

ESTABILIZACION DE FIBRAS DE BREA DE CARBON

Helda A. de López*, Mauricio Florián y William Garzón
Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, A.A. 14490 Santafé de Bogotá

Keywords: Carbon fiber, stabilization, pitch

RESUMEN

A partir de una brea de Paz del Río se prepararon cuatro breas con diferente contenido de aceites, asfaltenos, preasfaltenos e inertes. Se hilaron, estabilizaron y carbonizaron a 750 °C. Se evaluó comparativamente su comportamiento durante la estabilización de acuerdo a sus características químicas. Se encontró que la reactividad durante la estabilización aumenta con el contenido de inertes y disminuye con el contenido de aceites y asfaltenos.

ABSTRACT

Four different pitches were prepared from a colombian coal tar pitch. They showed different oil, asphaltene, preasphaltene and inert content. They were spun, stabilized and carbonized at 750 °C. They were comparatively evaluated in terms of their stabilization reactivity upon their chemical characteristics. It was found that the inert content increases stabilization reactivity while the oil and asphaltene content decreases it.

INTRODUCCION

Las fibras de carbón son materiales que presentan excelentes propiedades mecano-tecnológicas que las hacen muy útiles en el campo de la ingeniería y el diseño estructural.

La obtención de fibras de carbón, a partir de brea, comprende básicamente los siguientes pasos:

- Pretratamientos
- Hilado
- Estabilización
- Carbonización y gratificación

Como las breas de carbón son mezclas muy heterogéneas de constituyentes moleculares altamente complejos, los pretratamientos buscan adecuar la calidad de la brea de tal forma que se logre una composición más homogénea para que pueda ser hilada y estabilizada en los pasos posteriores (1).

En el proceso de estabilización se oxida la fibra de brea para impedir la adhesión y deformación de los filamentos durante la carbonización. Este paso es muy lento y determina por tanto la velocidad y eficiencia en la producción de las fibras (2).

Una vez estabilizadas las fibras se carbonizan, proceso durante el cual ocurren principalmente reacciones de polimerización a través de la pérdida de cadenas laterales e hidrógeno y rearrreglos moleculares (3).

En un trabajo previo se logró la obtención de fibras a partir de brea de carbón colombiano (4). Sin embargo, la reactividad observada durante la estabilización fue muy baja, por lo cual se modificó la composición de dicha brea con el objeto de estudiar la variación de reactividad durante la estabilización.

MATERIALES Y METODOS

Como material de partida se utiliza una brea de carbón procedente de Acerías Paz del Río (BPR). Esta brea se filtra a través de una malla de acero inoxidable de 500 μm a 130 °C en atmósfera de nitrógeno. A continuación se trata térmicamente a 330 °C en atmósfera de nitrógeno con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min y con tiempos de residencia de 4 y 8 horas para obtener las breas BW y BM respectivamente.

Las muestras anteriores se modifican variando el contenido de la fracción soluble en hexano (SH) en la BW y la fracción insoluble en quinoleína (IQ) en la (BM). Las características de dichas breas se muestran en la tabla 1. Los solubles en hexano (SH) se extraen de la brea BW de acuerdo con la norma ASTM D-2379 (5), se evapora el hexano, y se mezclan con la brea BW para obtener la brea BW+SH. Los insolubles en quinoleína IQ se extraen de la brea BM de acuerdo con la norma ASTM D-2318 (6), se mezclan con la brea BM para obtener la brea BM + IQ.

Las breas se hilan utilizando un equipo hilador tal como el esquematizado en (7). Las condiciones de hilado se muestran en la tabla 2.

Tabla 1. Propiedades de las breas

BREA	p.a °C	Accites ST-SH %	Asfalt. ST-IH %	Preasfalt. IT-SQ %	Inertes IT-IQ %
BW+SH	153	8.8	47.6	24.5	19.2
BW	163	5.9	49.4	25.4	19.8
BM	205	0.6	40.7	37.0	21.5
BM+IQ	226	0.5	36.2	33.0	30.3

p.a : punto de ablandamiento

SH : Soluble en Hexano

IT : insoluble en tolueno

IQ : insoluble en quinoleína

ST : soluble en tolueno

SQ : soluble en Quinoleína

IH : insoluble en hexano

Tabla 2. Condiciones de hilado.

BREA	Th °C	Vh m/min	Oservaciones
BW+SH	180	170	Homogéneo
BW	189	150	Homogéneo
BM	240	180	Continuo
BM+IQ	270	100	Discontinuo

Th : temperatura de hilado *Vh* : Velocidad de hilado

Las fibras de brea se estabilizan suspendiendo una muestra de ellas en un horno vertical (SYBRON-THERMOLYNE) con un flujo ascendente de aire de 150 ml/min. Se estudian las condiciones de temperatura, velocidad de calentamiento y tiempo que permitan la estabilización de las fibras de brea. La completa estabilización de las fibras se determina observando la infusibilidad de las mismas cuando se someten a la acción de una llama suave directa.

Posteriormente se realizan análisis termogravimétricos a las muestras sin estabilizar, en un equipo Perkin Elmer TGA 7, utilizando para ello los mismos programas de calentamiento encontrados anteriormente. También se registran los espectros IR-FT (pastilla de KBr) y se realiza el análisis elemental a las fibras antes y después de la estabilización.

Para obtener las fibras de carbón, las fibras estabilizadas se carbonizan en atmósfera de nitrógeno a 750 °C, en un tubo de cuarzo calentado en un horno horizontal (STANTON-REDCROFT). La velocidad de calentamiento hasta la temperatura final es de 10 °C/min y el tiempo de residencia una hora.

RESULTADOS Y DISCUSION

Como se muestra en la tabla 2 las breas necesitan una temperatura 30 - 40 °C superior a su correspondiente punto de ablandamiento para poder ser hiladas, ya que la brea debe estar suficientemente fluida para ser extruida a través del orificio de la boquilla del hilador.

La velocidad de hilado de las breas varía entre 100 - 180 m/min. La menor velocidad de hilado mostrada por la brea BM+IQ se asocia con la presencia mayoritaria de inertes que son especies viscosas y menos fluidas que los aceites, asfaltenos y preasfaltenos. La presencia de dichos inertes ocasiona la repetida interrupción del hilado y la heterogeneidad de la fibra resultante.

En el caso de las otras tres breas el hilado continuo y uniforme es favorecido por el menor contenido de inertes y la presencia de aceites.

Después de ensayar varias posibilidades de estabilización de las fibras variando temperatura y tiempo, se escogieron los programas que permitieron infusibilizar las fibras en menor tiempo, lo cual normalmente ocurre a mayor temperatura.

En la figura 1 se muestran los diagramas seleccionados de **tiempo Vs temperatura**. En ellos es posible observar que las temperaturas de estabilización son 310 °C BM; 320 °C BM+IQ; 330 °C BW; Y 340 °C -BW+SH. Aunque no existe gran variación en las temperaturas de estabilización se observa que las fibras de brea que presentan menor punto de ablandamiento necesitan mayor temperatura para su estabilización.

El tiempo necesario para la estabilización varía considerablemente para las distintas breas siendo más prolongado para aquellas que tienen menor temperatura de ablandamiento e hilado.

De acuerdo con estos resultados las fibras de brea estudiadas se pueden dividir en dos grupos: las que necesitan un tiempo de 30-40 horas para su estabilización (BW y BW+SH) y aquellas que se estabilizan en menos de 20 horas (BM y BM+IQ) lo cual muestra la diferencia de reactividad durante la estabilización.

Las breas BW y BW+SH que presentan menor reactividad, tienen un alto contenido de aceites y asfaltenos, 55.3% en BW y 56.4% en BW+SH mientras que las más reactivas, BM y BM+IQ se caracterizan por contener una menor proporción de estas fracciones, 41.3% en BM y 36.7% en BM+IQ. Esta marcada diferencia en reactividad indica que se requiere más tiempo y temperatura para que sucedan todas las interacciones que permitan a las moléculas menos aromáticas y de menor peso molecular, presentes en los aceites y asfaltenos, alcanzar el grado de complejidad y entrecruzamiento molecular necesarios para que estas fibras no fundan durante el proceso de carbonización posterior.

En la tabla 3 se muestran los cambios en composición elemental experimentados por las fibras durante la estabilización. Es claro que la mayor variación en la relación H/C la presentan las breas BW y BW+SH que son las que poseen una mayor proporción de constituyentes de bajo peso molecular, lo cual es indicativo de que para alcanzar la infusibilidad, debe aumentar la complejidad y el grado de aromaticidad de las breas.

Por otro lado las breas BM y BM+IQ que inicialmente tiene una baja relación H/C no aumentan su grado de aromaticidad, ya de por sí alto, sino que más bien se infusibilizan por oxidación como se puede apreciar en el espectro IR-FT mostrado en la figura 3.

Los termogramas mostrados en la figura 2 confirman la mayor reactividad de las fibras BM y BM+IQ en donde se observa que dichas muestras presentan mayor ganancia de peso durante la estabilización.

Tabla 3. Cambios en la composición elemental durante la estabilización.

BREA	Sin Estabilizar			Estabilizadas		
	C (%)	H(%)	H/C	C (%)	H(%)	H/C
BW+SH	93.14	4.60	0.59	92.27	3.72	0.48
BW	93.19	4.28	0.55	80.99	3.22	0.48
BM	93.23	4.06	0.52	91.17	3.80	0.50
BM+IQ	91.10	3.02	0.40	87.79	2.82	0.38

En el caso de las fibras BM+IQ el máximo aumento de peso (6.7%) ocurre a los 320 °C y coincide con la temperatura experimental de estabilización, lo cual sugiere que en el proceso de estabilización de dichas fibras predominan reacciones de oxidación sin desorción posterior como lo muestra claramente la presencia de una fuerte banda de absorción en 3450 cm^{-1} debida a la tensión O-H para las fibras estabilizadas, figura 3.

Las fibras BM y BW muestran un comportamiento similar; inicialmente experimentan una ganancia continua de peso hasta llegar a un máximo de 4.5% a 210 °C y 3.1% a 290 °C respectivamente. Por encima de esta temperatura se observa una pequeña pérdida de peso. Aunque las temperaturas de máxima absorción de oxígeno son 210 y 290 °C las temperaturas encontradas experimentalmente para la estabilización total son 310 y 320 °C respectivamente. Este hecho sugiere que la entrada de oxígeno al interior de la fibra, ya sea por difusión o reacción oxidativa, ocurre hasta 210 y 290 °C. Sin embargo, a estas temperaturas los filamentos no son todavía infusibles y se requieren otras reacciones que son más favorecidas por el aumento de temperatura que por la ganancia de oxígeno.

En las fibras BW+SH se observa una pequeña ganancia de peso de 1.5% hasta 130 °C y a partir de esa temperatura la pérdida de peso es el comportamiento predominante hasta 220 °C con un posterior incremento hasta alcanzar la temperatura de estabilización. La pérdida de peso observada se atribuye a la volatilización de especies de bajo peso molecular que esta brea posee debido a la alta proporción de aceites.

La intensidad decreciente de la banda en 3450 cm^{-1} atribuida a la tensión O-H en las fibras estabilizadas se encuentra en el siguiente orden: BM+IQ, BM, BW y BW+SH; la cual muestra una buena correlación con la ganancia de peso encontrada en los análisis termogravimétricos, indicando que la importancia relativa de las reacciones de oxidación durante la estabilización depende de la naturaleza de los constituyentes iniciales de la brea.

Una fibra con gran proporción de especies aromáticas de alto peso molecular se estabiliza más rápido y en este proceso la oxidación es el fenómeno más destacado. Las fibras con mayor contenido de aceites y asfaltenos, especies menos aromáticas y de menor peso molecular hacen que se requiera mayor tiempo para la estabilización y su ganancia en peso es menor, posiblemente porque deben ocurrir reacciones de polimerización que permitan obtener especies de mayor peso molecular que pueden ser oxidadas posteriormente.

CONCLUSIONES

Las fracciones de menor peso molecular, aceites y asfaltenos, favorecen el hilado pero disminuyen la reactividad durante la estabilización.

Un mayor contenido de inertes en la fibra de brea permite su estabilización en un menor tiempo y conlleva un mayor grado de oxidación durante el proceso de infusibilización.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Departamento de Química de la Universidad Nacional de Colombia, al Grupo de Carbones y a la División de Energéticos de Ingeominas.

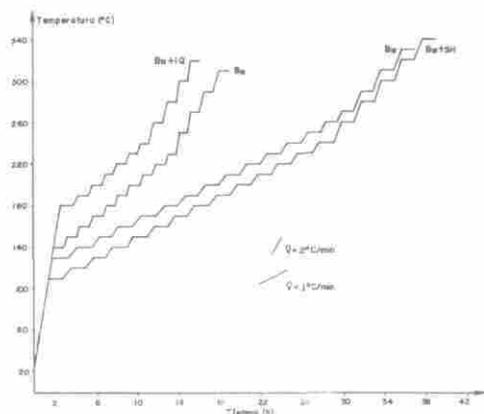


Fig. 1. Programa de estabilización de las fibras Ba 10.

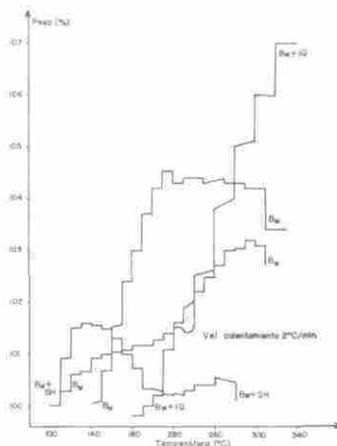


Fig. 2. Termogramas de las fibras de brea.

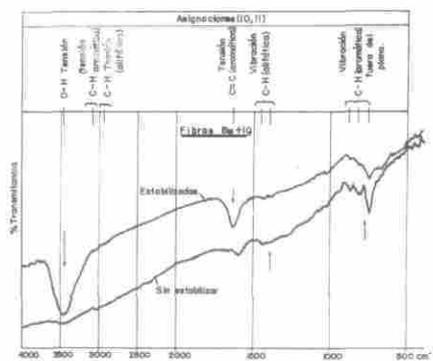


Fig. 3. Espectro IR-FT de las fibras Ba 10.

BIBLIOGRAFIA

1. Oya, A. "Pitch-based Carbon Fibers" Fac. Engineering Gunma University, Kiryu, Japan. 1989
2. Barr, J.; Lewis, I. *Carbon*. 1978, **16**, 443.
3. Lewis, I. *Fuel*. 1987, **66**, 1527.
4. Bemudez, R., "Estudios de las variables que intervienen en la obtención de fibra Isotrópica estabilizada a partir de brea de carbón colombiana modificada" Tesis Ms.Sc, Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, (En redacción)
5. A.S.T.M., n-heptane insolubles, D 3279-83
6. A.S.T.M., Quinoline insoluble content of tar and pitch, D 2318-81
7. Arana, H., *Rev.Col.Quím.* 1990, **19**, 115.