Pendergast, M.M.; Hoek, E.M. V A review of water treatment membrane nanotechnologies. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1946.

54. Navarro-Ortega, A.; Acuña, V.; Bellin, A.; Burek, P.; Cassiani, G.; Choukr-Allah, R.; Dolédec, S.; Elozegi, A.; Ferrari, F.; Ginebreda, A.; et al. Managing the effects of multiple stressors on aquatic ecosystems under water scarcity. The GLOBAQUA project. *Sci. Total Environ.* **2015**, 503–504, 3–9.
55. Salazar-Rabago, J.J.; Leyva-Ramos, R.; Rivera-Utrilla, J.; Ocampo-Perez, R.; Cerino-Cordova, F.J. Biosorption mechanism of Methylene Blue from aqueous solution onto white pine (*Pinus Durangensis*) sawdust. Effect of operating conditions. *Sustain. Environ. Res.* **2016**, 27, 32–40.
56. Mohammadi, L.; Rahdar, A.; Bazrafshan, E.; Dahmardeh, H.; Susan, M.A.B.H.; Kyzas, G.Z. Petroleum Hydrocarbon Removal from Wastewaters: A Review. *Processes* **2020**, 8, 447.
57. Suchanek, T.H. Oil impacts on marine invertebrate populations and communities. *Am. Zool.* **1993**, 33, 510–523.
58. OCDE Estudios Economicos de la OCDE: Colombia 2015. *Enero* **2015**, 162.
59. CONAGUA *Estadísticas del Agua en México, Edición 2016*; Ciudad de México, 2016;
60. CONAGUA (Comisión Nacional del Agua) *Numeragua México*; Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales: Ciudad de México, 2016;
61. CONAGUA (Comisión Nacional del Agua) *Programa Nacional Hídrico 2014-2018*; Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2014;
62. CONAGUA (Comisión Nacional del Agua) *Logros 2016 Programa Nacional Hídrico 2013-2018*; Plan Nacional de Desarrollo 2013-2018 del Gobierno

- de la República: Ciudad de México, 2017;
63. Gobierno de la República Mexicana Explicación ampliada de la Reforma Energética de México. *D. Of. la Fed.* 2014, *XXXIII*, 81–87.
 64. Spaulding, M.L. State of the art review and future directions in oil spill modeling. *Mar. Pollut. Bull.* **2017**, *115*, 7–19.
 65. Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) *NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-001-SEMARNAT- 1996, QUE ESTABLECE LOS LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES DE CONTAMINANTES EN LAS DESCARGAS DE AGUAS RESIDUALES EN AGUAS Y BIENES NACIONALES.*; 2003;
 66. Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) *NORMA Oficial Mexicana NOM-143-SEMARNAT-2003, Que establece las especificaciones ambientales para el manejo de agua congénita asociada a hidrocarburos.*; 2005;
 67. Edema, N. Effects of crude oil contaminated water on the environment. In *Crude Oil Emulsions: Composition Stability and Characterization*; El-Sayed Abdul-Raouf, M., Ed.; InTech: Shanghai, 2012; pp. 169–180 ISBN 978-953-51-0220- 5.
 68. Fakhru'l-Razi, A., Pendashteh, A., Abdullah, L. C., Biak, D. R. A., Madaeni, S. S., & Abidin, Z.Z.; Chat, L.S. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *170*, 530–551.
 69. Yu, L.; Han, M.; He, F. A review of treating oily wastewater. *Arab. J. Chem.* **2017**, *10*, 1913–1922.
 70. Moeller Gabriela; Sandoval Luciano *Evaluación de Diferentes Procesos De*

Tratamiento Para La Remoción De Colorantes Sinteticos Utilizados En La Industria Textil; 2013;

71. Worch, E. *Adsorption Technology in Water Treatment*; First.; Walter de Gruyter GmbH & Co. KG,,: Dresden, 2012; ISBN 978-3-11-024022-1.
72. Leyva, R.R. *Fundamentos de adsorción en sistemas líquido - sólido*; Litter, M., Sancha, A.M., Ingallinella, A.M., Eds.; Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED): Buenos Aires, Argentina, 2010; ISBN 9788496023741.
73. Pendergast, M.M.; Hoek, E.M. V A review of water treatment membrane nanotechnologies. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1946.
74. Giles, C.H.; Smith, D.; Huiston, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation. *J. Colloid Interface Sci.* **1974**, *47*, 766–778.
75. Weber, W.J.; Morris, J.C. Adsorption in Heterogeneous Aqueous Systems. *J. Am. Water Works Assoc.* **1964**, *56*, 447–456.
76. Odian, G. *Principle of Polymerization*; Fourth.; Jhon Wiley & Sons, Inc., Publication: Hoboken, New Jersey, 2004; ISBN 0-471-27400-3.
77. Jairam, S.; Bucklin, R.; Correll, M.; Sakthivel, T.S.; Seal, S.; Truett, J.; Tong, Z.; Arcos Solis, Y.; Mexicana, R.; Url, S.; et al. High value lignin derivatives, polymers & and copolymers, and use thereof in thermoplastic, thermoset and composite applications. *US Pat. Appl.* **2016**, *29*, 1–12.
78. Praharaj Bhatnagar, M.; Mahanwar, P. Investigating the compatibility of thermoplastic polyester elastomer/high-density polyethylene blends and its effect on the horizontal flame propagation. *Plast. Rubber Compos.* **2020**,

49, 66–78.

79. Tortosa, K.; Smith, J.A.; Cunningham, M.F. Synthesis of polystyrene-block-poly(butyl acrylate) copolymers using nitroxide-mediated living radical polymerization in miniemulsion. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 957–961.
80. Xu, N.; Cao, J.; Lu, Y. The electrospinning of the copolymer of styrene and butyl acrylate for its application as oil absorbent. *Springerplus* **2016**, *5*.
81. Victor, P.A.; Gonçalves, S.B.; Machado, F. Styrene/Lignin-Based Polymeric Composites Obtained Through a Sequential Mass-Suspension Polymerization Process. *J. Polym. Environ.* **2017**, *26*, 1–20.
82. Barzegari, M.R.; Alemdar, A.; Zhang, Y.; Rodrigue, D. Thermal analysis of highly filled composites of polystyrene with lignin. *Polym. Polym. Compos.* **2013**, *21*, 357–366.
83. Grinshpan, D.; Savitskaya, T.; Tsygankova, N.; Makarevich, S.; Kimlenka, I.; Ivashkevich, O. Good real world example of wood-based sustainable chemistry. *Sustain. Chem. Pharm.* **2017**, *5*, 1–13.
84. Panwar, A.; Choudhary, V.; Sharma, D.K. Review: A review: polystyrene/clay nanocomposites. *J. Reinf. Plast. Compos.* **2011**, *30*, 446–459.
85. Argyropoulos, D.S. High value lignin derivatives, polymers & and copolymers, and use thereof in thermoplastic, thermoset and composite applications. *US Pat. Appl.* **2012**, *61*, 1–25.
86. Bhatnagar, A.; Sillanpää, M. Removal of natural organic matter (NOM) and its constituents from water by adsorption – A review. *Chemosphere* **2017**,

- 166, 497–510.
87. Mathew, B.B.; Jaishankar, M.; Biju, V.G.; Krishnamurthy Nideghatta Beeregowda Role of Bioadsorbents in Reducing Toxic Metals. *J. Toxicol.* **2016**, *2016*, 13.
 88. Kumar, P.; Pournara, A.; Kim, K.H.; Bansal, V.; Rapti, S.; Manos, M.J. Metal-organic frameworks: Challenges and opportunities for ion-exchange/sorption applications. *Prog. Mater. Sci.* **2017**, *86*, 25–74.
 89. Qin, L.; Ge, Y.; Deng, B.; Li, Z. Poly (ethylene imine) anchored lignin composite for heavy metals capturing in water. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2017**, *71*, 84–90.
 90. Jin, C.; Zhang, X.; Xin, J.; Liu, G.; Wu, G.; Kong, Z.; Zhang, J. Clickable Synthesis of 1,2,4-Triazole Modified Lignin-Based Adsorbent for the Selective Removal of Cd(II). *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 4086–4093.
 91. Ciesielczyk, F.; Bartczak, P.; Klapiszewski, Ł.; Jesionowski, T. Treatment of model and galvanic waste solutions of copper(II) ions using a lignin/inorganic oxide hybrid as an effective sorbent. *J. Hazard. Mater.* **2017**, *328*, 150–159.
 92. Santos, O.S.H.; Coelho da Silva, M.; Silva, V.R.; Mussel, W.N.; Yoshida, M.I. Polyurethane foam impregnated with lignin as a filler for the removal of crude oil from contaminated water. *J. Hazard. Mater.* **2017**, *324*, 406–413.
 93. Ahamad, T.; Naushad, M.; Ruksana; Alshehri, S.M. Ultra-fast spill oil recovery using a mesoporous lignin based nanocomposite prepared from date palm pits (*Phoenix dactylifera* L.). *Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, *130*,

139–147.

94. Secretaria de Salud (SSA) *NORMA Oficial Mexicana NOM-230-SSA1-2002, Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano, requisitos sanitarios que se deben cumplir en los sistemas de abastecimiento públicos y privados durante el manejo del agua. Procedimientos sanitarios para el muest*, Mexico, 2005;
95. Atz Dick, T.; Couve, J.; Gimello, O.; Mas, A.; Robin, J.J. Chemical modification and plasma-induced grafting of pyrolytic lignin. Evaluation of the reinforcing effect on lignin/poly(L-lactide) composites. *Polym. (United Kingdom)* **2017**, *118*, 280–296.
96. López Serna, D.; Elizondo Martínez, P.; Reyes González, M.Á.; Zaldivar Cadena, A.A.Z.; Zaragoza Contreras, E.A.; Sanchez Anguiano, M.G. Synthesis and characterization of a lignin-styrene-butyl acrylate based composite. *Polymers (Basel)*. **2019**, *11*, 1–16.
97. Konduri, M.K.; Kong, F.; Fatehi, P. Production of carboxymethylated lignin and its application as a dispersant. *Eur. Polym. J.* **2015**, *70*, 371–383.
98. Victor, P.A.; Gonçalves, S.B.; Machado, F. Styrene/Lignin-Based Polymeric Composites Obtained Through a Sequential Mass-Suspension Polymerization Process. *J. Polym. Environ.* **2017**, *0*, 1–20.
99. Han, Y.; Yuan, L.; Li, G.; Huang, L.; Qin, T.; Chu, F.; Tang, C. Renewable polymers from lignin via copper-free thermal click chemistry. *Polym. (United Kingdom)* **2016**, *83*, 92–100.
100. Nesvadba, P. Radical Polymerization in Industry. *Encycl. Radicals Chem. Biol. Mater.* 2012, 36.

101. Cheah, P.; Bhikha, C.N.; O'Haver, J.H.; Smith, A.E. Effect of Oxygen and Initiator Solubility on Admicellar Polymerization of Styrene on Silica Surfaces. *Int. J. Polym. Sci.* **2017**, 2017.
102. Georges, M.K.; Veregin, R.P.N.; Kazmaier, P.M.; Hamer, G.K. Narrow Polydispersity Polystyrene by a Free-Radical Polymerization Process-Rate Enhancement. *Macromolecules* **1994**, 27, 7228–7229.
103. Flory, P.J.; Rehner, J. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks I. Rubberlike elasticity. *J. Chem. Phys.* **1943**, 11, 512–520.
104. Jang, J.; Kim, B.S. Studies of crosslinked styrene-alkyl acrylate copolymers for oil absorbency application. I. Synthesis and characterization. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 77, 903–913.
105. Bornemann, L.C.; Kookana, R.S.; Welp, G. Differential sorption behaviour of aromatic hydrocarbons on charcoals prepared at different temperatures from grass and wood. *Chemosphere* **2007**, 67, 1033–1042.
106. Kawasaki, A.; Furukawa, J.; Tsuruta, T.; Wasai, G. Infrared Spectra of Poly (butyl acrylates). *Macromol. Chem. Phys.* **1961**, 49, 76–111.
107. Hua, H.; Rivard, T.; Dubé, M.A. Off-line monitoring of styrene/butyl acrylate copolymerizations in toluene using ATR-FTIR spectroscopy. *Polymer (Guildf)*. **2004**, 45, 345–354.
108. Upton, B.M.; Kasko, A.M. Strategies for the conversion of lignin to high-value polymeric materials: Review and perspective. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 2275–2306.
109. Derkacheva, O.; Sukhov, D. Investigation of lignins by FTIR spectroscopy. *Macromol. Symp.* **2008**, 265, 61–68.

110. Zhang, J.; Lin, X.; Luo, X.; Zhang, C.; Zhu, H. A modified lignin adsorbent for the removal of 2,4,6-trinitrotoluene. *Chem. Eng. J.* **2011**, *168*, 1055–1063.
111. Jairam, S.; Bucklin, R.; Correll, M.; Sakthivel, T.S.; Seal, S.; Truett, J.; Tong, Z. UV resistance of polystyrene co-butyl acrylate (PSBA) encapsulated lignin-saponite nanohybrid composite film. *Mater. Des.* **2016**, *90*, 151–156.
112. Atz Dick, T.; Couve, J.; Gimello, O.; Mas, A.; Robin, J.J. Chemical modification and plasma-induced grafting of pyrolytic lignin. Evaluation of the reinforcing effect on lignin/poly(L-lactide) composites. *Polym. (United Kingdom)* **2017**, *118*, 280–296.
113. Liu, X.; Wang, J.; Yu, J.; Zhang, M.; Wang, C.; Xu, Y.; Chu, F. Preparation and characterization of lignin based macromonomer and its copolymers with butyl methacrylate. *Int. J. Biol. Macromol.* **2013**, *60*, 309–315.
114. Sun, J.X.; Sun, X.F.; Sun, R.C.; Fowler, P.; Baird, M.S. Inhomogeneities in the Chemical Structure of Sugarcane Bagasse Lignin. *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51*, 6719–6725.
115. Zhao, X.; Huang, Z.; Zhang, Y.; Yang, M.; Chen, D.; Huang, K.; Hu, H.; Huang, A.; Qin, X.; Feng, Z. Efficient solid-phase synthesis of acetylated lignin and a comparison of the properties of different modified lignins. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134*, 1–13.
116. Tobimatsu, Y.; Schuetz, M. Lignin polymerization: how do plants manage the chemistry so well? *Curr. Opin. Biotechnol.* **2019**, *56*, 75–81.
117. Sahoo, S.; Misra, M.; Mohanty, A.K. Enhanced properties of lignin-based biodegradable polymer composites using injection moulding process.

- Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2011**, *42*, 1710–1718.
118. Gordobil, O.; Egüés, I.; Llano-Ponte, R.; Labidi, J. Physicochemical properties of PLA lignin blends. *Polym. Degrad. Stab.* **2014**, *108*, 330–338.
119. Ayoub, A.; Venditti, R.A.; Jameel, H.; Chang, H.M. Effect of irradiation on the composition and thermal properties of softwood kraft lignin and styrene grafted lignin. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 1–10.
120. Ning, L.Q.; Xu, N.K.; Wang, R.; Liu, Y. Fibrous membranes electrospun from the suspension polymerization product of styrene and butyl acrylate for oil-water separation. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 57101–57113.
121. Özdemir, M.; Özdemir Alp, M.; Aytaç, A.; Deniz, V. A study of the properties of paper sized with styrene-butyl acrylate copolymers. *Acta Phys. Pol. A* **2017**, *132*, 1098–1101.
122. Liu, X.; Xu, Y.; Yu, J.; Li, S.; Wang, J.; Wang, C.; Chu, F. Integration of lignin and acrylic monomers towards grafted copolymers by free radical polymerization. *Int. J. Biol. Macromol.* **2014**, *67*, 483–489.
123. David, A.; Meimoun, J.; Delaunay, T.; Wiatz, V.; Parcq, J.; Descamps, N. Structural characterization and mechanical properties of dextrin -graft- poly (butyl acrylate -co- styrene) copolymers. *Express Polym. Lett.* **2019**, *13*, 235–247.
124. Yang, W.; Rallini, M.; Wang, D.Y.; Gao, D.; Dominici, F.; Torre, L.; Kenny, J.M.; Puglia, D. Role of lignin nanoparticles in UV resistance, thermal and mechanical performance of PMMA nanocomposites prepared by a combined free-radical graft polymerization/masterbatch procedure. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2018**, *107*, 61–69.

125. Marmur, A. Soft contact: Measurement and interpretation of contact angles. *Soft Matter* **2006**, *2*, 12–17.
126. Diraki, A.; Mackey, H.; Mckay, G.; Abdala, A.A. Chemical Engineering Research and Design Removal of oil from oil – water emulsions using thermally reduced graphene and graphene nanoplatelets. *Chem. Eng. Res. Des.* **2018**, *137*, 47–59.
127. Bogdanova, Y.G.; Kostina, J. V.; Dolzhikova, V.D.; Chernikova, E. V.; Plutalova, A. V. Surface properties of poly(styrene-co-n-butyl acrylate) binary copolymers: Effect of chain microstructure and composition. *Russ. J. Phys. Chem. A* **2015**, *89*, 2466–2472.
128. Jawaid, M.; Sapuan, S.M.; Alotman, O.Y. *Green Biocomposites Manufacturing and Properties*; Jawaid, M., Sapuan, S.M., Alotman, O.Y., Eds.; First.; Springer International Publishing: Cham, 2017; ISBN 978-3-319-46609-5.
129. Sousa Junior, R.R. de; Gouveia, J.R.; Nacas, A.M.; Tavares, L.B.; Ito, N.M.; Moura, E.N. De; Gaia, F.A.; Pereira, R.F.; Santos, D.J. dos Improvement of Polypropylene Adhesion by Kraft Lignin Incorporation. *Mater. Res.* **2019**, *22*, 1–8.
130. Ma, Y.; Dai, J.; Wu, L.; Fang, G.; Guo, Z. Enhanced anti-ultraviolet, anti-fouling and anti-bacterial polyelectrolyte membrane of polystyrene grafted with trimethyl quaternary ammonium salt modified lignin. *Polym. (United Kingdom)* **2017**, *114*, 113–121.
131. Lv, N.; Wang, X.; Peng, S.; Zhang, H.; Luo, L. Study of the kinetics and equilibrium of the adsorption of oils onto hydrophobic jute fiber modified via

the sol-gel method. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2018**, *15*, 14.

132. Shan, G.; Xu, P.; Weng, Z.; Huang, Z. Oil-Absorption Function of Physical Crosslinking in the High-Oil-Absorption Resins. **2003**.

Article

Synthesis and Characterization of a Lignin-Styrene-Butyl Acrylate Based Composite

Daniel López Serna ¹, Perla Elizondo Martínez ¹, Miguel Ángel Reyes González ¹, Antonio Alberto Zaldívar Cadena ², Erasto Armando Zaragoza Contreras ³ and María Guadalupe Sánchez Anguiano ^{1,*}

¹ Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Av. Universidad S/N, Cd. Universitaria, 66455 San Nicolás de los Garza, N.L., México; dlsdq@gmail.com (D.L.S.); perlaelizondomx1@gmail.com (P.E.M.); miguelangel138@hotmail.com (M.Á.R.G.)

² Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Civil, Av. Universidad S/N, Cd. Universitaria, 66455 San Nicolás de los Garza, N.L., México; azaldiva70@gmail.com

³ Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Miguel de Cervantes No. 120, Complejo Industrial Chihuahua, 31136, Chihuahua, Chih. México; armando.zaragoza@cimav.edu.mx

* Correspondence: maria.sanchezang@uanl.edu.mx

Received: 3 May 2019; Accepted: 20 June 2019; Published: 25 June 2019



Abstract: In recent years, the pursuit of new polymer materials based on renewable raw materials has been intensified with the aim of reusing waste materials in sustainable processes. The synthesis of a lignin, styrene, and butyl acrylate based composite was carried out by a mass polymerization process. A series of four composites were prepared by varying the amount of lignin in 5, 10, 15, and 20 wt.% keeping the content of butyl acrylate constant (14 wt.%). FTIR and SEM revealed that the –OH functional groups of lignin reacted with styrene, which was observed by the incorporation of lignin in the copolymer. Additionally, DSC analysis showed that the increment in lignin loading in the composite had a positive influence on thermal stability. Likewise, Shore D hardness assays exhibited an increase from 25 to 69 when 5 and 20 wt.% lignin was used respectively. In this same sense, the contact angle (water) measurement showed that the LEBA15 and LEBA20 composites presented hydrophobic properties (whit contact angle above 90°) despite having the highest amount of lignin, demonstrating that the interaction of the polymer chains with the –OH groups of lignin was the main mechanism in the composites interaction.

Keywords: lignin; polymer composites; thermal properties; hardness; contact angle

1. Introduction

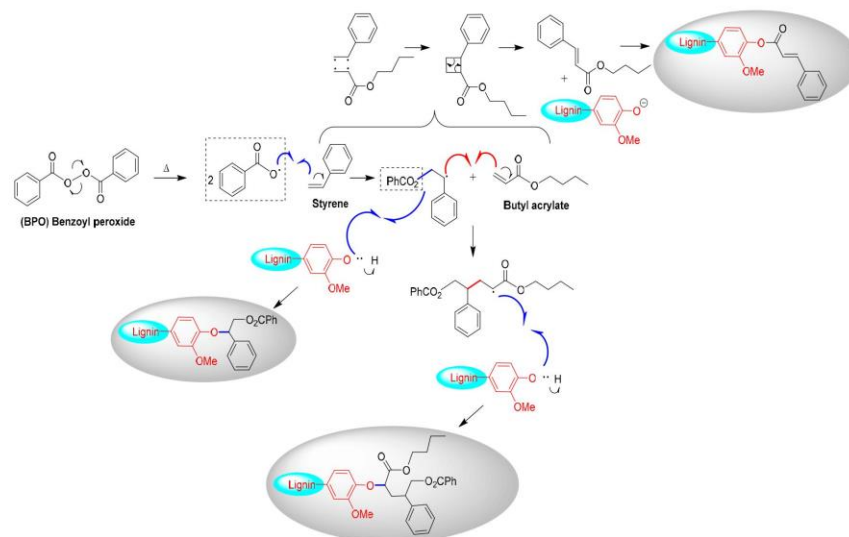
Lignin, in conjunction with cellulose, is one of the most abundant biopolymers in nature. Lignin is obtained as a by-product from the wood pulp during the paper fabrication [1–3]. Due to its chemical structure, based in coniferyl, coumaryl, and sinapyl monomers randomly distributed and crosslinked, lignin has limited use in industrial scale processes [4,5]. Lignin is a natural polymer based in coniferyl, coumaryl, and sinapyl monomers, randomly distributed and crosslinked. It is an amorphous material and hydrophobic branched which has recently been used for industrial applications, in a variety of alternatives [6,7].

During the last decades, a large number of studies have been presented on the potential use of lignin at the industrial level for the production of various materials, mainly as binder and dispersant [8,9], although lignin is a large source of aromatic compounds. The research work at the laboratory level aims to use it for the development of high-value polymers [10–14] or for the production of biofuel; in both cases, the purpose is to reduce the emission of volatile organic compounds (VOC) and greenhouse

gases, as CO₂ [15–19]. Kasko et al. presented a review on the strategies to use lignin [20], where most of the research focuses on the methods developed for the synthesis of polymers from this biopolymer and its derivatives [20–22], giving a great value to the environmental benefit that entails the use of lignin as a raw material [23,24]. Other studies have focused on the application of lignin as a nanofiller [25] or in storage energy [26].

On the other hand, the study of the synthesis of compounds and nanocomposites through the grafting of lignin with acrylic monomers has been deepened [27,28], which have served as the basis for studying the compatibility and reinforcement effect of lignin blend with different monomers [29], as well as the analysis of the compatibility of mixtures of lignin with epoxy resins [30,31]. The research on the preparation of lignin with various polymeric materials with different applications has been studied from the viewpoint of matrix reinforcement with fibers or particles of different morphology [32–34]. The nature of the matrix varies from a synthetic polymer to a natural one, depending on the application [35–37]. It has been found that both the polymeric matrix and the reinforcement play an important role in the determination of the physicochemical properties of the composite materials in general [16,38–41]. Fatehi, et al. reported the modification of a polymer of lignin-g-styrene and its application for wastewater treatment and water purification, by introducing a sulfonate group in the polymer matrix that modifies the anionic charge [42].

Under this context, we present the synthesis of a new compound based on lignin, styrene, and butyl acrylate, obtained by a bulk free radical polymerization. In the mechanism suggested in Scheme 1, styrene is added to the –OH groups of lignin through a free radical reaction. To understand the relationship between the lignin amount and the composite properties, the thermal properties, the contact angle, and the copolymer molecular weight, with and without lignin, were studied. The purpose was to deepen in the composite behavior to be able to visualize some potential applications; for example, as an adsorbent material to remove water pollutants, for synthetic wood, or for the absorption of hydrocarbons spills in water.



Scheme 1. Reaction mechanism for the chemical interaction between lignin and styrene-butyl acrylate copolymer.

2. Experimental

2.1. Materials

Lignin Kraft (98%, Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA) was dried in an oven for 24 h at 110 °C to remove moisture, the main characteristics of lignin are M_w 28,000 g mol⁻¹ and M_n 5000 g mol⁻¹. Styrene monomer (98% DEQ, México), butyl acrylate (97% Sigma Aldrich), and benzoyl peroxide (99% Sigma Aldrich). All reagents were used without further purification.

2.2. Composite Synthesis

The composite synthesis was performed by bulk free radical polymerization, mixing the defined amount of styrene (S), butyl acrylate (BA) and lignin, keeping the reagents total amount of 4.0 g. Benzoyl peroxide (C₁₄H₁₀O₄) was fed at 1 wt.% with respect to the total amount of the reaction mixture. A total of five experiments was performed. Table 1 shows the relationship between lignin and styrene used. The polymerization time for all the experiments was 2 h, at 90 °C, and maintaining a stirring speed of 1200 rpm. At the end of the established time, the materials were cooled rapidly in an ice bath (quenching). The products resulting from the experiments were identified as EBA for the material without lignin and LEBA for the materials containing lignin.

Table 1. Lignin and styrene quantity present in composites, with butyl acrylate (BA) constant in 14 wt.%.

Composite	Lignin [wt.%]	Styrene [wt.%]	BA/St ratio
EBA	0	86	0.16
LEBA5	5	81	0.17
LEBA10	10	76	0.18
LEBA15	15	71	0.20
LEBA20	20	66	0.21

2.3. Residual Styrene Analysis by HPLC

To determine the reaction time effect on the incorporation of styrene in the composites, the amount of the residual monomer was analyzed. From the experiment LEBA15, 4.0 g of sample was taken at 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 135, and 180 min of reaction, the sample was dispersed in methanol under stirring; then the composite was separated from the composite via centrifugation and the unreacted styrene was dissolved in methanol. Finally, the resulted solution was analyzed using a high-resolution liquid chromatograph (HPLC) (YL9100, Young Lin, Anyang, Korea), which has a UV detector (YL9160PDA, Young Lin), a column of 30 cm × 4 mm × 5 μm (SUPELCOSIL LC-18-DB, SUPELCO, Sigma Aldrich), and as the mobile phase a methanol:water (65:35) solution. The samples were run at a flow rate of 1 mL min⁻¹ with a volume of 25 μL of injection.

2.4. Gel Permeation Chromatography Analysis

In order to study the effect of the nitrogen atmosphere in the polymerization process, the synthesis of the copolymer EBA under nitrogen and air was achieved. The obtained copolymers were analyzed by gel permeation chromatography (GPC) (YL900GPC, Young Lin) using HPLC grade tetrahydrofuran as the mobile phase. The equipment has an autosampler (YL9150), a 5 μm column of 300 × 7.5 mm (MIXED-C PLgel), and a refractive index detector (YL9170). The analyses were determined under the following conditions: Flow rate of 1.0 mL min⁻¹ for 15 min, furnace temperature in the column of 25 °C, and injection volume of 25 μL.

2.5. Infrared Spectroscopy Analysis

The composite functional groups were identified using an infrared spectrometer (FTIR380, Nicolet, Thermo Fisher, Waltham, MA, USA) using the KBr pellet method, and scan of 4000 to 650 cm^{-1} with a resolution of 4 cm^{-1} , and 32 scans were performed per sample.

2.6. Differential Scanning Calorimetry Analysis

The composite thermal behavior was determined by using a differential scanning calorimeter (DSC 8000, Perkin–Elmer, Waltham, MA, USA). The measurements were carried out with 10 mg of sample, in the range of 20 to 350 $^{\circ}\text{C}$, at a heating rate of 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, under nitrogen atmosphere.

2.7. X-ray Diffraction Analysis

The room temperature XRD was performed in a powder X-ray diffractometer (EMPYREAN, PANalytical, Malvern, UK) using Cu-K α 1 wavelength of 1.5406 Å , 40 KV, and 40 mA. The measurement was made within the 2-theta scale from 5 $^{\circ}$ to 45 $^{\circ}$ with a step size of 0.025 $^{\circ}$.

2.8. Nuclear Magnetic Resonance Analysis

The composite structure was also analyzed by proton nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$) (600 MHz NMR, Varian, Palo Alto, CA, USA). The measurements were made at room temperature using DMSO-d₆ as the solvent.

2.9. Morphological Analysis

The morphology was determined in a scanning electron microscope (SEM) model JSM-6510LV brand JEOL (Tokyo, Japan) with an acceleration voltage of 20.0 kV and a spot-size of 60 and working distance of 15 mm. The samples previously were coated with gold/palladium by an electrodeposition method.

2.10. Determination of Hardness Shore D

The measured of hardness of the composites with a Shore “D” durometer PRECISION Shore Model D, was used in cubic specimens of 2 cm edge material, the measurements were taken at 10 measuring points at each sample, and the mean values and standard deviations were calculated in accordance to ASTM standard D2240.

2.11. Contact Angle Determination

The analysis of the hydrophilic nature of the composites, a RameHart Instruments Model 200 contact angle meter (Succasunna, NJ, USA) was used, using deionized water as test fluid, the reported value in this work was the average contact angle of at least three droplets deposited at different positions of the sample surface.

3. Results and Discussion

The butyl acrylate (BA) monomer was included to impart slight flexibility and to prevent obtaining a brittle composite [43]. Figure 1 shows the conversion of styrene in composite LEBA15 as a function of time. As noted, after 1.3 h the residual styrene was less than 0.04%; after this time, the conversion reached a steady state, so the composite synthesis can be stopped. This method of synthesis has advantages over other reports that involve the incorporation of lignin in polymeric matrices, which require the use of solvents or a pre-treatment to lignin [42,44,45] or are necessary longer synthesis time [29,46].

After this time, the conversion reaches a steady state, so the synthesis of the composite can be stopped at 1.5 h of reaction. Short reaction time implies energy savings when the compound is developed at an industrial level.

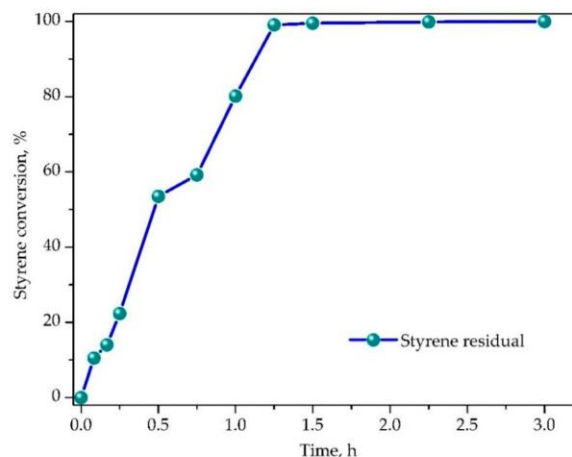


Figure 1. Conversion of styrene versus time in experiment LEBA15.

3.1. GPC Analysis

A GPC analysis was performed in the copolymer EBA to determine weight average molar mass (Mw), number average molar mass (Mn) and polydispersity ($I = Mw/Mn$). In this experiment, the synthesis of EBA was realized under nitrogen (N_2) and air atmospheres to study the influence of the atmosphere in the composite polymerization. The results are reported in Table 2; as observed, the high polydispersity indicates that there was wide molecular weight distribution. In bulk polymerization, the viscosity of the medium increases gradually along the polymerization time; so, the radical propagation is slow, consequently, the termination of the chains occurs faster than the growth, generating high polydispersity [47–49]. A slight increase in the molecular weight and polydispersity was obtained in the copolymer synthesized under N_2 [48], which implies that the functionality of the initiator is not seriously affected by the presence of oxygen in the air atmosphere, so it is not necessary to use an inert atmosphere.

Table 2. Gel permeation chromatography (GPC) results for EBA copolymer with air atmosphere and N_2 .

Atmosphere	Mn	Mw	I
Air	15,404	83,986	5.45
Nitrogen	18,339	87,678	4.78

3.2. FTIR Analysis

The FTIR spectra of EBA copolymer, lignin, and LEBA15 composite are shown in Figure 2. For EBA, the main signals are observed at 3100 cm^{-1} , corresponding to the stretching vibration of the C–H bond in the aromatic ring of styrene monomer unit; at 2934 and 2846 cm^{-1} , assigned to asymmetric and symmetric stretching vibrations, respectively, of the C–H bond of the methylene groups of the polymeric backbone. And at 1731 cm^{-1} , the corresponding stretching vibration of the C=O group of the acrylate functionality, which appeared very weak due to the small content in the copolymer (14 wt.%).

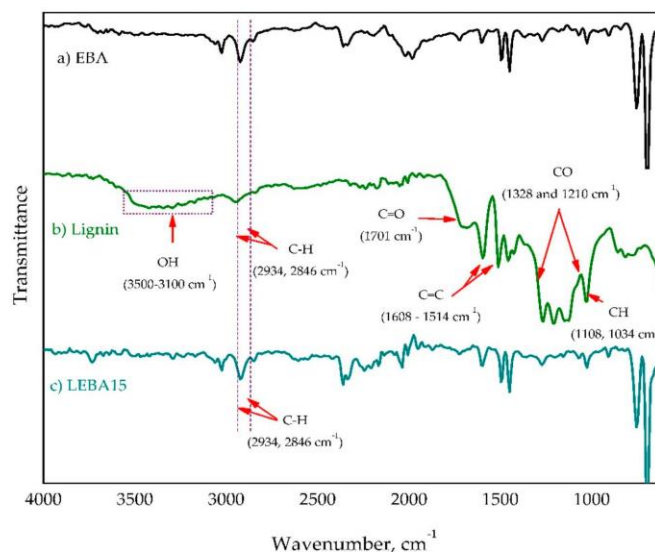


Figure 2. Infrared spectra of (a) EBA, (b) Lignin, and (c) LEBA15.

The spectrum of lignin exhibited the structural complexity of this biopolymer. The wideband between 3500 and 3100 cm^{-1} was attributed to the stretching vibration of $-\text{OH}$ groups; the bands at 2934 and 2846 cm^{-1} were associated with the stretching vibrations of C-H of methylene group, while the band at 1701 cm^{-1} was ascribed to the stretching vibration of C=O of ester groups. The band at 1608 cm^{-1} was attributed to the stretching vibration of C=C bonds in the aromatic ring [50–52]. Finally, the signals between 828 and 614 cm^{-1} , are due to deformations outside the plane of the aromatic CH bonds, similar to reported by other authors [50,53].

In the spectra for LEBA15, the band corresponding of the $-\text{OH}$ groups from the lignin not be solved, the intensity decreases because these groups probably react with short chains of monomers, causing the formation of the composite. The formation of bonds in the alcoholic and phenolic groups of lignin has already been reported by Dick et al. [54] in their work about chemical modification and grafting induced by lignin plasma in polyacid lactic acid. In this sense, Fuxiang et al., in various research works, shows that the decrease in the intensity of the band of $-\text{OH}$ groups of lignin is the main mechanism of interaction for the incorporation of this with the polymer matrix of interest [29,55]; in this same sense, in this research, a decrease in the intensity of band of the $-\text{OH}$ groups of lignin was observed and it is associated with its possible interaction with the acrylate groups of the copolymer (Scheme 1) for the formation of the composites, which is demonstrated by the decrease in the intensity of the band between 1740–1710 cm^{-1} typical of the acrylate for the LEBA15 composite (Figure 3).

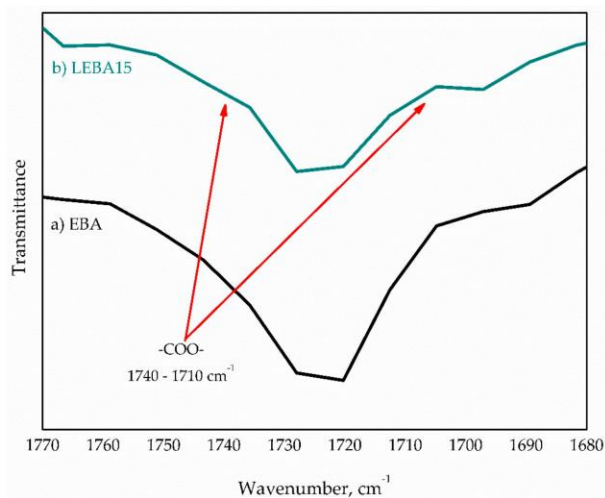


Figure 3. Infrared spectra of (a) EBA and (b) LEBA15.

3.3. DSC Analysis

The lignin, copolymer EBA, and LEBA composites were characterized by DSC to determine the glass transition temperature (T_g) (Figure 4). As seen, the T_g of the composites was slightly lower than the T_g of the pure copolymer and there seems to be no trend with respect to the lignin content. It is believed that the presence of lignin into the copolymer affected the mobility of the polymer chains [56,57], due to the intermolecular hydrogen bond between hydroxyl functional groups of lignin and the carbonyl groups of the copolymer [58].

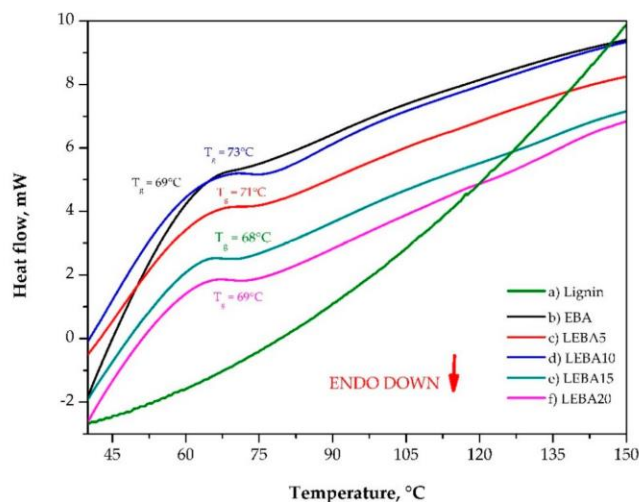


Figure 4. Differential scanning calorimeter (DSC) curves for (a) Lignin, (b) EBA, (c) LEBA5, (d) LEBA10, (e) LEBA15 and (f) LEBA20 composites.

However, in the composites LEBA15 and LEBA20 the relationship between S and BA was increased, causing the polymeric chains of these composites to be a little more flexible due to the increase in the BA [59].

3.4. X-ray Diffraction Analysis

Figure 5 shows the diffraction patterns for the composites, is observed that lignin and EBA did not exhibit any signal of sharp diffraction peaks, indicated that are amorphous materials. At low amount of lignin, the amorphous phase of the composite prevails. However, increasing the amount of lignin appeared peak at 26° on 2 theta for LEBA10 to LEBA20 on the XRD diffraction, because the interaction sites between the lignin and the copolymer are increased, this causes increased probability that the chains fit between gaps of lignin, which makes some structures form ordered aggregation.

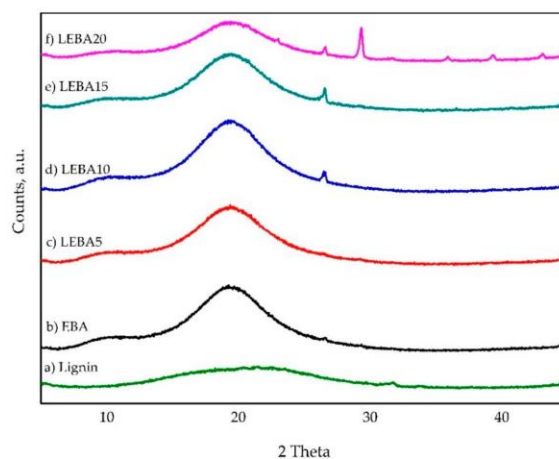


Figure 5. X-ray diffraction patterns for the samples: (a) Lignin, (b) EBA, (c) LEBA5, (d) LEBA10, (e) LEBA15, and (f) LEBA20.

However, the composite LEBA20 showed diffraction peaks at higher values of 2 theta, several authors which have already reported this kind of diffractograms to attribute the origin of this additional peak to a scattering signal related to the lateral groups of the same size and almost regularly spaced, this agrees with the fact that LEBA20 has the highest BA/St ratio [60], the main amorphous signal located around 20° results from the contribution of both the lignin and the copolymer chains, the disappearance or decrease in intensity of this signals for the intermediate BA/St ratio indicates a loss of this characteristic length, which may suggest that the grafted chains are rather composed of random copolymers.

3.5. $^1\text{H-NMR}$ Analysis

By means of the ^1H NMR characterization of the LEBA 15% composite, a direct comparison was achieved with the ^1H NMR spectrum of Lignin, where we were able to assign different characteristic signals of the material (Figure 6).

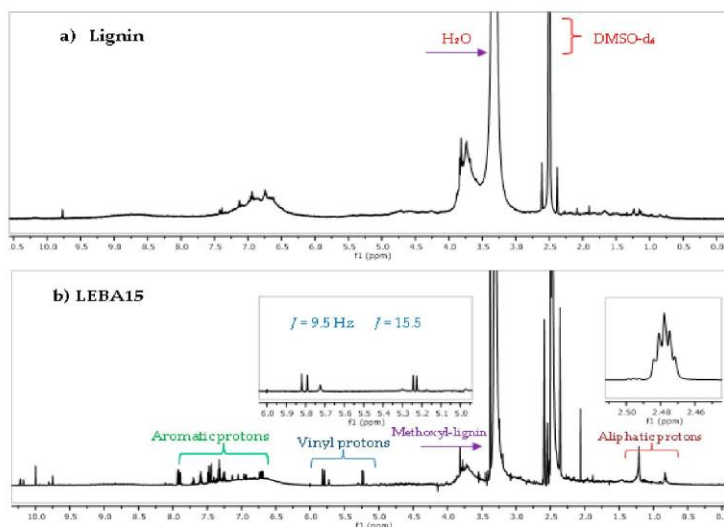


Figure 6. ¹H-NMR spectra (DMSO-d₆, 25 °C, 400 MHz) for: (a) Lignin and (b) LEBA15.

Due to their complex structure, lignins present equally complex spectra; however, they maintain a characteristic pattern. The most common functional groups present in lignins are the methoxy group (Ar–O–CH₃), various types of ethers (R–O–R, Ar–O–R, Ar–O–Ar), aldehydes (R–H–C=O), phenols (Ar–OH) and aliphatic alcohols (R–OH), among several others. Figure 5 shows the spectrum of the LEBA15 composite. Two signals appear in the spectrum, one in 2.4 ppm and another in 3.35 ppm, the first corresponds to the DMSO signal used as the solvent and the second to the trace of water contained in the DMSO. In the area close to 10 ppm, a small group of signals is observed, which has been related to protons in benzaldehyde groups [61]; a more prominent set of signals between 6 and 9 ppm was attributed to protons of aromatic OH groups in syringyl (S) and guaiacyl (G) units; at 3.75 ppm appears a multiplet attached to the protons of methoxy groups related to S and G units; the signals between 0.6 and 1.25 ppm correspond to the protons of the aliphatic groups. Two doublets are also observed at 5.25 and 5.8 ppm, which are characteristic of protons in unsaturated groups (C=C). Unlike Lignin, which does not have double bonds in its structure. Once it is coupled with styrene and butyl acrylate, it can be observed in 5.25 ppm a doublet with a coupling constant of $J = 15.5$ Hz, in 5.80 another doublet with a coupling constant of $J = 9.5$ Hz which means the presence of two isomers of configuration (E) and (Z), this may be due to the conformational arrangement of the functional groups that lignin presents within its macrocyclic polymer structure. On this type of signals, the literature indicates that they usually occur in arrangements of type β -O-4 [62], remnants of the biopolymerization of monolignols [63].

This set of signals is in agreement with spectra reported in the literature for lignins [61]. With respect to the copolymer, the signals of the repeating units of styrene and butyl acrylate appear to be masked by those of lignin since in most cases the protons are coincident. However, we can mention the multiplet (two double of doubles) at 6.75 ppm observed in polystyrenes and the set of signals between 7.25 and 7.5 ppm attributed to the aromatic ring protons; however, aromatic groups in lignin also occur in this area. As for the repeating units of butyl acrylate, they are not clearly observed, probably due to the low content of this monomer in the composite.

3.6. Morphological Analysis

Figure 7 portrays the morphology for lignin, LEBA5, LEBA15, and LEBA20. The image of the pure lignin (a) showed an irregular distribution of particles in the form of spheres of size varying from 30 to 150 μm .

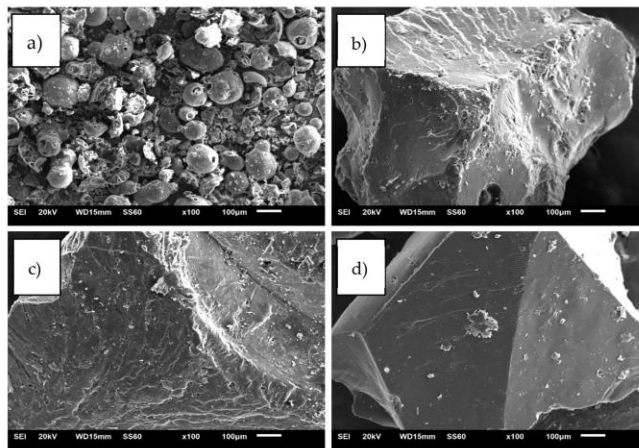


Figure 7. SEM micrographs for samples of (a) lignin, (b) LEBA5, (c) LEBA15, and (d) LEBA20.

With the increase of the lignin, the composite surface became smoother (Figure 6b,c,d), suggesting that there was a link between the functional groups of lignin and the copolymer. Similar behavior was reported by Yang et al., they report the preparation of lignin pristine (LP) reinforced polymethyl methacrylate (PMMA) composites, obtained by combining solvent-free radical polymerization, obtaining making the particles totally embedding into the PMMA chain and can be ascribed to excellent bonding effect of LP with PMMA, this represents increment in the mechanical properties of composites, by not presenting empty spaces between the lignin and the polymeric matrix [64].

3.7. Determination of Hardness

Specimens were prepared from the composites in order to evaluate hardness Shore D, according to ASTM D 2240, the measurements were made by triplicate. As illustrated in Figure 8, the results indicated that the composites with 5 and 10 wt.% lignin had lower hardness than the pure copolymer EBA. However, for the composites with higher contents of lignin an increasing in hardness was observed. Yang et al. present the Shore D hardness values of PMMA material sheets incorporating various contents of LP, with the increase of LP loading from 0 to 4.5 wt.%, the Shore D hardness rise from 75.0 to 79.0 [64].

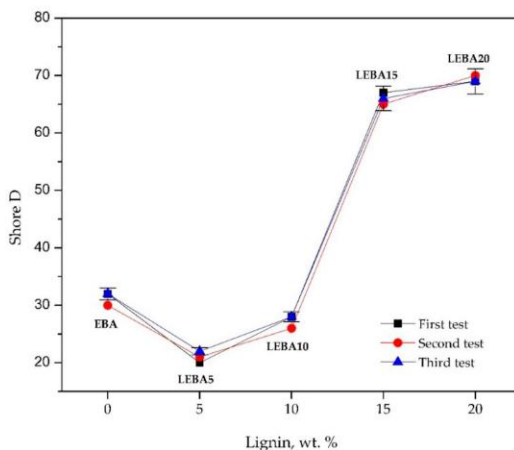


Figure 8. Shore D hardness vs. lignin wt.%.

These results are agreement with the SEM images and DSC supporting the hypothesis that lignin is embedded within the polymer chains forming a material with smooth surface, the incorporation of this biopolymer favored the mechanical properties of LEBA composites, opening the possibility of the application of this material; for example, in the removal of hydrocarbons from water since for this application [43].

3.8. Contact Angle

Figure 9 shows the results of the determination of the contact angle for the EBA copolymer and the LEBA composites.

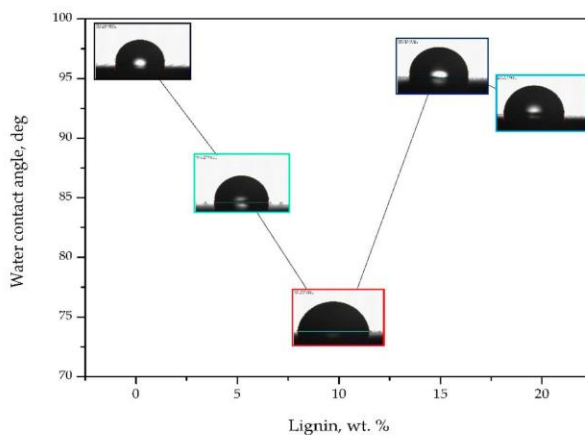
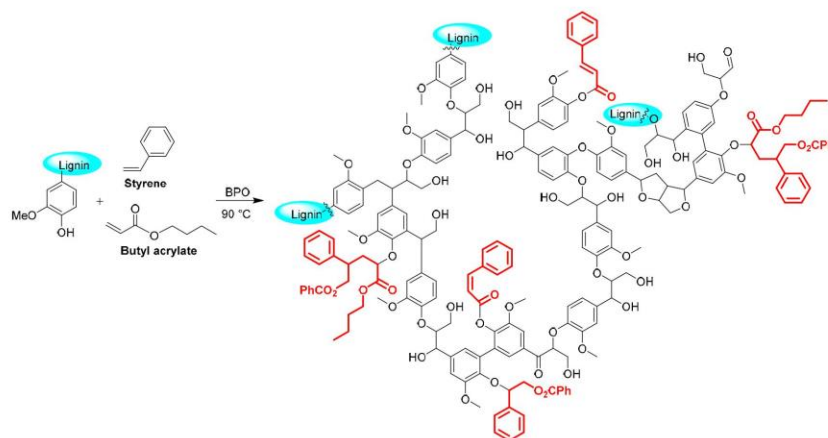


Figure 9. Water contact angle vs. lignin wt.%.

The contact angle for EBA (97.5°) showed a hydrophobic nature that agrees with that reported in the literature for polymeric materials based on styrene [65,66]; On the other hand, the composites LEBA5 and LEBA10 showed a more hydrophilic character that could be associated with the presence

of lignin due to its hydrophilic nature [65]. In contrast, for LEBA15 and LEBA20 the hydrophobic character was accentuated, despite containing higher loads of lignin. This behavior can be attributed to a higher BA/styrene ratio [67]. According to this, the interaction of –OH groups of lignin with the copolymer during free radical polymerization increased (Scheme 2), occupying a higher proportion of this groups, which caused the decrement in the hydrophilic character associated with lignin [65].



Scheme 2. Schematic diagram of the probable links in composites synthesized with lignin and styrene-butyl acrylate.

In this sense, some research in the synthesis of lignin-based materials, reported that the increase of lignin in the polymer matrix influences the increment of the hydrophilic character (Table 3), because lignin acts as a filler [68]. On the other hand, under the synthesis conditions proposed in this research it was shown that the increase in the amount of lignin (LEBA15 and LEBA20) had no significant effect on the hydrophobic character of the styrene-butyl acrylate system.

Table 3. Effect of lignin in water contact angle for different polymer matrices.

Polymer	Type lignin	Application	Water Contact Angle, °
Polyurethane (PU) [68]	Lignin waste (5.0 to 20.0 wt.%)	Removal oil in water	123.0° for PU to 90.0° for PU whit 20 wt.% of lignin
Polypropylene (PP) [69]	Kraft lignin acid (5.0 wt.%)	Adhesion properties	107.2° for PP and 92.46° for PP whit Kraft lignin (acid)
Polystyrene (PS) [70]	Alkali lignin (6.5 wt.%) modified whit trimethyl quaternary ammonium salt	Antibacterial activity	55.9° for PS and 10.5° for PS whit lignin

4. Conclusions

A novel composite was synthesized with lignin and styrene-butyl acrylate copolymer. Under the conditions of the composite formation, the results indicated that the –OH groups of lignin were the main site of bonding with the copolymer chains, this was evidenced by the reduction of the hydroxyl groups signals in infrared spectroscopy. Gel permeation chromatography showed that the atmosphere of nitrogen in the reaction medium did not contribute significantly to the inhibition of the free radicals during copolymerization. In addition, electron microscopy showed that the lignin was incorporated with the copolymer, losing its granular morphology and producing a smooth surface, which was related to FTIR observations. Respecting surface characterization, it was found that lignin loading

modified the composites hardness and the hydrophilic-lipophilic character. The more hydrophobic character of LEBA15 and LEBA20 composites supported the assumption of the chemical interaction between the OH groups of lignin and the copolymer chains during free radical polymerization.

According to the properties observed, it is possible to suggest applications for the composites; for example, based on the lipophilic nature, the composites could be used as adsorbent materials for the removal of hydrocarbon spills from water.

Author Contributions: Conceptualization, (D.L.S.), (A.A.Z.C.), (E.A.Z.C.) and (M.G.S.A.); Data curation, (D.L.S.), (M.A.R.G.) and (M.G.S.A.); Formal analysis, (D.L.S.) and (M.G.S.A.); Investigation, (D.L.S.) and (M.G.S.A.); Methodology, (D.L.S.), (M.A.R.G.), (A.A.Z.C.), (E.A.Z.C.) and (M.G.S.A.); Project administration, (M.G.S.A.); Supervision, (P.E.M.), (A.A.Z.C.), (E.A.Z.C.) and (M.G.S.A.); Validation, (P.E.M.); Visualization, (P.E.M.) and (M.G.S.A.); Writing – original draft, (D.L.S.) and (M.G.S.A.); Writing – review & editing, (D.L.S.) and (M.G.S.A.).

Funding: This research received no external funding.

Acknowledgments: The authors wish to the National Council for Science and Technology of Mexico (CONACYT) for the scholarship awarded to Daniel López Serna (Scholarship 485479). We also wish to thank Claudia A. Hernández-Escobar for the support in technical analysis.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Le Digabel, F.; Avérous, L. Effects of lignin content on the properties of lignocellulose-based biocomposites. *Carbohydr. Polym.* **2006**, *66*, 537–545. [[CrossRef](#)]
2. Nanou, P.; Huijgen, W.J.J.; Carbo, M.C.; Kiel, J.H.A. The role of lignin in the densification of torrefied wood in relation to the final product properties. *Biomass Bioenergy* **2018**, *111*, 248–262. [[CrossRef](#)]
3. Li, Z.; Zhong, L.; Zhang, T.; Qiu, F.; Yue, X.; Yang, D. Sustainable, Flexible, and Superhydrophobic Functionalized Cellulose Aerogel for Selective and Versatile Oil/Water Separation. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 9984–9994. [[CrossRef](#)]
4. Wood, B.M.; Coles, S.R.; Maggs, S.; Meredith, J.; Kirwan, K. Use of lignin as a compatibiliser in hemp/epoxy composites. *Compos. Sci. Technol.* **2011**, *71*, 1804–1810. [[CrossRef](#)]
5. Menon, M.P.; Selvakumar, R.; Suresh kumar, P.; Ramakrishna, S. Extraction and modification of cellulose nanofibers derived from biomass for environmental application. *R. Soc. Chem.* **2017**, *7*, 42750–42773.
6. Feng, Y.; Lan, J.; Ma, P.; Dong, X.; Qu, J.; He, H. Chemical structure and thermal properties of lignin modified with polyethylene glycol during steam explosion. *Wood Sci. Technol.* **2016**, *51*, 135–150. [[CrossRef](#)]
7. Luo, S.; Cao, J.; McDonald, A.G. Esterification of industrial lignin and its effect on the resulting poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) or polypropylene blends. *Ind. Crop. Prod.* **2017**, *97*, 281–291. [[CrossRef](#)]
8. Stewart, D. Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics. *Ind. Crops Prod.* **2008**, *27*, 202–207. [[CrossRef](#)]
9. Xie, S.; Li, Q.; Karki, P.; Zhou, F.; Yuan, J.S. Lignin as Renewable and Superior Asphalt Binder Modifier. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 2817–2823. [[CrossRef](#)]
10. Iyer, K.A.; Torkelson, J.M. Sustainable Green Hybrids of Polyolefins and Lignin Yield Major Improvements in Mechanical Properties When Prepared via Solid-State Shear Pulverization. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2015**, *3*, 959–968. [[CrossRef](#)]
11. Saito, T.; Brown, R.H.; Hunt, M.A.; Pickel, D.L.; Pickel, J.M.; Messman, J.M.; Baker, F.S.; Keller, M.; Naskar, A.K. Turning renewable resources into value-added polymer: Development of lignin-based thermoplastic. *Green Chem.* **2012**, *14*, 3295. [[CrossRef](#)]
12. Şimşek, S.; Ulusoy, H.İ. Synthesis of a Useful and Economic Polymeric Material for Effective Removal of Bisphenol A. *J. Polym. Environ.* **2018**, *26*, 1605–1612. [[CrossRef](#)]
13. Bilal, M.; Asgher, M.; Iqbal, H.M.N.; Hu, H.; Zhang, X. Biotransformation of lignocellulosic materials into value-added products—A review. *Int. J. Biol. Macromol.* **2017**, *98*, 447–458. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
14. Li, Y.; Yang, D.; Lu, S.; Qiu, X.; Qian, Y.; Li, P. Encapsulating TiO₂ in Lignin-Based Colloidal Spheres for High Sunscreen Performance and Weak Photocatalytic Activity. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 6234–6242. [[CrossRef](#)]

15. Fernández-Rodríguez, J.; Erdocia, X.; Sánchez, C.; González Alriols, M.; Labidi, J. Lignin depolymerization for phenolic monomers production by sustainable processes. *J. Energy Chem.* **2017**, *26*, 622–631. [[CrossRef](#)]
16. Park, S.; Hong, C.; Jeong, H.; Lee, S.; Weon, J.; Choi, I.; Kashif, M.; Sarkar, B.; Zeb, H.; Yi, M.; et al. Progress in Green Polymer Composites from Lignin for Multifunctional Applications: A Review. *J. Environ. Radioact.* **2017**, *121*, 47–56.
17. Chung, Y.L.; Olsson, J.V.; Li, R.J.; Frank, C.W.; Waymouth, R.M.; Billington, S.L.; Sattely, E.S. A renewable lignin-lactide copolymer and application in biobased composites. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2013**, *1*, 1231–1238. [[CrossRef](#)]
18. Tran, C.D.; Chen, J.; Keum, J.K.; Naskar, A.K. A New Class of Renewable Thermoplastics with Extraordinary Performance from Nanostructured Lignin-Elastomers. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 2677–2685. [[CrossRef](#)]
19. Wang, Z.; Yuan, L.; Tang, C. Sustainable Elastomers from Renewable Biomass. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 1762–1773. [[CrossRef](#)]
20. Jairam, S.; Tong, Z.; Wang, L.; Welt, B. Encapsulation of a biobased lignin-saponite nanohybrid into polystyrene co-butyl acrylate (PSBA) latex via miniemulsion polymerization. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2013**, *1*, 1630–1637. [[CrossRef](#)]
21. Wei, Z.; Yang, Y.; Yang, R.; Wang, C. Alkaline lignin extracted from furfural residues for pH-responsive Pickering emulsions and their recyclable polymerization. *Green Chem.* **2012**, *14*, 3230–3236. [[CrossRef](#)]
22. Naseem, A.; Tabasum, S.; Zia, K.M.; Zuber, M.; Ali, M.; Noreen, A. Lignin-derivatives based polymers, blends and composites: A review. *Int. J. Biol. Macromol.* **2016**, *93*, 296–313. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
23. Pan, Y.; Peng, C.; Wang, W.; Shi, K.; Liu, Z.; Ji, X. Preparation and absorption behavior to organic pollutants of macroporous hydrophobic polyvinyl alcohol–formaldehyde sponges. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 35620–35628. [[CrossRef](#)]
24. Wang, Y.; Xiong, Y.; Wang, J.; Zhang, X. Ultrasonic-assisted fabrication of montmorillonite-lignin hybrid hydrogel: Highly efficient swelling behaviors and super-sorbent for dye removal from wastewater. *Colloids Surf. A Phys. Eng. Asp.* **2017**, *520*, 903–913. [[CrossRef](#)]
25. Feldman, D. Lignin nanocomposites. *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.* **2016**, *53*, 382–387. [[CrossRef](#)]
26. Espinoza Acosta, J.L.; Torres Chávez, P.I.; Olmedo Martínez, J.L.; Vega Rios, A.; Flores Gallardo, S.; Zaragoza Contreras, E.A. Lignin in storage and renewable energy applications: A review. *J. Energy Chem.* **2018**, *27*, 1422–1438. [[CrossRef](#)]
27. Ye, D.; Jiang, L.; Ma, C.; Zhang, M.; Zhang, X. The graft polymers from different species of lignin and acrylic acid: Synthesis and mechanism study. *Int. J. Biol. Macromol.* **2014**, *63*, 43–48. [[CrossRef](#)]
28. Campos, C.H.; Urbano, B.F.; Rivas, B.L. Synthesis and characterization of organic-inorganic hybrid composites from poly(acrylic acid)-[3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate]-Al₂O₃. *Compos. Part B Eng.* **2014**, *57*, 1–7. [[CrossRef](#)]
29. Liu, X.; Xu, Y.; Yu, J.; Li, S.; Wang, J.; Wang, C.; Chu, F. Integration of lignin and acrylic monomers towards grafted copolymers by free radical polymerization. *Int. J. Biol. Macromol.* **2014**, *67*, 483–489. [[CrossRef](#)]
30. Ferdosian, F.; Yuan, Z.; Anderson, M.; Xu, C. (Charles) Synthesis and characterization of hydrolysis lignin-based epoxy resins. *Ind. Crop. Prod.* **2016**, *91*, 295–301. [[CrossRef](#)]
31. Nair, S.S.; Kuo, P.; Chen, H.; Yan, N. Investigating the effect of lignin on the mechanical, thermal, and barrier properties of cellulose nanofibril reinforced epoxy composite. *Ind. Crop. Prod.* **2017**, *100*, 208–217. [[CrossRef](#)]
32. Yeo, J.S.; Lee, J.H.; Hwang, S.H. Effects of lignin on the volume shrinkage and mechanical properties of a styrene/unsaturated polyester/lignin ternary composite system. *Compos. Part B Eng.* **2017**, *130*, 167–173. [[CrossRef](#)]
33. Gregorova, A.; Kosikova, B.; Osvald, A. The study of lignin influence on properties of polypropylene composites. *Wood Res.* **2005**, *50*, 41–48.
34. Kadla, J.F.; Kubo, S.; Venditti, R.A.; Gilbert, R.D.; Compere, A.L.; Griffith, W. Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications. *Carbon* **2002**, *40*, 2913–2920. [[CrossRef](#)]
35. Liu, Y.; Ma, J.; Wu, T.; Wang, X.; Huang, G.; Liu, Y.; Qiu, H.; Li, Y.; Wang, W.; Gao, J. Cost-Effective Reduced Graphene Oxide-Coated Polyurethane Sponge As a Highly Efficient and Reusable Oil-Absorbent. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 10018–10026. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
36. Chaochanchaikul, K.; Jayaraman, K.; Rosarpitak, V.; Sombatsompop, N. Influence of lignin content on photodegradation in wood/HDPE composites under UV weathering. *BioResources* **2012**, *7*, 38–55.

37. Graichen, F.H.M.; Grigsby, W.J.; Hill, S.J.; Raymond, L.G.; Sanglard, M.; Smith, D.A.; Thorlby, G.J.; Torr, K.M.; Warnes, J.M. Yes, we can make money out of lignin and other bio-based resources. *Ind. Crops Prod.* **2017**, *106*, 74–85. [[CrossRef](#)]
38. Nordström, Y.; Norberg, I.; Sjöholm, E.; Drougge, R. A new softening agent for melt spinning of softwood kraft lignin. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *129*, 1274–1279. [[CrossRef](#)]
39. Marklund, E.; Eitzenberger, J.; Varna, J. Nonlinear viscoelastic viscoplastic material model including stiffness degradation for hemp/lignin composites. *Compos. Sci. Technol.* **2008**, *68*, 2156–2162. [[CrossRef](#)]
40. Yeo, J.S.; Seong, D.W.; Hwang, S.H. Chemical surface modification of lignin particle and its application as filler in the polypropylene composites. *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *31*, 80–85. [[CrossRef](#)]
41. Sen, S.; Patil, S.; Argyropoulos, D.S. Thermal properties of lignin in copolymers, blends, and composites: A review. *Green Chem.* **2015**, *17*, 4862–4887. [[CrossRef](#)]
42. Darestani, N.G.; Tikka, A.; Fatehi, P. Sulfonated lignin-g-styrene polymer: Production and characterization. *Polymers* **2018**, *10*, 928. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
43. Xu, N.; Cao, J.; Lu, Y. The electrospinning of the copolymer of styrene and butyl acrylate for its application as oil absorbent. *Springerplus* **2016**, *5*, 1383. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
44. Konduri, M.K.; Kong, F.; Fatehi, P. Production of carboxymethylated lignin and its application as a dispersant. *Eur. Polym. J.* **2015**, *70*, 371–383. [[CrossRef](#)]
45. Victor, P.A.; Gonçalves, S.B.; Machado, F. Styrene/Lignin-Based Polymeric Composites Obtained Through a Sequential Mass-Suspension Polymerization Process. *J. Polym. Environ.* **2017**, *26*, 1–20. [[CrossRef](#)]
46. Han, Y.; Yuan, L.; Li, G.; Huang, L.; Qin, T.; Chu, F.; Tang, C. Renewable polymers from lignin via copper-free thermal click chemistry. *Polymer* **2016**, *83*, 92–100. [[CrossRef](#)]
47. Nesvadba, P. Radical Polymerization in Industry. *Encycl. Radic. Chem. Biol. Mater.* **2012**, *36*. [[CrossRef](#)]
48. Cheah, P.; Bhikha, C.N.; Haver, J.H.O.; Smith, A.E. Effect of Oxygen and Initiator Solubility on Admicellar Polymerization of Styrene on Silica Surfaces. *Int. J. Polym. Sci.* **2017**, *2017*, 1–7. [[CrossRef](#)]
49. Georges, M.K.; Veregin, R.P.N.; Kazmaier, P.M.; Hamer, G.K. Narrow Polydispersity Polystyrene by a Free-Radical Polymerization Process—Rate Enhancement. *Macromolecules* **1994**, *27*, 7228–7229. [[CrossRef](#)]
50. Upton, B.M.; Kasko, A.M. Strategies for the conversion of lignin to high-value polymeric materials: Review and perspective. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 2275–2306. [[CrossRef](#)]
51. Derkacheva, O.; Sukhov, D. Investigation of lignins by FTIR spectroscopy. *Macromol. Symp.* **2008**, *265*, 61–68. [[CrossRef](#)]
52. Zhang, J.; Lin, X.; Luo, X.; Zhang, C.; Zhu, H. A modified lignin adsorbent for the removal of 2,4,6-trinitrotoluene. *Chem. Eng. J.* **2011**, *168*, 1055–1063. [[CrossRef](#)]
53. Jairam, S.; Bucklin, R.; Correll, M.; Sakthivel, T.S.; Seal, S.; Truett, J.; Tong, Z. UV resistance of polystyrene co-butyl acrylate (PSBA) encapsulated lignin-saponite nanohybrid composite film. *Mater. Des.* **2016**, *90*, 151–156. [[CrossRef](#)]
54. Atz Dick, T.; Couve, J.; Gimello, O.; Mas, A.; Robin, J.J. Chemical modification and plasma-induced grafting of pyrolytic lignin. Evaluation of the reinforcing effect on lignin/poly(L-lactide) composites. *Polymer* **2017**, *118*, 280–296. [[CrossRef](#)]
55. Liu, X.; Wang, J.; Yu, J.; Zhang, M.; Wang, C.; Xu, Y.; Chu, F. Preparation and characterization of lignin based macromonomer and its copolymers with butyl methacrylate. *Int. J. Biol. Macromol.* **2013**, *60*, 309–315. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
56. Sahoo, S.; Misra, M.; Mohanty, A.K. Enhanced properties of lignin-based biodegradable polymer composites using injection moulding process. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2011**, *42*, 1710–1718. [[CrossRef](#)]
57. Gordobil, O.; Egüés, I.; Llano-Ponte, R.; Labidi, J. Physicochemical properties of PLA lignin blends. *Polym. Degrad. Stab.* **2014**, *108*, 330–338. [[CrossRef](#)]
58. Ayoub, A.; Venditti, R.A.; Jameel, H.; Chang, H.M. Effect of irradiation on the composition and thermal properties of softwood kraft lignin and styrene grafted lignin. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 1–10. [[CrossRef](#)]
59. Ning, L.Q.; Xu, N.K.; Wang, R.; Liu, Y. Fibrous membranes electrospun from the suspension polymerization product of styrene and butyl acrylate for oil-water separation. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 57101–57113. [[CrossRef](#)]
60. David, A.; Meimoun, J.; Delaunay, T.; Wiatz, V.; Parcq, J.; Descamps, N. Structural characterization and mechanical properties of dextrin-graft-poly(butyl acrylate-co-styrene) copolymers. *Express Polym. Lett.* **2019**, *13*, 235–247. [[CrossRef](#)]

61. Sun, J.X.; Sun, X.F.; Sun, R.C.; Fowler, P.; Baird, M.S. Inhomogeneities in the Chemical Structure of Sugarcane Bagasse Lignin. *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51*, 6719–6725. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
62. Zhao, X.; Huang, Z.; Zhang, Y.; Yang, M.; Chen, D.; Huang, K.; Hu, H.; Huang, A.; Qin, X.; Feng, Z. Efficient solid-phase synthesis of acetylated lignin and a comparison of the properties of different modified lignins. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134*, 1–13. [[CrossRef](#)]
63. Tobimatsu, Y.; Schuetz, M. Lignin polymerization: How do plants manage the chemistry so well? *Curr. Opin. Biotechnol.* **2019**, *56*, 75–81. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
64. Yang, W.; Rallini, M.; Wang, D.Y.; Gao, D.; Dominici, F.; Torre, L.; Kenny, J.M.; Puglia, D. Role of lignin nanoparticles in UV resistance, thermal and mechanical performance of PMMA nanocomposites prepared by a combined free-radical graft polymerization/masterbatch procedure. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2018**, *107*, 61–69. [[CrossRef](#)]
65. Marmur, A. Soft contact: Measurement and interpretation of contact angles. *Soft Matter* **2006**, *2*, 12–17. [[CrossRef](#)]
66. Diraki, A.; Mackey, H.; Mckay, G.; Abdala, A.A. Chemical Engineering Research and Design Removal of oil from oil–water emulsions using thermally reduced graphene and graphene nanoplatelets. *Chem. Eng. Res. Des.* **2018**, *137*, 47–59. [[CrossRef](#)]
67. Bogdanova, Y.G.; Kostina, J.V.; Dolzhikova, V.D.; Chernikova, E.V.; Plutalova, A.V. Surface properties of poly(styrene-co-n-butyl acrylate) binary copolymers: Effect of chain microstructure and composition. *Russ. J. Phys. Chem. A* **2015**, *89*, 2466–2472. [[CrossRef](#)]
68. Santos, O.S.H.; Coelho da Silva, M.; Silva, V.R.; Mussel, W.N.; Yoshida, M.I. Polyurethane foam impregnated with lignin as a filler for the removal of crude oil from contaminated water. *J. Hazard. Mater.* **2017**, *324*, 406–413. [[CrossRef](#)]
69. Sousa Junior, R.R.d.; Gouveia, J.R.; Nacas, A.M.; Tavares, L.B.; Ito, N.M.; Moura, E.N.d.; Gaia, F.A.; Pereira, R.F.; Santos, D.J.d. Improvement of Polypropylene Adhesion by Kraft Lignin Incorporation. *Mater. Res.* **2019**, *22*, 1–8. [[CrossRef](#)]
70. Ma, Y.; Dai, J.; Wu, L.; Fang, G.; Guo, Z. Enhanced anti-ultraviolet, anti-fouling and anti-bacterial polyelectrolyte membrane of polystyrene grafted with trimethyl quaternary ammonium salt modified lignin. *Polymer* **2017**, *114*, 113–121. [[CrossRef](#)]



© 2019 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Daniel López Serna

Candidato para el Grado de
Doctor en Ciencias con Orientación en Química Analítica Ambiental

Tesis: Remoción de diésel en agua empleando un nuevo compuesto
lignina-estireno-acrilato de butilo

Campo de estudio: Química Ambiental, Polímeros

Biografía

Datos personales:

Nacido en Monterrey, Nuevo León, el 3 de diciembre de 1987, hijo de Alfredo López Silva y Lilia Serna Reyes.

Educación:

Egresado de la Universidad Autónoma de Nuevo León, grado obtenido de Licenciado en Química Industrial en 2010 y Maestría en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental en 2015.

Experiencia profesional:

- **Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León** (enero 2019 – diciembre 2019) - **Puesto:** Profesor de Asignatura
- **Comercializadora de Productos y Materias Primas CART S.A. de C.V.** (enero 2019 – a la fecha) - **Puesto:** Vendedor especializado
- **Laboratorio de Investigación en Materiales de Construcción, Facultad de Ingeniería Civil, U.A.N.L.** (agosto 2013 – enero 2016) - **Puesto:** Asistente de Investigación
- **Posgrado, Facultad de Ingeniería Civil, U.A.N.L.** (junio - julio 2014 y junio – julio 2015) - **Puesto:** Instructor Curso de Química
- **Universidad Tecnológica Gral. Mariano Escobedo** (agosto 2013 – diciembre 2013) - **Puesto:** Profesor de Asignatura
- **Departamento de Ecomateriales y Energía, I.I.C., Facultad de Ingeniería Civil, U.A.N.L.** (diciembre 2011 – diciembre 2012) - **Puesto:** Responsable de laboratorio
- **Laboratorio de Servicios Profesionales, Facultad de Ciencias Químicas, U.A.N.L.** (enero 2011 – diciembre 2011) - **Puesto:** Analista Químico
- **Recubrimientos Metálicos Sultana S.A. de C.V.** (enero 2011 – julio 2011) - **Puesto:** Coordinador del Sistema de Gestión de la Calidad