

SÍNTESIS DE REFORZANTES CARBONOSOS PARA MATERIALES COMPUESTOS A PARTIR DE FIBRAS VEGETALES COLOMBIANAS.

Synthesis of carbon reinforcement to composites from Colombian natural fibre.

RESUMEN

En este trabajo se exponen los resultados obtenidos en torno a la síntesis pirolítica de no tejidos de carbono usando como material precursor fibras naturales colombianas. Se presta especial atención a la influencia que tienen variables del procesos como la velocidad de calentamiento y la temperatura de sostenimiento sobre la calidad del reforzante carbonoso obtenido. Técnicas como FTIR, SEM, EDS/WDS, análisis elemental y próximo fueron empleadas. Los resultados obtenidos comprueban la formación de una preforma constituida mayoritariamente por carbono y en la cual se preserva la morfología de la fibra de partida.

PALABRAS CLAVES: Pirólisis, carbonización, no tejidos reforzantes, carbón, fibra natural.

ABSTRACT

In this work, carbon non-woven samples based on Colombian natural fiber bundles have been synthesized. The influence of pyrolysis parameter such as heating rate and final process temperature on the carbon perform quality have been evaluated. FTIR, SEM, EDS/WDS, elemental and proximate analysis have been carried out. According with the results obtained, a rich carbon preforms are obtained. In these preforms, the original morphology of fibre bundle is preserved.

KEYWORDS: Carbon, carbonization, not woven reinforcement, natural fibre, pyrolysis.

SANTIAGO BETANCOURT

Ingeniero Mecánico
Estudiante de Doctorado
Grupo de Investigación Sobre
Nuevos Materiales (GINUMA)
Universidad Pontificia Bolivariana
santiago.betancourt@upb.edu.co

JUAN MANUEL JARAMILLO.

Físico, Ph. D.
Docente investigador
Grupo de Electromagnetismo
Aplicado (GEMA)
Universidad EAFIT
jjaram44@eafit.edu.co

GUSTAVO VARGAS.

Ingeniero Mecánico, M. Sc.
Grupo de Investigación Sobre
Nuevos Materiales (GINUMA)
Universidad Pontificia Bolivariana
gusvarg@unizar.es

PIEDAD GAÑÁN.

Ingeniera Química, M. Sc, Ph. D.
Grupo de Investigación Sobre
Nuevos Materiales (GINUMA)
Universidad Pontificia Bolivariana
piedad.ganan@upb.edu.co

LUIS JAVIER CRUZ

Ingeniero Mecánico, Ph. D.
Grupo de Investigación Sobre
Nuevos Materiales (GINUMA)
Universidad Pontificia Bolivariana

1. INTRODUCCIÓN

En los estudios realizados por Mohan et al. [1] en torno a la pirólisis de fuentes vegetales, logran agrupar de manera general los rangos de temperaturas en los cuales ocurre la degradación de las sustancias macromoleculares de una fuente vegetal. Tales rangos son los que se exponen en la tabla 1. Además, como resultado de la pirólisis lenta de una fuente vegetal, es posible llegar a obtener una distribución porcentual que incluye: gases 35%, líquidos 30%, sólidos 35%; como lo afirma Czernick et al. [2].

Sustancia	Rango de temperaturas [°C]
Hemicelulosa	200 – 260
Celulosa	240 – 350
Lignina	280 – 500

Tabla 1. Temperaturas de degradación de los constituyentes de una fuente vegetal

En lo que se refiere a la evolución del proceso de degradación, Scheirs et al. [3], afirman que la pirólisis de la celulosa está gobernada mayoritariamente por la

formación de agua, la cual ocurre a varias temperaturas. También aparecen componentes secundarios como son CO_2 , ácido acético y ácido fórmico. Los mismos autores proponen un modelo químico para el fenómeno. Por otro lado los estudios realizados por Sharma et al. [4], se concentraron en el análisis de los subproductos de la carbonización de la lignina y encontraron que los productos gaseosos generados durante el proceso pirolítico son: CO , CO_2 , H_2O , metanol, formaldehído, acetaldehído, ácido acético e hidrocarburos de bajo peso molecular. Para la determinación de los subproductos usaron análisis termogravimétrico acoplado a espectrómetro de masas (TG – MS), con lo cual lograron identificar dichas sustancias. Estos autores obtuvieron luego de la pirólisis un porcentaje final de materia sólida superior al 40%.

Todos los carbones obtenidos mediante un proceso pirolítico presentan dos fases diferentes: una fase cristalina compuesta por cristales de grafito y una fase amorfa según los estudios mostrados por Cohen- Ofri et al. [5]. Desde esta perspectiva, se pueden obtener diferencias por efecto de las proporciones de cada fase en un determinado carbón, afectándose así las propiedades del material. Los estudios de difracción de rayos X combinados con los análisis mediante microscopía electrónica de transmisión, pueden aportar una noción de la proporción de las fases y su orden.

Una de las aplicaciones de los carbones obtenidos por pirolisis lenta esta en la síntesis de carbones activados. En esta línea se destacan las investigaciones realizadas en fibras naturales por Williams et al. [6] [7] e Inagaki et al. [8], quienes mediante la modificación de las variables de procesamiento y de las materias primas consiguen carbones con áreas superficiales interesantes para aplicaciones catalíticas, tratamiento de aguas residuales y en general materiales adsorbentes.

Sin embargo, el carbón en presentación de partículas finas como el negro de humo incrementa propiedades de materiales poliméricos como: resistencia mecánica, resistencia a la abrasión, conductividad térmica entre otras. Por ejemplo, las propiedades mecánicas de la resina epóxica aumentan cuando a ésta se le añade una carga reforzante como es el negro de humo. Respecto a otras fuentes carbonosas particuladas, la investigación de Gojny et al. [9], ha comprobado que la adición de cantidades pequeñas de nanotubos de carbono a una matriz epóxica permite un incremento aún mayor que las mostradas por el negro de humo en las mismas propiedades. En tanto que Blanco et al. [10], demostraron la viabilidad de la fabricación de materiales compuestos tipo carbono – carbono para aplicaciones como material de alta resistencia a la fricción en la industria aeronáutica, usando breas y carbones granulares.

Tanto el carbono como el grafito han ido adquiriendo también mayor interés para el desarrollo de compuestos

de matriz metálica para aplicaciones en la industria eléctrica y electrónica. En la industria de la microelectrónica y de tableros de circuitos impresos es cada día mayor la demanda por la alta densidad que desean en paquetes de chips y donde la necesidad está dada por materiales que mejoran el control térmico. Si la disipación del calor y la expansión térmica no son orientadas apropiadamente, la trayectoria de calor entre los materiales ensamblados en una tarjeta electrónica puede conducir a altos esfuerzos de corte interfaciales y a la falla prematura del componente. Existe una amplia variedad de composites con bajo coeficiente de expansión térmica y alta conductividad térmica disponibles, pero muchos de estos tienen altos costos de fabricación o propiedades anisotrópicas. Stolk et al. [11].

Dada la alta disponibilidad, las fibras naturales, que proceden de los desechos agroindustriales, éstas ofrecen una interesante alternativa como materia prima para el desarrollo de reforzantes carbonosos en forma de no tejidos o preformas, para la elaboración de materiales compuestos, a un costo competitivo comparado con muchos de los sintetizados hasta ahora.

En el presente trabajo se exponen los resultados obtenidos alrededor de la síntesis de fibras de carbono a partir de fibras vegetales, específicamente las fibras obtenidas de la vena central de la hoja de plátano del Urabá colombiano. El reforzante carbonoso fue sintetizado mediante un proceso pirolítico en el cual se varió: la velocidad de calentamiento y las temperaturas finales de procesamiento durante un tiempo determinado. Se realizaron estudios de caracterización destinados a establecer con claridad los compuestos obtenidos, mediante técnicas espectroscópicas y ensayos de análisis próximo de carbones, también se realizaron micrografías SEM para determinar las características morfológicas luego de la pirólisis.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Las fibras empleadas fueron extraídas mecánicamente de la vena central de la hoja del plátano y secadas al aire en la región del Urabá Colombiano, luego se cortaron en longitudes no superiores a 10 mm y se dispusieron en un molde en el cual se efectuó una compresión para obtener no tejidos. A partir de estos se elaboraron probetas para los posteriores procesos y análisis.

Las fibras, antes de ser procesadas se sometieron a:

- ▲ Análisis elemental en un equipo LECO CHN-600 acorde con la norma ASTM D3176.
- ▲ Espectroscopía infrarroja mediante transformada de Fourier FTIR. Para esto, se elaboraron pastillas de KBr (1 mg muestra por 200 mg de sal). El equipo usado fue un Nicolet 460 ESP, programado para

realizar 20 barridos en una resolución de 4000 cm⁻¹ a 500 cm⁻¹.

- Los estudios morfológicos se realizaron por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) en un equipo JEOL JSM 5910LV equipado con un detector EDS/WDS.

Por otro lado, las probetas se sometieron a un proceso de pirólisis en un horno tubular con atmósfera controlada. El gas inerte usado fue nitrógeno con un caudal inferior a 2 l/min. Para la realización de las pruebas se modificaron las variables y los niveles usados se resumen en la tabla 2. Todos los ensayos permanecieron durante 30 minutos una vez alcanzaron la temperatura final.

Variable	Niveles	Unidades
Velocidad de calentamiento	1, 2, 4, 8 y 15	°C/min
Temperatura final	600, 750 y 900	°C

Tabla 2. Condiciones de pirólisis.

Luego de la síntesis se realizó una evaluación del contenido de carbono fijo. Para obtener dicho valor fue necesario realizar las pruebas que resumen en la tabla 3:

Prueba	Norma	Convención
Contenido porcentual de cenizas	ASTM D3173	CZ
Contenido porcentual de humedad	ASTM D3174	HM
Contenido porcentual de materia volátil	ASTM D3175	MV

Tabla 3. Pruebas para determinación del contenido de carbono fijo

Para la determinación del porcentaje de carbono fijo (CF) contenido en las muestras se usó la ecuación (1):

$$CF(\%) = 100 - (CZ(\%) + HM(\%) + MV(\%)) \quad (1)$$

Finalmente, las muestras obtenidas también se sometieron a análisis de espectroscopia FTIR, microscopía SEM. Para determinar cualitativamente la composición de las cenizas se realizaron pruebas con EDS/WDS.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos del análisis elemental realizado a la materia prima se resumen la figura 1. Los valores de carbono, oxígeno e hidrógeno muestran similitud con los resultados reportados por Bilba et al. [12]:

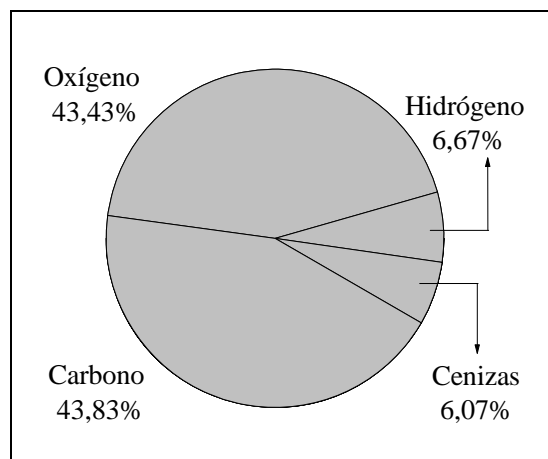


Figura 1. Composición elemental de las fibras.

Estos elementos están presentes en la planta formando las tres estructuras básicas de la mayoría de fuentes vegetales: hemicelulosa, celulosa, y lignina. Sin embargo, aparece una importante cantidad de elementos que según el espectro EDS (Fig. 2) son principalmente: cloro, calcio, sodio, potasio, fósforo, magnesio y silicio.

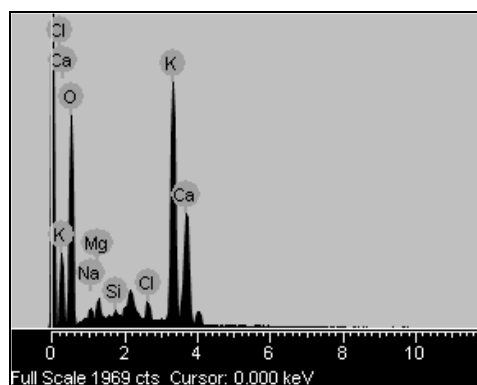


Figura 2. – Espectrograma de las cenizas mediante EDS/WDS

En lo que se refiere a la prueba de análisis próximo (ver figuras 3 y 4, y la tabla 4) los valores obtenidos no presentaron una variación representativa por efecto de la velocidad de calentamiento. En la figura 3 se presentan los valores de carbono fijo para las muestras pirolizadas a 4 °C/min. Se puede afirmar de manera general que bajo las condiciones de procesamiento analizadas, el material obtenido luego de la síntesis es mayoritariamente carbono. El contenido de carbono fijo incrementa conforme se utilice un mayor nivel de temperatura durante la síntesis. Sin embargo el hecho de que el contenido de CF en las muestras sometidas a 750 y 900 °C sean similares entre sí, pueden ser un indicador de que el material vegetal esté alcanzando la máxima degradación. Un comportamiento similar fue observado en las demás velocidades de calentamiento analizadas.

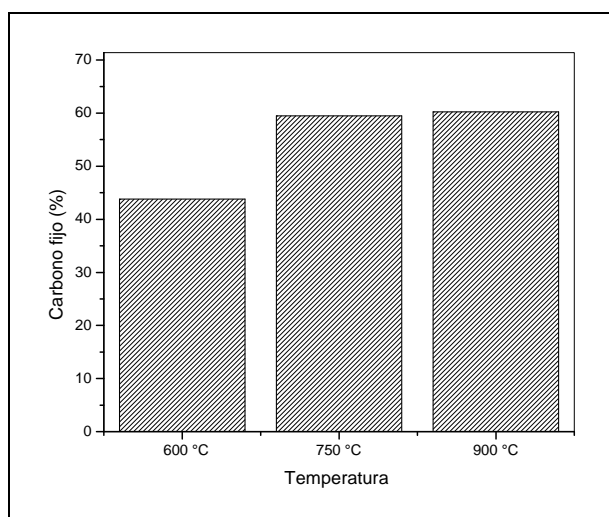


Figura 3. – Contenido de carbono fijo en las muestras pirolizadas a 4 °C/min.

Analizando los valores de material volátil obtenidos con la misma prueba (figura 4), se encontró que a 600 °C, los tejidos poseen un mayor contenido de material volátil. En cuanto a las otras temperaturas 750 y 900 °C se observa una reducción en el contenido de volátiles con respecto a la temperatura de 600 °C. Al mismo tiempo revela cierta estabilidad, entre ambos niveles, en la cantidad de estos compuestos.

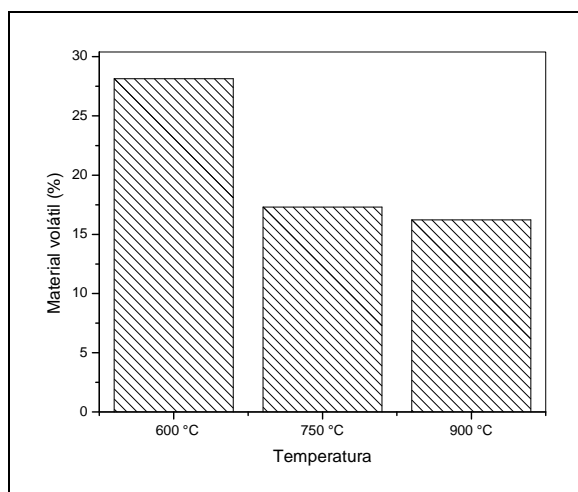


Figura 4. – Contenido de material volátil en las muestras pirolizadas a 4 °C/min.

La prueba de análisis próximo indicó que a las temperaturas de procesamiento evaluadas se logra una degradación parcial en la que todavía hay material susceptible de reaccionar, para lo cual se podría aumentar el tiempo de residencia durante la síntesis.

Los valores obtenidos para el porcentaje de cenizas, según las condiciones de pirólisis, se resumen en la tabla 4.

Temp.	Contenido de cenizas				
	Velocidad de calentamiento				
	1 °C	2 °C	4 °C	8 °C	15 °C
600 °C	18,79%	18,34%	21,70%	19,38%	17,36%
750 °C	22,12%	18,46%	19,15%	23,62%	18,35%
900 °C	19,78%	19,02%	19,48%	20,74%	18,37%

Tabla 4. Contenido porcentual de las cenizas según las condiciones de pirólisis.

La presencia de las cenizas es una consecuencia del proceso de extracción en el cual no se realizaron ninguna clase de tratamientos químicos ni lavados destinados a remover sustancias inorgánicas. Cabe resaltar que dichas sustancias son vitales para el adecuado crecimiento de la planta y tienen sus orígenes en los tejidos vegetales en crecimiento como son las hojas y los tallos según lo argumenta Dickinson [13]. La materia inorgánica presente podría ser una sustancia no deseada para el potencial uso del tejido como reforzante.

En los espectros obtenidos con FTIR (Fig.5) se pueden observar los cambios que experimentan las fibras vegetales por efecto de las temperaturas empleadas para la síntesis del carbono.

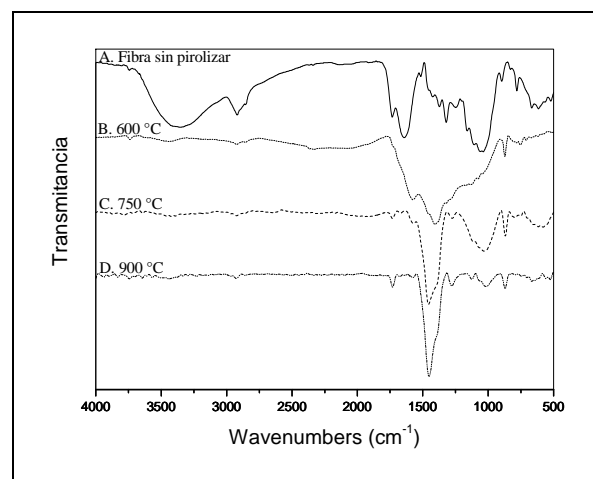
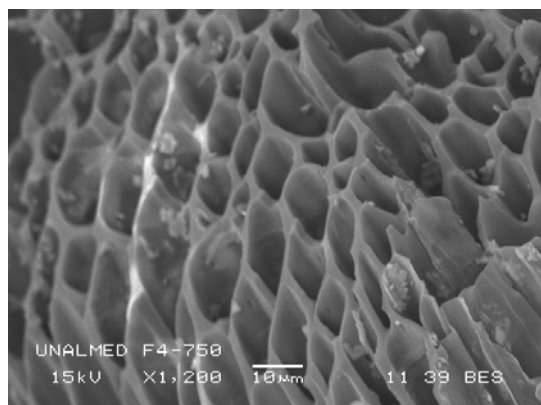


Figura 5. Espectros FTIR de fibra vegetal y muestras pirolizadas a 4 °C/min. a los diferentes niveles de temperatura.

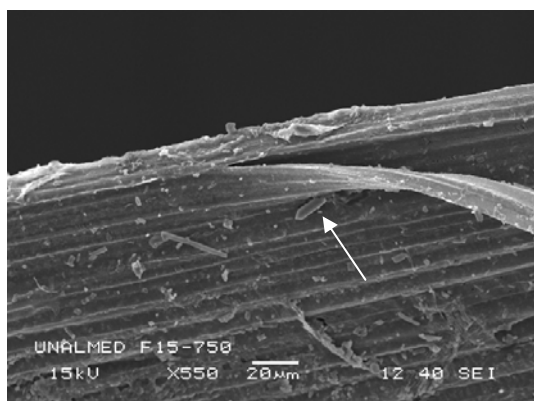
En la figura 5A se muestra un espectro propio de las fibras vegetales acorde con lo comentado por Zuluaga et al. [14]. En tanto que en la 5B, se hace evidente la desaparición de las bandas asociadas a los compuestos lignocelulósicos como son: O – H, C = O y C – H, confirmando el hecho de que las fibras están sufriendo un proceso de degradación – transformación, el cual es irreversible. Se observa que para las tres temperaturas estudiadas está presente un pico pronunciado a 1450 cm⁻¹

que puede asociarse a enlaces del tipo $C = C$ presentes en los esqueletos aromáticos. Sin embargo, las vibraciones comprendidas entre 1766 cm^{-1} y 890 cm^{-1} pueden estar asociadas a compuestos que aún son susceptibles a reaccionar. En las muestras procesadas a 750 y $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ figuras 5C y 5D desaparecen las vibraciones mostradas en aquellas que fueron procesadas a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, y se observan picos a 1735 cm^{-1} y a 870 cm^{-1} los cuales podrían estar asociados a compuestos como carbonato de potasio y carbonatos de calcio, picos que concuerdan con los estudios de determinación de minerales mediante FTIR realizados por Wang et al. [15].

Las micrografías obtenidas mediante SEM que se muestran en la figura 6., evidencian la preservación morfológica de las fibras luego de ser sometidas a la síntesis.



A.



B.

Figura 6. Micrografías SEM. A. morfología de la fibra pirolizada. B detalle de sustancias depositadas sobre la superficie.

En la Figura 6A, se muestra como la fibra preserva la morfología celular luego de ser pirolizada. Esta tendencia se mantuvo incluso al evaluar diferentes velocidades de calentamiento. Al contrario de lo que plantea Byrne et al. [16], en estudios similares aplicados a la madera donde

ellos sugieren no usar velocidades superiores a $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, en las fibras naturales empleadas en este trabajo y de acuerdo con los resultados obtenidos dicha sugerencia no parece tener cabida. De otro lado se hace clara la presencia de minerales en forma de cristales depositados sobre la superficie de las fibras, tal y como se muestra en la figura 6B, lo cual complementa los análisis previamente expuestos en torno a la carga inorgánica presente en la muestra.

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos comprueban la viabilidad de la síntesis de no tejidos de fibras de carbono que podrían ser usados como potenciales reforzantes dentro de materiales compuestos.

De acuerdo con el estudio realizado, a $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ se puede lograr un nivel alto en la conversión del material a carbono y el cual no es afectado por efecto de la velocidad de calentamiento.

Las velocidades de calentamiento evaluadas no ejercen influencia considerable sobre la morfología tanto del no tejido como de la fibra.

Es conveniente efectuar un estudio en torno al incremento en el tiempo de residencia durante el proceso de pirolisis para disminuir el contenido de material volátil presente en las muestras.

Con el fin de remover la carga mineral presente en las fibras, se hace necesario realizar procesos de lavado o de tratamientos químicos. Dichos procesos deberán ser previos a la pirolisis con el fin de no destruir la morfología del no tejido

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean manifestar su agradecimiento a: la fundación CORBANACOL (www.banacol.com), al profesor Juan Vélez y al personal del laboratorio de microscopía avanzada de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín, al ingeniero Álvaro Pineda y los laboratorios de la empresa ANDERCOL S.A. y al apoyo financiero de COLCIENCIAS

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] D. Mohan , C. U. Pittman, and P. Steele, "Pyrolysis of wood / biomass for Bio-oil: A critical Review," *Energy & fuels*, vol. 20, pp. 848 -889, 2006.
- [2] S. Czernik, D. K. Johnson and S. Black, "Stability of wood fast pyrolysis oil," *Biomass and Bioenergy*, vol. 7, pp. 187-192, 1994.
- [3] J. Scheirs, G. Camino and W. Tumiatti, "Overview of water evolution during the thermal degradation of cellulose," *European Polymer Journal*, vol. 37, pp. 933-942, 2001.
- [4] R. Sharma, J. B. Wooten, V. L. Baliga, X. Lin, G. Chan and M. Hajaligol, "Characterization of chars from pyrolysis of lignin," *Fuel*, vol. 83, pp. 1469-1482, 2004.
- [5] I. Cohen-Ofri, L. Weiner, E. Boaretto, G. Mintz and S. Weiner, "Modern and fossil charcoal: aspects of structure and diagenesis," *Journal of Archaeological Science*, vol. 33, pp. 428-439, 2006.
- [6] P. Williams and A. Reed, "Development of activated carbon pore structure via physical and chemical activation of biomass fibre waste," *Biomass and Bioenergy*, vol. 30, pp. 144-152, 2006.
- [7] P. Williams and A. Reed, "High grade activated carbon matting derived from the chemical activation and pyrolysis of natural fibre textile waste," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 71, pp. 971-986, 2004.
- [8] M. Inagaki, T. Nishikawa, K. Sakuratani ,T. Katakura, H. Konno and E. Morozumi, "Carbonization of kenaf to prepare highly-microporous carbons," *Carbon*, vol. 42, pp. 890-893, 2004.
- [9] F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, U. Köpke, B. Fiedler and K. Schulte, "Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content," *Composites Science and Technology*, vol. 64, pp. 2363-2371, 2004.
- [10] C. Blanco, R. Santamaría, J. Bermejo and R. Menéndez, "Pitch-based carbon composites with granular reinforcements for frictional applications," *Carbon*, vol. 38, pp. 1043 - 1051, 2000.
- [11] J. Stolk and A. Manthiram, "Chemical Synthesis and characterization of low thermal expansion-high conductivity Cu-Mo and Ag-Mo Composites," *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, vol. 31, pp. 2396-2398, 2000.
- [12] K. Bilba, M. A. Arsene and A. Ouensanga, "Study of banana and coconut fibers: Botanical composition, thermal degradation and textural observations," *Bioresource Technology*, vol. 98, pp. 58-68, 2007.
- [13] W. Dickinson, *Integrative Plant Anatomy*. San Diego: Academic Press, 2000, pp. 40 – 42.
- [14] R. Zuluaga, J. L. Putaux, A. Restrepo, I. Mondragón, P. Gañán, "Cellulose microfibrills from banana farming residues : isolation and characterization," *Cellulose*, 2007; DOI 10.1007/s10570-007-9118-z.
- [15] C. Wang, J. Zhao, X. Zhao, H. Bala and Z. Wang, "Synthesis of nanosized calcium carbonate (aragonite) via a polyacrylamide inducing process," *Powder Technological*, vol. 163, pp. 134 – 138, 2006.
- [16] C. Byrne and D. Nagle, "Carbonization of wood for advanced materials applications," *Carbon*, vol. 35, pp: 259 – 266, 1997.