

Despolimerización electroquímica de lignina con catalizadores metálicos sobre fibras de carbono preparadas por electrohilado de lignina

M. García-Rollán, M. Toscano-de los Riscos, R. Ruiz-Rosas*, J.M. Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero

Universidad de Málaga, Andalucía Tech., Departamento de Ingeniería Química, Campus de Teatinos s/n, 29010 Málaga, Spain.

ramiro@uma.es

Palabras clave: lignina, electrocatalizadores, fibras de carbono, electrooxidación.

Introducción

Debido a su constante crecimiento y al incremento de los precios de los productos derivados de fuentes fósiles, la valorización de lignina mediante la producción de compuestos de interés se ha convertido en un proceso medioambiental y económicamente atractivo. En este trabajo se propone el doble uso de lignina, como materia prima para i) la obtención de vainillina mediante su electrooxidación, y ii) la producción de electrocatalizadores usados en este proceso, los cuales consisten en fibras de carbono con Ni, Co, Pd, NiCo y NiPd, obtenidas mediante su electrohilado en un único paso.

Experimental

Las fibras de lignina se prepararon por electrohilado de una disolución de lignina organosolv y PVP (con relación másica 9:1, Lignina: PVP) disuelta en ácido acético. Se le añadieron los acetatos de Ni, Co y/o Pd para producir las disoluciones precursoras de las fibras de lignina con los distintos metales, que se resumen en la Tabla 1. Las fibras fueron estabilizadas en aire hasta 200 °C con una velocidad de calentamiento de 0.08 °C/min, seguido de una carbonización a 900 °C para obtener las fibras finales de carbono. Se analizó la porosidad y química superficial de los electrocatalizadores y se estudió su comportamiento como electrodo en la electrooxidación de lignina Kraft en un sistema de reacción de filtro prensa. Los productos de reacción se analizaron en un GC-MS.

Resultados y discusión

Las fibras con un 10 % de Ni, con un tamaño de fase metálica cercano a los 20 nm, fueron las que, junto con las fibras bimetalicas de NiPd, presentaron un mejor desempeño en la electrooxidación de lignina en los experimentos de voltametría cíclica, previos a los experimentos de reacción en filtro prensa. Las muestras CFNi10 y CFNiPd fueron empleadas como ánodo en los experimentos de electrooxidación de lignina en atmosfera inerte, a 0.6 V vs SHE, mostrando un rendimiento hacia vainillina superior al de la reacción sin electrocatalizador, próximo al 0.7 % en peso (Figura 1). Por su parte, la fibra de Ni se probó en la electrooxidación de lignina a mayor potencial de trabajo y a 100 mA (Figura 2.A) e incrementando la intensidad hasta 400 mA (Figura 2.B), consiguiendo un importante aumento en el rendimiento hacia monómeros totales (hasta 1.4 %) y no encontrándose diferencias significativas en los rendimientos hacia vainillina a partir de los 100 mA. Al saturar el medio de reacción con O₂, (Figura 2.C), se consiguió un aumento del rendimiento hacia vainillina cercano al 1.2%, donde la reacción de reducción de oxígeno a peróxido producida en el cátodo y las especies reactivas de oxígeno formadas en el ánodo forzaron la escisión de la estructura tridimensional de la lignina, facilitando la electrooxidación de los fragmentos de lignina en el ánodo (CFNi10). La actividad del electrocatalizador CFNi10 se comparó con un electrodo comercial de espuma de Ni y con un contraelectrodo de papel Toray (Figura 2.C).

Tabla 1. Valores de composición másica medido por XRF y de tamaño de partícula de las fases metálicas medido en las imágenes TEM.

Muestras	XRF (wt. %)			Partículas (nm)
	Ni	Co	Pd	
FCNi	3.8	-	-	17.2
FCNi10	9.3	-	-	19.4
FCCo	-	3.9	-	4.8
FCPd	-	-	2.9	7.3
FCNiCo	1.1	4.3	-	6.0
FCNiPd	1.1	-	2.9	7.4

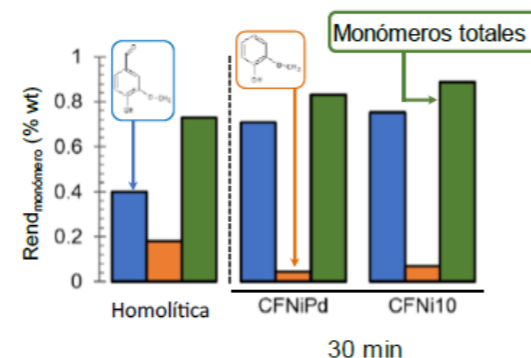


Figura 1. Rendimiento a vainillina, guaiacol y monómeros totales en la despolimerización electrooxidativa sin electrodo de trabajo y con CFNiPd y CFNi10 a 0.6 V vs SHE durante 30 min.

La fibra CFNi10 superó hasta en un 50 % el rendimiento hacia vainillina ofrecido por la configuración completamente comercial. Finalmente, se estudió la reusabilidad del electrocatalizador realizando un segundo ciclo de reacción, refrescando la disolución de lignina, observándose que el catalizador no pierde actividad.

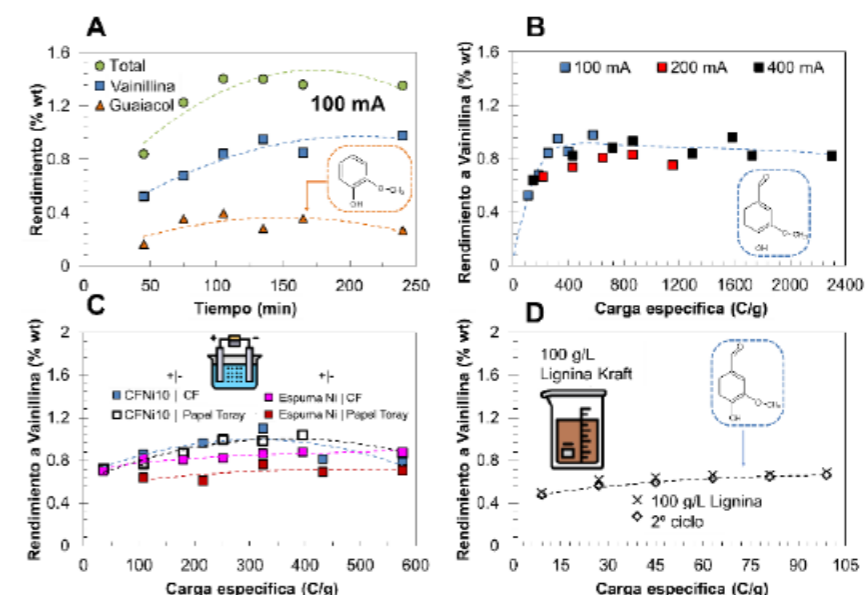


Figura 2. Rendimiento hacia vainillina, guaiacol y monómeros en la electrooxidación de una disolución de 25 g/L de lignina en función del tiempo de reacción a 100 mA (A). Rendimiento hacia vainillina en función de la carga específica a 100, 200 y 400 mA (B), empleando distintas configuraciones para los electrodos y 100 mA (C) y reutilizando el electrocatalizador CFNi10 a 100 mA y con 100 g/L de lignina (D).

Conclusiones

Se han obtenido fibras de carbono a través del electrohilado de disoluciones de lignina/PVP y Ni, Co o Pd en un solo paso, que se han probado como electrodos, sin aditivos, en la despolimerización electrooxidativa de disoluciones de lignina Kraft. Las fibras de carbono con un 10% de Ni mostraron el mayor rendimiento hacia vainillina (Rend≈1.2%).

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Junta de Andalucía por el proyecto UMA18-FEDERJA-110, al MCINN y a los fondos NextGenerationEU/PRTR por los proyectos RTI2018-097555-B-I00 y TED2021-131324B-C21. Particularmente, MGR, le agradece a dicho ministerio la concesión de la beca FPU [FPU 18/01402].