

EFFECTO DEL H_3PO_4 EN LA PREPARACIÓN DE FIBRAS DE CARBONO A PARTIR DE LIGNINA. MEJORAS EN EL PROCESO DE ESTABILIZACIÓN Y PROPIEDADES FINALES

F.J. García-Mateos, R. Berenguer, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero

*Universidad de Málaga, Andalucía Tech, Departamento de Ingeniería Química.
Facultad de Ciencias. Campus de Teatinos s/n, 29071 Málaga*

garciamateos@uma.es

Palabras clave: Lignina, H_3PO_4 , electrohilado, fibras de carbón activo.

Introducción

La utilización más amplia y generalizada de las fibras de carbono dependerá fundamentalmente de los costes de producción y de que se encuentren procedimientos de preparación más rápidos y sencillos. En este sentido, el uso de lignina, como precursor carbonoso abundante, renovable y de bajo coste, así como el uso de una técnica sencilla y versátil, como el electrohilado, suponen una aproximación ventajosa [1]. Sin embargo, la preparación de fibras de carbono a partir de lignina requiere aun de procesos de estabilización muy lentos y, al mismo tiempo, los materiales obtenidos no presentan directamente propiedades como para ser competitivas en sus posibles aplicaciones. La activación y/o funcionalización de las fibras permitiría ampliar enormemente sus posibilidades de valorización, pero el uso de tratamientos adicionales aumentarían los costes y la complejidad del proceso de producción, además de comprometer la estructura fibrilar.

El presente trabajo propone un nuevo método de preparación de fibras de carbono mediante electrohilado [2] de mezclas de lignina/ H_3PO_4 , en el que se obtienen resultados que aceleran el proceso de preparación de estos materiales así como sus propiedades físico-químicas en una sola etapa de preparación. Será objeto de estudio la temperatura, tiempo y velocidad de calentamiento en la etapa de estabilización así como la atmósfera (inerte u oxidante) de estabilización y carbonización.

Experimental

Las fibras de lignina se han preparado mediante el electrohilado de mezclas de lignina Alcell® sin o con presencia de H_3PO_4 en relación másica 0.3 (ácido/lignina) en una configuración coaxial [3]. Las fibras de lignina sin presencia de fósforo se han estabilizado a una velocidad de calentamiento de $0.08\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a $200\text{ }^\circ\text{C}$ durante 48 horas para evitar la fusión de las mismas, mientras que las fibras con presencia de fósforo se han estabilizado a distintas velocidades de calentamiento (1 , 2 y $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) a $150\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora. Finalmente los distintos materiales estabilizados se han carbonizado a $900\text{ }^\circ\text{C}$ bajo una atmósfera inerte y con una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. La caracterización de las muestras obtenidas se ha llevado a cabo mediante adsorción-desorción de N_2 y CO_2 , espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), desorción térmica programada de CO y CO_2 , análisis termogravimétrico en atmósfera oxidante y microscopia electrónica de barrido (SEM) y transmisión (TEM).

Resultados y Discusión

Los resultados obtenidos de este trabajo muestran como la presencia de fósforo en las fibras de lignina mejora el proceso de estabilización y sus propiedades finales. Gracias

al fósforo, es posible reducir el tiempo de estabilización entre 20-60 veces evitando la fusión parcial y/o total de las fibras, además se obtiene un mayor desarrollo de la estructura porosa debido al poder activante que posee el H_3PO_4 (Tabla 1). La presencia de fósforo en las fibras de lignina estabilizadas, permite realizar la carbonización a 900 °C con distintos porcentajes de oxígeno sin obtener la combustión total de las fibras y obteniendo materiales carbonosos con elevada superficie específica, estos materiales muestran alta resistencia a la oxidación, comenzando a oxidarse sobre los 530-550 °C lo que dota a estos materiales de propiedades muy atractivas para ser usados como catalizadores. La Figura 1 muestra las micrografías SEM de las fibras de carbón con fósforo (FCP) que han sido estabilizadas a distintas velocidades de calentamiento, obteniendo materiales fibrilares lineales sin presencia de fusión y con diámetros comprendidos entre 0.5 y 5 μm .

Tabla 1. Parámetros estructurales mediante adsorción-desorción de N_2 y CO_2

Muestra	Isoterma de N_2				Isoterma de CO_2	
	A_{BET} (m^2/g)	A_t (m^2/g)	V_{tot} (cm^3/g)	V_t (cm^3/g)	A_{DR} (m^2/g)	V_{DR} (cm^3/g)
FC	734	8	0.337	0.329	1002	0.401
FCP-1C	1302	33	0.597	0.563	1068	0.428
FCP-2C	1331	30	0.625	0.597	1048	0.420
FCP-3C	1275	22	0.616	0.574	969	0.389

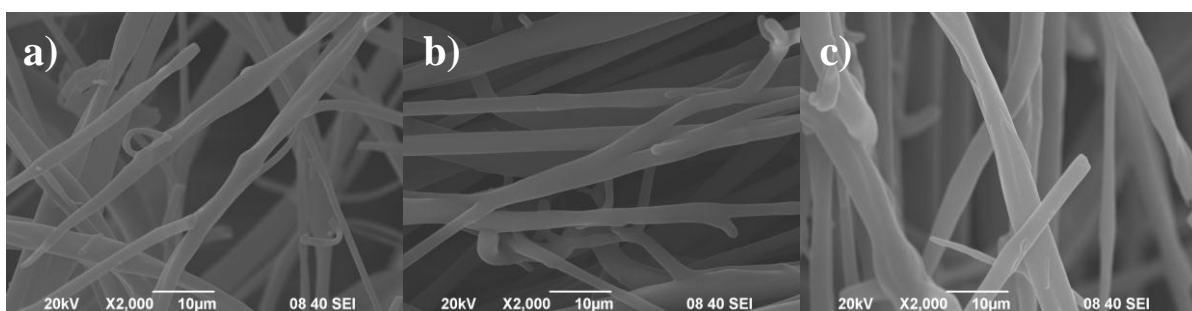


Figura 1. Micrografías SEM de FCP estabilizadas a distintas velocidades.

a) 1 °C/min; b) 2 °C/min, c) 3 °C/min)

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación a la Junta de Andalucía (Proyecto F09-FQM-5156), al MINECO (Proyecto CTQ-2012-36408) y al FEDER.

Referencias

- [1] Baker DA., Rials TG. Recent advances in low-cost carbon fiber manufacture from lignin. *J. Appl. Polym. Sci.* 2013; 130; 713-728.
- [2] Ruiz-Rosas R., Bedia J., Lallave M., Loscertales IG., Barrero A., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T. The production of submicron diameter carbon fibers by the electrospinning of lignin. *Carbon* 2010;48(3):696-705.
- [3] Lallave M., Bedia, J., Ruiz-Rosas R., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T., Otero JC., Marquez M., Barrero A., Loscertales IG. Filled and hollow carbon nanofibers by coaxial electrospinning of Alcell lignin without binder polymers. *Advanced Materials* 2007; 19(23): 4292-4296.