

## Reseña Tesis

# Xerogeles de lignina-resorcinol-formaldehído: síntesis, activación, caracterización y aplicaciones

Chris Daniela Castro Gómez ([chrisd.castrog@upb.edu.co](mailto:chrisd.castrog@upb.edu.co))

**Presentada en 2017:** Doctorado en Ingeniería, Universidad Pontificia Bolivariana, Medellín (Colombia)

**Director:** Dr. Germán Camilo Quintana Marín, Grupo Pulpa y Papel, Escuela de Ingenierías, Universidad Pontificia Bolivariana (UPB), Circular 1ra N°70-01, Medellín - 050031 - Colombia

**Asesor:** Dra. Zulamita Zapata-Benabithé, Grupo de Energía y Termodinámica, Escuela de Ingenierías, Universidad Pontificia Bolivariana (UPB), Circular 1ra N°70-01, Medellín - 050031 - Colombia

### Objetivos y Novedad

La lignina es el segundo biopolímero más abundante después de la celulosa. Es conocido como un polifenol natural renovable, incluso más económico que los hidroxibencenos derivados del petróleo, y que puede emplearse como materia prima en la fabricación de neumáticos, colorantes, pesticidas, agentes de flotación y detergentes; también se ha estudiado su uso en la fabricación de resinas fenol-lignina-formaldehído y geles de lignina. En este trabajo, se utilizó lignina de bagazo de caña extraída del licor negro procedente del proceso de pulpeo alcalino de la empresa Propal (Cali, Colombia) para la obtención de geles y la posible introducción de grupos nitrogenados adicionando cloruro cianúrico posterior a la síntesis.

Asimismo, este trabajo buscó ampliar las aplicaciones de los xerogeles de carbono a partir de lignina, material cuyas propiedades texturales, química de superficie y forma final pueden adaptarse mediante el ajuste de las condiciones de síntesis, por lo que es posible, al menos en teoría, obtener materiales carbonosos nanoporosos bajo demanda. La lignina es un excelente precursor de carbón activado y bioadsorbentes gracias a su compleja estructura polimérica de alto peso molecular y a la presencia de diferentes grupos funcionales de alta densidad electrónica como los grupos carboxílicos, carbonilos, hidroxilos y cetonas, entre otros. La introducción de nuevos grupos funcionales a los geles de carbono tradicionales mejoraría su capacidad de adsorción en fase acuosa y gaseosa. Asimismo, el nitrógeno presente en las triazinas permitiría una mejora en sus propiedades electroquímicas y sus aplicaciones para celdas de combustible y almacenamiento de hidrógeno.

Los geles de carbono derivados de este trabajo fueron utilizados en la fabricación de electrodos para supercondensadores, evaluándose su capacidad de almacenamiento de energía. Adicionalmente, los materiales carbonosos sintetizados fueron evaluados en la adsorción de contaminantes gaseosos tales como el n-hexano y el amoníaco.

### Resultados

Los geles de carbono se obtienen a partir del tratamiento térmico de geles orgánicos sintetizados mediante la policondensación sol-gel de un hidroxibenceno con aldehídos, tienen la característica

de controlar sus propiedades químicas y texturales lo que permite su aplicación en diversos campos. Para obtener xerogeles orgánicos porosos sustituidos que no colapsen durante el secado y conserven su estructura original, el contenido de sólidos debe ser superior a 40%, la relación másica RL/C superior a 70 y deben contener un mínimo de 12% de lignina. Al evitar el colapso de los xerogeles, se pueden obtener materiales con densidades preestablecidas. El catalizador tiene una fuerte influencia en las propiedades físicas de los xerogeles: una alta proporción de catalizador (RL/C inferior a 100) mejora la disolución de lignina y su incorporación a la red porosa, pero aumenta el encogimiento y la densidad aparente de los xerogeles. Los modelos encontrados predicen las propiedades físicas con un coeficiente de correlación mayor al 94%.

La incorporación de nitrógeno en la estructura de los xerogeles orgánicos utilizando cloruro cianúrico se realizó antes del proceso de secado. En lugar de utilizar etanol para el secado, se empleó 1,4 dioxano, ya que el cloruro cianúrico reacciona con los grupos hidroxilo del agua o del etanol. Luego se adicionó una solución de cloruro cianúrico saturado en 1,4 dioxano (14,8% aprox.) y posteriormente se lavó. Con este procedimiento, se alcanzó valores de hasta el 7,3% de nitrógeno elemental. Durante este proceso, para xerogeles netamente mesoporosos, el bloqueo de los poros puede ser completo; en cambio, si el xerogel presenta una distribución de poros amplia, el bloqueo es parcial. La incorporación de nitrógeno fue promovida cuando se añadió la lignina, dado que ésta produjo xerogeles orgánicos con poros amplios mayores a 20 nm.

La activación con ácido fosfórico condujo al desarrollo de la microporosidad, obteniéndose  $S_{BETs}$  de hasta 1500 m<sup>2</sup>/g. En la mayoría de los casos, la adición de lignina aumentó el volumen de microporos y mesoporos, y por lo tanto el  $S_{BET}$ . En general, los xerogeles dopados activados presentaron una menor  $S_{BET}$  y un menor volumen de microporos, pero el volumen de mesoporos se incrementó. El nitrógeno incorporado con el cloruro cianúrico disminuyó con la activación y su cuantificación por XPS mostró una contribución mayor de grupos N-pirrólico (N5).

La caracterización electroquímica de los xerogeles activados se realizó por triplicado usando celdas de tres y dos electrodos. El ANOVA de la capacitancia gravimétrica no mostró diferencia estadística significativa entre los xerogeles. El valor más alto de

la  $C_{CP}$  a 0,125 A/g fue 331 F/g y 161 F/g en tres y dos electrodos, para el mayor contenido de lignina. Este desempeño se atribuyó a una interacción entre las características superficiales desarrolladas y los heteroátomos de oxígeno y fósforo.

La capacidad de adsorción de n-hexano de los xerogeles activados con ácido fosfórico alcanzó valores de 4 mmol/g en promedio. En condiciones dinámicas, la adsorción de n-hexano presentó una correlación directa con el  $S_{BET}$ , alcanzándose una capacidad de hasta 1,2 mmol/g. El aumento de la dosis de lignina debe estar ligado a la de catalizador para mejorar su disolución e incorporación en la red microporosa y así no afectar significativamente la superficie específica y por lo tanto, la máxima capacidad de adsorción de n-hexano de los xerogeles de carbón activado con ácido fosfórico.

La adsorción de amoníaco fue proporcional a los grupos ácidos presentes en la superficie del material carbonoso. En este trabajo se encontró que los xerogeles orgánicos preparados con la adición de lignina tienen capacidad de adsorción similares, hasta 0,73 mmol/g, respecto a sus homólogos activados químicamente, aunque tienen menor superficie específica, pero mínimo deben tener un  $S_{BET}$  aproximado de 300 m<sup>2</sup>/g para cumplir la relación directa con los grupos ácidos. La activación disminuyó la resistencia difusional y con la incorporación de lignina, los xerogeles activados mejoraron sus capacidades de adsorción de NH<sub>3</sub> por el aumento de los grupos oxigenados ácidos.

### Conclusiones

La incorporación de la lignina de bagazo de caña en la estructura de los xerogeles orgánicos mejora las propiedades texturales y la química superficial de los xerogeles activados químicamente con ácido fosfórico, esto influyó positivamente en la capacidad de almacenamiento de energía, la capacidad de adsorción de n-hexano y amoníaco. No se observó un impacto significativo del método de dopado empleado sobre la capacidad de almacenamiento.

### Publicaciones Relacionadas

[1] C.D. Castro, G.C. Quintana. Mixture design approach on the physical properties of lignin-resorcinol-formaldehyde xerogels, *International Journal of Polymer Science*, (2015), Article ID 272851, 11 p.

[2] Z. Zapata-Benabithé, G. Diossa, C.D. Castro, G. Quintana. Activated carbon bio-xerogels as electrodes for super capacitors applications, *Procedia Engineering*, 148 (2016), 18–24.