

Materiales de carbono a partir de lignina

Carbon materials from lignin

Tomás Cordero, José Rodríguez-Mirasol

Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Málaga -29010- Málaga

<http://www.grupoterma.uma.es>

Resumen

En las últimas décadas el estudio sobre el aprovechamiento de la lignina ha experimentado un gran aumento, en gran medida, debido al desarrollo de una industria paralela a la ya tradicional de producción de pasta para papel, como es el caso de la biorrefinería que usa como materia prima productos lignocelulósicos. En este contexto la producción de biofuels y productos químicos a partir de la fracción celulósica de la biomasa debería ir acompañada de un aprovechamiento integral de la lignina con la producción, así mismo, de biofuels, productos químicos y/o materiales de carbono [1].

La lignina es el segundo polímero natural en abundancia después de la celulosa y el primero si se considera como fuente renovable de productos aromáticos. Las ligninas son polímeros de cadenas ramificadas, formadas por monómeros

de p-hidroxifenilpropano, guayacilpropano y siringilpropano, cuyas proporciones varían según la especie. Estos monómeros se unen, principalmente, por enlaces tipo éter alquil-arilo. La Figura 1 presenta una posible estructura de la lignina.

La mayor parte de la lignina que se produce en el mundo es como co-producto en la industria de pasta para papel, siendo el proceso kraft el más ampliamente usado. En este proceso la lignina, de la biomasa lignocelulósica, se separa de la pasta de celulosa, durante el proceso de pulpeo, en disolución acuosa junto con los reactivos, lo que se conoce como lejías negras. El uso más común de la lignina es quemarla, una vez evaporadas las lejías negras, en las propias plantas de pasta para papel, para recuperar los reactivos químicos de las cenizas de combustión al tiempo que se aprovecha la energía generada en la propia planta.

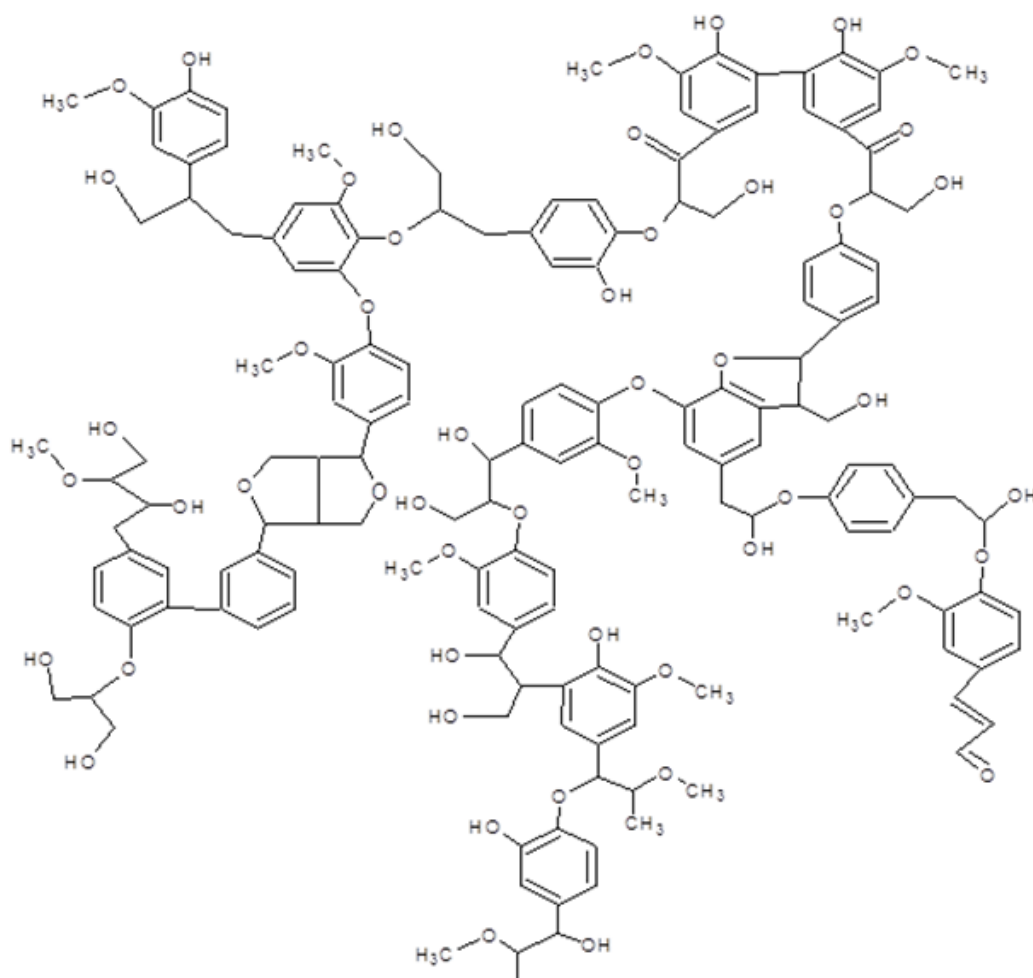


Figura 1. Posible estructura de la lignina.

Figure 1. Lignin proposed structure.

Si se quiere aumentar la producción de celulosa, considerando las posibilidades que ésta ofrece, como materia prima, en el contexto de una biorrefinería, deben buscarse al mismo tiempo nuevas alternativas de uso de la lignina, distintas a la combustión [1]. Entre estas posibles vías pueden encontrarse la despolimerización para obtener productos químicos por diferentes vías: bioquímicas, catalíticas, termoquímicas etc. La producción por estas rutas, de productos químicos renovables, bicomcombustibles y materiales de alto valor añadido puede ser esencial para el desarrollo integral del concepto de biorrefinería. En este sentido, nuestro grupo de investigación ha sido pionero en el estudio de distintas vías de aprovechamiento de la lignina, preparando diversos materiales de carbón a partir de diferentes tipos de lignina [2,3], la Figura 2 presenta un esquema de las posibles vías de aprovechamiento de la lignina y los materiales obtenidos. Así, desde hace tiempo se han venido preparando materiales como carbones activos obtenidos por activación física, por gasificación parcial con CO_2 o vapor de agua [4,5] o química con ZnCl_2 [6] o H_3PO_4 [7] con interesantes aplicaciones como adsorbente en fase gaseosa o líquida [7,8] o como soporte de catalizador [9,10]. En este sentido se han preparado catalizadores de Pd soportados sobre carbones activados con una alta resistencia a la oxidación que se han usado para la oxidación catalítica de compuestos aromáticos en fase gas [9], por otra parte se han preparado otros catalizadores de Pd soportados sobre carbones activados para la hidrogenación selectiva de dobles enlaces y para la reacción de Suzuki [10].

En el campo de la catálisis ácida han demostrado ser muy buenos catalizadores (ácidos) los carbones

activos preparados por activación química con H_3PO_4 [11], resultando ser muy activos en la deshidratación de alcoholes, siendo estables química y térmicamente incluso en presencia de agua [12,13], lo que puede hacerlos competitivos frente a otros catalizadores como las zeolitas. Además, estos catalizadores son selectivos a olefinas, obteniéndose etileno a partir de etanol [14], propileno a partir de 2-propanol [12] y 1- y 2-buteno a partir de 2-butanol [13] mientras que en el caso del metanol se produce la deshidratación intermolecular a dimetil éter. Por otra parte, hemos preparado diferentes catalizadores básicos a partir de lignina kraft, con distintas propiedades texturales y química superficial y se han estudiado en la deshidrogenación de alcoholes (2-propanol, etanol y metanol) [15]. En este sentido el 2-propanol, que ha sido tradicionalmente usado como molécula test para el estudio del comportamiento ácido-base de los catalizadores heterogéneos, se ha transformado selectivamente en acetona, mientras que etanol y metanol se transforman selectivamente a acetaldehído y formaldehído respectivamente.

Nuestro grupo de investigación como pionero en el estudio de la preparación de materiales de carbono a partir de lignina ha preparado por primera vez una serie de materiales de carbón, usando como materia prima diferentes tipos de lignina. Así se ha obtenido por primera vez, partiendo de lignina tipo kraft, carbones con alto grado de grafitización [16], efectivamente en este trabajo se obtuvieron materiales casi grafiticos a partir de un polímero biomásico como es la lignina, a priori no grafitizable. A la vista de los resultados de Difracción de Rayos X y de espectroscopía Raman se concluyó que era posible la grafitización de la lignina.

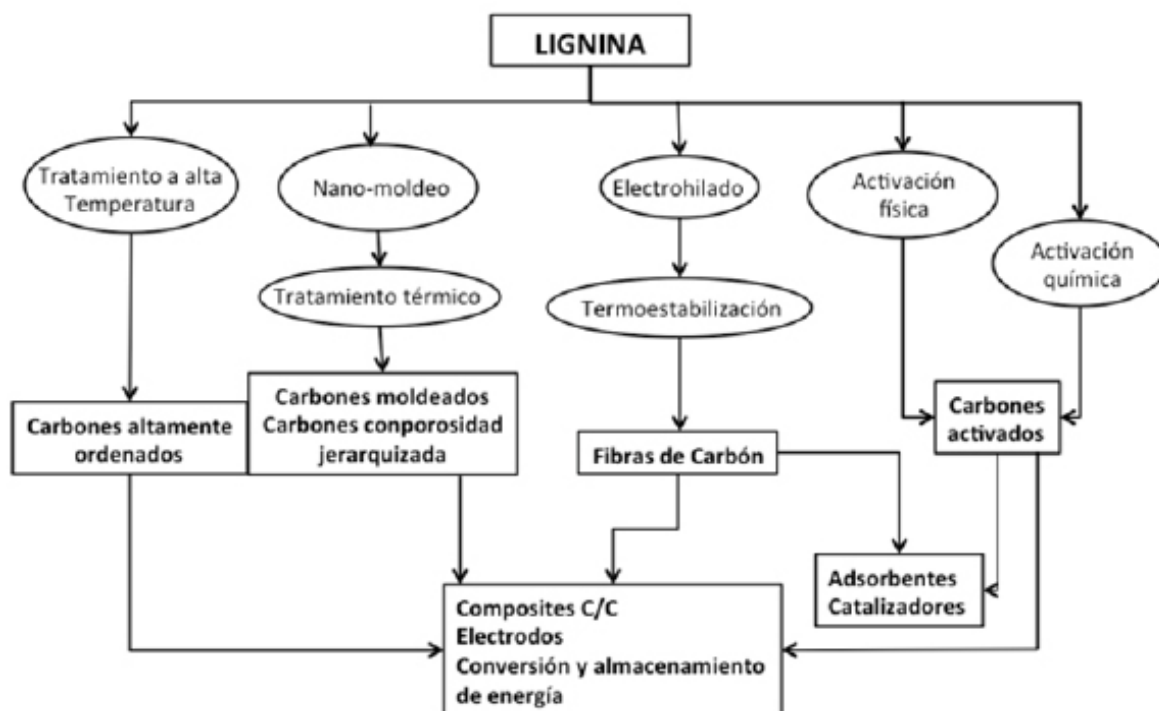


Figura 2. Esquema de posibles vías de transformación de la lignina en materiales de carbón.

Figure 2. Different routes to prepare carbon materials from lignin

Por otra parte y partiendo de lignina Alcell (que es una lignina tipo organosolv), también por primera vez se han preparado nanomateriales de carbón con porosidad jerarquizada por nanomoldeo sobre distintos tipos de zeolitas [17], estos materiales resultaron ser muy interesantes para aplicaciones electroquímicas [18]. También por primera vez y usando la técnica de electrospinning se han preparado fibras y tubos de lignina que tras la estabilización y carbonización produjeron fibras y tubos submicrométricos de carbón [19,20] también con interesantes aplicaciones como electrodo [21]. Estas fibras presentan la ventaja de que son buenas conductoras sin necesidad de promotor ni de agente aglomerante. Además el sistema de electrospinning permite introducir en un único paso todos los precursores de los distintos materiales por lo que se pueden obtener de una forma simple fibras o tubos de lignina con nanopartículas metálicas, como por ejemplo de Pt, y por los tratamientos posteriores pueden obtenerse fibras de carbón con nanopartículas de Pt, que han resultado tener una buena actividad electrocatalítica en la descomposición electroquímica de alcoholes [22].

Agradecimientos

Los autores quieren agradecer a las instituciones publicas (MINECO, Junta de Andalucía) o privadas la financiación recibida durante todo el tiempo que llevamos trabajando con este biopolímero. Así mismo queremos agradecer a todos los investigadores que han pasado por nuestro grupo contribuyendo al conocimiento de estos materiales.

Bibliografía

- [1] Production of Biofuels and Chemicals from Lignin Zhen Fang and Richard L. Smith, Jr. Editors. ISBN 978-981-10-1964-7; Springer (2016).
- [2] Rosas JM, Berenguer R, Valero-Romero MJ, Rodríguez-Mirasol J, Cordero T. Preparation of different carbon materials by thermochemical conversion of lignin. *Front Mater.* 2014;1:1–17.
- [3] Rodríguez JJ, Cordero T, and Rodríguez-Mirasol J, "Carbon Materials from Lignin and Their Applications" chapter 8 in: *Production of Biofuels and Chemicals from Lignin* Zhen Fang and Richard L. Smith, Jr. Editors. ISBN 978-981-10-1964-7; Springer (2016).
- [4] Rodríguez-Mirasol J, Cordero T, Rodríguez JJ. Preparation and characterization of activated carbons from eucalyptus kraft-lignin. *Carbon.* 1993;31:87–95.
- [5] Rodríguez-Mirasol J, Cordero T, Rodríguez JJ. Activated carbons from CO₂ partial gasification of eucalyptus kraft lignin. *Energy Fuel.* 1993;7:133–8.
- [6] Gonzalez-Serrano E, Cordero T, Rodríguez-Mirasol J, Rodríguez JJ. Development of porosity upon chemical activation of kraft lignin with ZnCl₂. *Ind Eng Chem Res.* 1997;36:4832–8.
- [7] Gonzalez-Serrano E, Cordero T, Rodríguez-Mirasol J, Cotoruelo LM, Rodríguez JJ. Removal of water pollutants with activated carbons prepared from H₃PO₄ activation of lignin from kraft black liquors. *Water Res.* 2004;38:3043–50.
- [8] Cotoruelo LM, Marques MD, Díaz FJ, Rodríguez-Mirasol J, Rodríguez JJ, Cordero T. Adsorbent ability of lignin-based activated carbons for the removal of p-nitrophenol from aqueous solutions. *Chem Eng J.* 2012;184:176–83.
- [9] Bedia J, Rosas JM, Rodríguez-Mirasol J, Cordero T. Pd supported on mesoporous activated carbons with high oxidation resistance as catalysts for toluene oxidation. *Appl Catal B Environ.* 2010;94:8–18.
- [10] Guillen E, Rico R, Lopez-Romero JM, Bedia J, Rosas JM, Rodríguez-Mirasol J, Cordero T. Pd-activated carbon catalysts for hydrogenation and Suzuki reactions. *Appl Catal A Gen.* 2009;368:113–20.
- [11] Bedia J, Rosas JM, Marquez J, Rodríguez-Mirasol J, Cordero T. Preparation and characterization of carbon based acid catalysts for the dehydration of 2-propanol. *Carbon.* 2009;47:286–94.
- [12] Bedia J, Ruiz-Rosas R, Rodríguez-Mirasol J, Cordero T. A kinetic study of 2-propanol dehydration on carbon acid catalysts. *Journal of Catalysis* 271(1), (2010), 33-42.
- [13] Bedia J, Ruiz-Rosas R, Rodríguez-Mirasol J, Cordero T. Kinetic study of the decomposition of 2-butanol on carbon-based acid catalyst. *AIChE Journal* 56 (2010) 1557-1568
- [14] Bedia J, Barrionuevo R, Rodríguez-Mirasol J, Cordero T. Ethanol dehydration to ethylene on acid carbon catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 103 (2011) 302–310
- [15] García-Mateos FJ., Moulefera I., Rosas JM., Benyoucef A., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T. Alcohol dehydrogenation on kraft Lignin-derived chars with surface basicity. *Catalysts* 7(10), (2017) 308
- [16] Rodríguez-Mirasol J, Cordero T, Rodríguez JJ. High temperature carbons from lignin. *Carbon.* 1996;34:43–52.
- [17] Valero-Romero MJ, Márquez-Franco EM, Bedia J, Rodríguez-Mirasol J, Cordero T. Hierarchical porous carbons by liquid phase impregnation of zeolite templates with lignin solution. *Microporous Mesoporous Mater.* 2014;196:68–78.
- [18] Ruiz-Rosas R, Valero-Romero MJ, Salinas-Torres D, Rodríguez-Mirasol J, Cordero T, Morallón E, Cazorla-Amorós D. Electrochemical performance of hierarchical porous carbon materials obtained from the infiltration of lignin into zeolite templates. *ChemSusChem.* 2014;7:1458–67.
- [19] Lallave M, Bedia J, Ruiz-Rosas R, Rodríguez-Mirasol J, Cordero T, Otero JC, Marquez A, Barrero A, Loscertales IG. Filled and hollow carbon nanofibers by coaxial electrospinning of Alcell lignin without binder polymers. *Adv Mater.* 2007;19:4292–6.
- [20] 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;48:696–705.
- [21] Berenguer R, Garcia-Mateos FJ, Ruiz-Rosas R, Cazorla-Amorós D, Morallón E, Rodríguez-Mirasol J, Cordero T. Biomass-derived binderless fibrous carbon electrodes for ultrafast energy storage. *Green Chem.* 18, (2016), 1506-1515
- [22] García-Mateos FJ, Cordero-Lanzac T, Berenguer R, Morallón E, Cazorla-Amorós D, Rodríguez-Mirasol J, Cordero T. Lignin-derived Pt supported carbon (submicron) fiber electrocatalysts for alcohol electro-oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental* 211 (2017) 18-30