



Depósito Legal ppi 201502ZU4668

Vol. 23, N° 2
Abril-Junio 2015

CIENTIA



**An International Refereed Scientific Journal of
the Facultad Experimental de Ciencias
at the Universidad del Zulia
Maracaibo - Venezuela**

Esta publicación científica en formato digital
es continuidad de la revista impresa
Depósito Legal: pp 199302ZU47
ISSN:1315-2076

CIENCIA 23 (2), 81-88, 2015
Maracaibo, Venezuela

Síntesis y caracterización de esferas de carbono mediante carbonización hidrotérmica de biomasa

*Acevedo Sabrina^{*1}, Plaza Eric², Atencio Reinaldo², Arévalo-Fester José¹, Ramos Miguel¹, Rodríguez Alejandro¹, Le Parc Rozenn³*

¹Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas (INZIT) Maracaibo, Venezuela

² Instituto venezolano de Investigaciones Científicas, Altos de pipe, Venezuela. ³ Universidad de Montpellier 2, Laboratoire Charles Coulomb, Montpellier, Francia

Recibido: 13-10-14 Aceptado: 15-05-15

Resumen

Se realizó la síntesis de nano y micro esferas de carbono a partir de glucosa, sacarosa, almidón comercial, almidón de desechos de plátano y almidón de mango, empujando la técnica de carbonización hidrotérmica bajo presión autógena a 200 °C por 6 h de reacción. Los resultados morfológicos obtenidos por microscopía electrónica de barrido, mostraron la formación de esferas de carbono a partir de sacarosa, almidón comercial, almidón de desechos de plátano y almidón de mango, con distribución de tamaño de partícula de 2-5 μm . Con glucosa, se obtuvieron esferas, con una distribución de tamaño comprendido entre 0,6-0,3 μm . El estudio realizado por IR-TF determinó la presencia de grupos oxigenados en los materiales obtenidos. La difracción de rayos X, señaló un bajo grado de grafitización en estas estructuras. El análisis por espectrometría Raman indicó la presencia de estructuras con hibridación sp^2 , correspondiente a grupos aromáticos en los materiales. La formación de las esferas de carbono se debe a procesos de hidrólisis, deshidratación y la fragmentación de las moléculas del precursor, seguido de un proceso de nucleación y crecimiento para la formación de estructuras más estable.

Palabras clave: esferas, carbono, carbonización hidrotérmica, caracterización, biomasa.

Synthesis and characterization of carbon spheres obtained by hydrothermal carbonization of biomass

Abstract

Synthesis of carbon spheres from glucose, sucrose, commercial starch, banana starch and mango starch, were carried out, using hydrothermal carbonization technique, under autogenous pressure, at 200 °C for 6 h. Formation of carbon spheres from sucrose, commercial starch, banana starch and mango starch with a particle size distribution from 2-5 μm , was determined by mean of morphological studies using scanning electron

* Autor para la correspondencia: acevedo@inzit.gob.ve

microscopy technique. Glucose spheres, with particle size distribution from 0.6-0.3 μm were also obtained. The presence of oxygenated groups in the analyzed material was determined by FTIR. The X-ray powder diffraction, which indicated a low degree of graphitization in these structures. The presence of sp^2 hybridized structures, corresponding to aromatic groups was also determined by Raman spectroscopy. The growth mechanism of carbon spheres was due to hydrolysis, dehydration reactions of the precursor molecules, followed by nucleation process and growth, leading to the formation of more stable structures.

Key words: spheres, carbon, carbonization, hydrothermal, biomass.

Introducción

El átomo de carbono tiene la posibilidad de encontrar diferentes arreglos espaciales, debido a la hibridación intermedia sp^2 y la sp^3 . Este tipo de hibridación hace posible que los átomos de carbono puedan combinarse formando hexágonos y pentágonos en estructuras tridimensionales cerradas. Existen diferentes formas alotrópicas en las que se puede encontrar el átomo de carbono tales como, diamante, grafito y carbono amorfo (1). Desde hace más de dos décadas, en 1985 con el descubrimiento del fullereno(2), se han generado estudios de nuevas formas y estructuras que caracterizan al átomo de carbono, motivado a su gran versatilidad de propiedades, en las que se incluyen propiedades eléctricas (3), tales como: conductores y semiconductores, materiales para almacenamiento de energía (4), además la superficie de estos materiales se puede funcionalizar(5), para generar nuevas aplicaciones dirigidas a su uso como catalizadores, al transporte de medicamentos (6), entre otras. Entre las estructuras de carbono que se han logrado sintetizar se encuentran: fibras y tubos de carbono (7, 8), cebollas (9), esferas (10), esponjas (11), entre otras.

Las micro y nano esferas de carbono, son estructuras de carbono cuyas formas dependen del proceso de síntesis y nucleación (12, 13). Estas se han logrado sintetizar por diferentes técnicas entre las que se encuentran; deposición química en fase de vapor (DQV) (14, 15), arco de chispa (16), ablación con láser (17) y carbonización hidrotérmica (CHT) (18, 19), esta última en especial, presenta ventajas con respecto a las otras debido a que emplea el agua en el proceso de síntesis, siendo este un solvente amigable con el ambiente. Las esferas se generan en un sistema cuyas características de síntesis las compone un ambiente hidrotérmico, con agua en

temperaturas menores a 220 $^{\circ}\text{C}$ y presión autógena. En tales condiciones el agua actúa como catalizador y reactante (20). La búsqueda de nuevos precursores para la síntesis de nuevas estructuras de carbono ha sido de gran importancia científica durante los últimos años dada la amplia gama de aplicaciones de estos nuevos materiales, donde la biomasa por su bajo costo y por su presencia mayoritaria de moléculas de carbono son potenciales precursores para la producción de nano y micro esferas de carbono (10)[9]. Entre la biomasa más utilizadas se encuentran los biopolímeros y los carbohidratos (almidón, glucosa, fructosa, sacarosa, entre otras) (21) y la biomasa lignocelulósica (maderas, desechos agroindustriales, hojas) (22, 23). El propósito del trabajo es sintetizar y caracterizar esferas de carbono empleando diferentes tipos de biomasa mediante la técnica de carbonización hidrotérmica como método de síntesis.

Materiales y Métodos

Materiales

Para la síntesis de esferas de carbono se emplearon los siguientes reactivos: D-glucosa (Riedel-de Haën), almidón (Riedel-de Haën), Sacarosa (Merck), almidón de desechos de plátano y almidón de mango, obtenidos en el laboratorio.

Métodos

Síntesis de esferas de carbono mediante Carbonización Hidrotérmica (CHT)

Se pesó 1 g de biomasa y se le agregó 8 mL de agua desionizada. La mezcla se colocó en un reactor de acero inoxidable con envase de teflón de 22 mL de

capacidad y se cerró herméticamente. Seguidamente fue colocado en un horno a 200 °C por 6 h. Luego del tratamiento térmico, las muestras se filtraron y se lavaron con agua y etanol, hasta la obtención de líquidos filtrados claros. Los materiales carbonáceo obtenidos se secaron en una estufa por 5 h a 105 °C.

Caracterización Química y Estructural de Micro Esferas de Carbono

Para la caracterización de los materiales obtenidos se emplearon diferentes técnicas: Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), para ello se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca FEI Quanta 200, en modo alto vacío. La caracterización estructural y química de los materiales se realizó por medio de las técnicas de difracción de rayos X de polvo (DRX), en un difractómetro de polvo marca Bruker D8 en el rango de análisis desde 2° hasta 50° de 2θ y por Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier (IR-TF), empleando un espectrofotómetro de infrarrojo marca Perkin Elmer Spectrum GX, preparando pastilla de KBr; espectrometría Raman mediante un Espectrómetro Raman marca JobinYvon modelo TG4000 con un láser de 532 nm y análisis elemental con un equipo analizador elemental CHN marca Leco; el oxígeno se determinó por diferencia.

Resultados y Discusión

En la Figura 1 se muestran las estructuras obtenidas por carbonización hidrotérmica con las diferentes biomasa. En la parte a y b, se muestran las esferas obtenidas con D-glucosa y sacarosa, la parte c, d y e, muestran las esferas obtenidas a partir de almidón comercial, almidón de plátano y almidón de mango. El análisis de las micrografías muestra la influencia del precursor empleado en el tamaño de las esferas, observándose una distribución de tamaños aproximados entre 2-5 μm , cuando se emplean los diferentes tipos de almidón y sacarosa y distribución de tamaños entre 0,3-0,6 μm para las esferas obtenidas a partir de glucosa. La tendencia del diámetro de partícula fue la siguiente glucosa < sacarosa < almidón. Estas variaciones están relacionadas con el número de especies que se descomponen generados por las diferentes biomasa durante el tratamiento hidrotérmico y su tamaño

molecular debido a que son cadenas poliméricas más grandes, justificando las diferencias de los tamaños, lo cual es para el caso de almidón y sacarosa los cuales son polisacáridos y disacáridos, en relación a la glucosa que es un monosacárido (13).

Los productos de transformación química de los precursores fueron caracterizados por IR-TF, DRX polvo, análisis elemental y Raman.

En la Figura 2, se observan los espectros de IR-TF de las esferas de carbono, donde se obtuvo una banda intensa a 3400 cm^{-1} que corresponde a vibraciones de tensión de grupos hidroxilo O-H; A 2923 y 2870 cm^{-1} se observan dos bandas, las cuales corresponden a vibraciones de tensión de grupos C-H alifáticos; la banda a 3012 cm^{-1} corresponde a vibración de tensión C-H aromático; una banda que aparece a 1705 cm^{-1} puede ser atribuida a la vibración de tensión C=O (carbonilo, quinona, éster, o carboxilo); las banda a 1620 cm^{-1} y 1513 cm^{-1} corresponde a la vibración de tensión C=C; a 1450 y 1350 cm^{-1} aparecen dos bandas correspondientes a vibraciones de flexión CH_2 y CH_3 , mientras que a 1013 cm^{-1} se observa una banda de vibración de flexión de C-O (hidroxilo, ésteres, o éter) y finalmente las bandas de 875-750 cm^{-1} se asignan a vibraciones de flexión de grupos aromáticos (5).

En la Figura 3, se muestran los patrones de difracción de los productos carbonáceos. En los difractogramas de las esferas de carbono, para todos los casos, se observan patrones de difracción de la familia del plano hkl (002) con una señal 18-25° de 2θ correspondiente al plano de difracción de una estructura grafitica. La presencia de una banda ancha en el difractograma de los materiales, está asociada a un bajo grado de grafitización en estas estructuras (13). Los difractogramas de las esferas obtenidas a partir de los diferentes tipos de almidón, muestran una banda más pronunciada comparada con las observadas en los difractogramas de las esferas obtenidas a partir de glucosa y sacarosa, esto es atribuido a un mayor orden cristalino en las esferas de carbono.

Los espectros se analizaron en el rango de 1000-2000 cm^{-1} , el cual es el rango típico de los materiales estructurados de carbono. En la Figura 4, se muestran los espectros Raman, observándose para

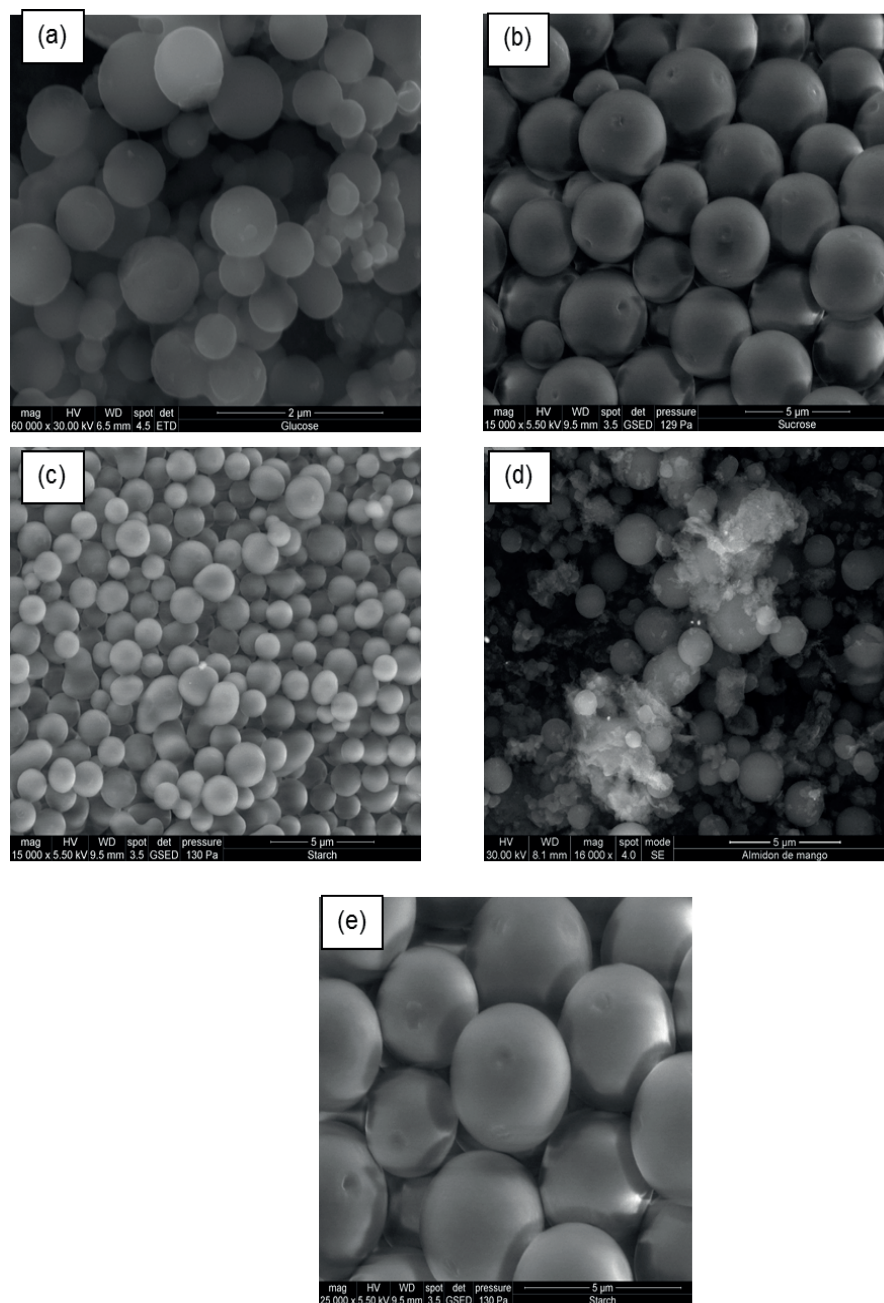


Figura 1. Micrografías (a) D-glucosa (b) Sacarosa, (c) almidón comercial (d) almidón de plátano, (e) almidón de mango.

todos los casos dos bandas una a 1360 y 1587 cm^{-1} . La banda a 1587 cm^{-1} , conocida como la banda G, se debe a la vibración de materiales gráficos de átomo

de carbono con hibridación sp^2 , que corresponden a moléculas aromáticas y olefinicas. (24, 25), la banda a 1360 cm^{-1} , conocida como banda D, se asigna a

vibraciones de anillos de benceno y determina la estructura amorfa de los planos grafíticos en los materiales carbonáceos(12). Los resultados indican la presencia de aglomerados de moléculas aromáticas en las esferas de carbono, lo que concuerda con la aromatización de los materiales observados por

espectroscopia de infrarrojo. Estudiando el índice I_D/I_G (12, 26), se pudo determinar la presencia de carbono amorfo y defectos en las esferas de carbono. Para las esferas de carbono obtenidas usando precursor de almidón se obtuvo un índice I_D/I_G de 0,78; para las de sacarosa 0,83 y para las esferas

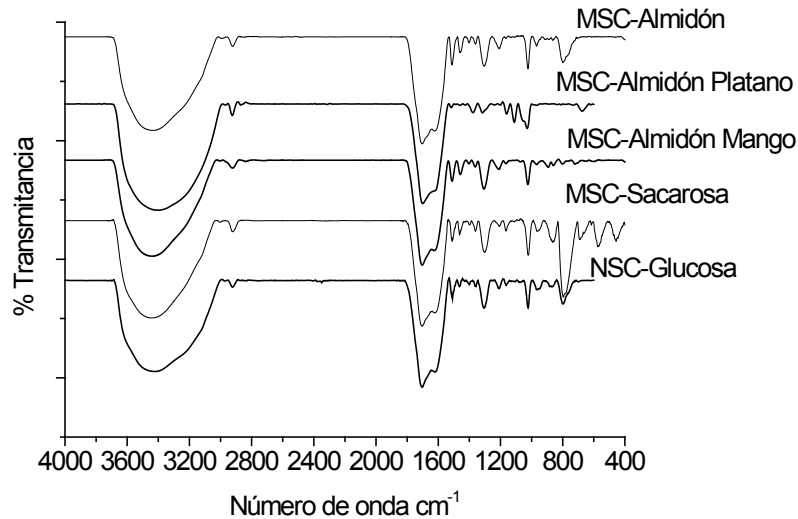


Figura 2. Espectro infrarrojo de esferas de carbono.

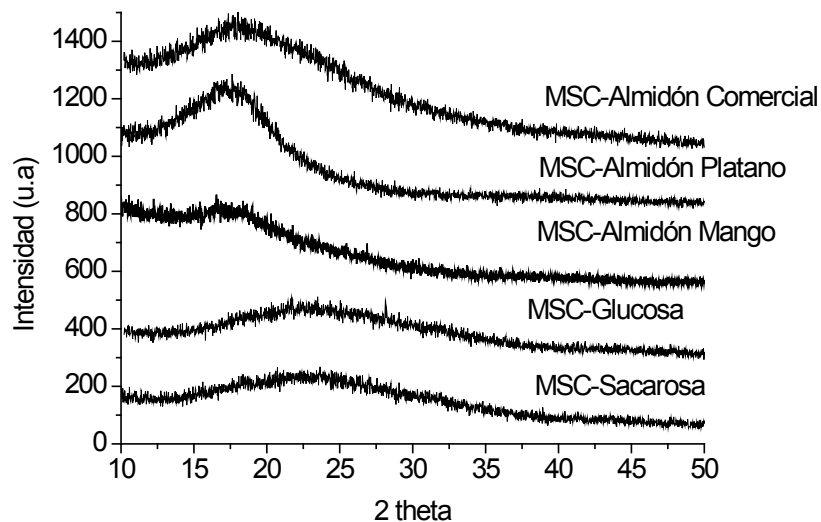


Figura 3. Difractogramas de rayos X de esferas de carbono.

de glucosa de 0,81. Estos resultados indican un bajo grado de cristalinidad en concordancia con los resultados obtenidos por DRX-polvo.

Al comparar los resultados del análisis elemental de los precursores y de las esferas obtenidas (Tabla 1) se observó un aumento en las proporciones de C, después del proceso de CHT el porcentaje de

carbono de los precursores aumentó de 45-35% hasta 70-68%, por otra parte se observó una disminución del porcentaje de oxígeno y de hidrógeno, estas variaciones se atribuyen a una posible condensación estructural y al reordenamiento de la composición química del precursor durante el proceso de reacción (19).

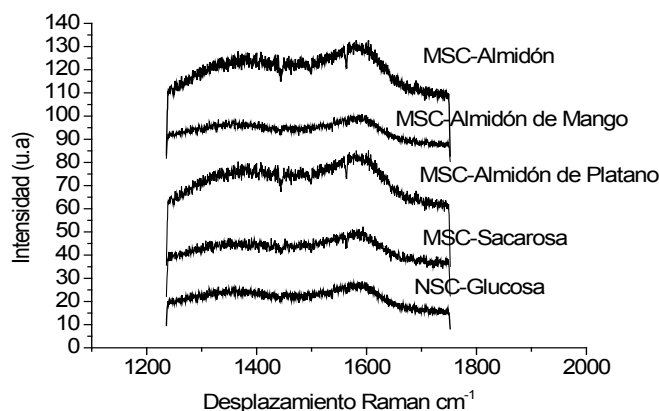


Figura 4. Espectros Raman de esferas de carbono.

Tabla 1.
Análisis elemental de los precursores y de la carbonización hidrotérmica.

Muestra	% Carbono	% Hidrógeno	% Oxígeno
Almidón	39,34	6,62	53,98
Glucosa	37,83	6,70	55,47
Almidón Mango	40,78	5,78	53,44
Almidón Plátano	40,14	5,86	54,00
Sacarosa	38,98	5,5	55,52
CHT Almidón	71,41	4,83	25,92
CHT Glucosa	67,65	4,73	27,62
CHT Almidón Mango	65,30	4,22	30,48
CHT Almidón Plátano	59,50	4,51	35,99
CHT Sacarosa	69,18	4,82	26,01

Mecanismo de Formación

Se han reportado diferentes posibles mecanismos para la formación de las esferas de

carbono. Algunos autores proponen que las esferas de carbono se forman por capas concéntricas que empiezan desde el núcleo y están unidas por fuerzas de Van der Waals hasta formar aglomerados por

procesos de nucleación (27, 28). Otros también han propuesto que se forman por capas de anillos condensados de bencenos con hibridación sp^2 ; la estructura atómica de cada lámina y la red de grafito se modula para formar la curvatura de la esfera (29). Los resultados de la caracterización química y estructural obtenidos, indican la presencia de anillos aromáticos que posiblemente pueden ser pentagonales y heptagonales los cuales modulan la curvatura de la esfera de carbono (21, 27, 30, 31). En general, la reacción de CHT se produce principalmente a través de tres pasos importante: la deshidratación de los carbohidratos en hidroximetilfufural (HMF) y fufural, polimerización hacia polifurano y deshidratación intermolecular. De acuerdo a los resultados obtenidos, presumiblemente la formación de estas estructuras es promovida por la hidrólisis de las cadenas poliméricas de las biomásas, con una consiguiente deshidratación y fragmentación seguido de un proceso de nucleación y crecimiento para la formación de estructuras más estables.

Conclusiones

Se sintetizaron nano y micro esferas de carbono empleando diferentes biomásas como precursores, a través de la técnica carbonización hidrotérmica (CHT). Las estructuras obtenidas son de forma esférica con distribución de tamaños variables desde 0.3-5 μ m. El análisis espectral mostró la funcionalización de las esferas de carbono con grupos oxigenados y bajo grado de cristalinidad. El análisis elemental mostró la composición química de estos materiales resultando en un 70-68% de carbono, 22-28 % de oxígeno y 6-4% de hidrógeno. El tamaño de las esferas de carbono obtenidas está directamente relacionado con el tamaño molecular del precursor utilizado. Este resultado es muy importante ya que indica que es posible modular el tamaño de estas esferas, manteniendo su composición química y en base a esto, utilizarlas en aplicaciones específicas. Así mismo, la presencia de grupos oxigenados en la superficie de las esferas, abre un campo para un amplio espectro de subsecuentes reacciones de funcionalización.

Agradecimientos

Deseamos expresar nuestros agradecimientos al FONACIT por el financiamiento a través de recursos LOCTI del cual hacen parte los resultados expuestos en este trabajo.

Referencias Bibliográficas

1. OVILLE N., MHLANGA S., NXUMALO E., SHAIKJEE A. *S. Afr. J. Sci.* 107: 1-15. 2011
2. KROTO H. W., HEATH J. R., O'BRIEN S. C., CURL R. F., SMALLEY R. E. *Nature*. 318: 162-163. 1985
3. QIAO H., XIAO L., ZHENG Z., LIU H., JIA F., ZHANG L. *J. Power Sources*. 185: 486-491. 2008
4. LIU H., LONG D., LIU X., QIAO W., ZHAN L., LING L. *Electrochim. Acta*. 54: 5782-5788. 2009
5. DEMIR-CAKAN R., BACCILE N., ANTONIETTI M., TITIRICI M.-M. *Chem. Mater*. 21: 484-490. 2009
6. ZHANG Y., WEI W., LV P., WANG L., MA G. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 77: 11-19. 2011
7. IJIMA S. *Nature*. 354: 56-58. 1991
8. HERNANDEZ V., AREVALO J., PLAZA E., DIAZ L., SOSA E., MORALES R., et al. *Acta Microscopica*. 22: 256-261. 2013
9. ROY D. *Chem. Phys. Lett.* 371: 52-56. 2003
10. DESHMUKH A. A., MHLANGA S. D., COVILLE N. J. *Mat. Sci. Eng. R.* 70: 1-28. 2010
11. ZHANG Y., SUN X. *Adv. Mater.* 19: 961-964. 2007
12. MI Y., HU W., DAN Y., LIU Y. *Mater. Lett.* 62: 1194-1196. 2008
13. SEVILLA M., FUERTES A. B. *Carbon*. 47: 2281-2289. 2009
14. QIAN H.-S., HAN F.-M., ZHANG B., GUO Y.-C., YUE J., PENG B.-X. *Carbon*. 42: 761-766. 2004

-
-
15. DÍAZ-CHACÓN L. C., ARÉVALO-FESTER J. E., PLAZA-PIRELA E. V., ATENCIO-FUENMAYOR R. *Acta Microscopica*. 20: 54-59. 2011
 16. HE X., WU F., ZHENG M. *Diam. Relat. Mater.* 16: 311-315. 2007
 17. MA Y., HU Z., HUO K., LU Y., HU Y., LIU Y., et al. *Carbon*. 43: 1667-1672. 2005
 18. FUNKE A., ZIEGLER F. *Bioresour Technol.* 102: 7595-7598. 2011
 19. TITIRICI M., ANTONIETTI M. *Chem. Soc. Rev.* 39: 103-116. 2010
 20. WANG Q. *Carbon*. 39: 2211-2214. 2001
 21. TITIRICI M., ANTONIETTI M., BACCILE N. *Green Chem.* 10: 1204-1210. 2008
 22. DING L., ZOU B., LI Y., LIU H., WANG Z., ZHAO C., et al. *Colloids Surface A*. 423: 104-111. 2012
 23. KANG S., LI X., FAN J., CHANG J. *Colloids Surface A*. 78: 569-573. 2012
 24. LUO L.-B., YU S.-H., QIAN H.-S., GONG J.-Y. *Chem. Commun.*: 793-795. 2006
 25. DU H., JIAO L., WANG Q., YANG J., GUO L., SI Y., et al. *Nano Res.* 6: 87-98. 2013
 26. HE C., LIU Y., XUE Z., ZHENG M., WANG H., XIAO Y. *Carbon*. 8: 7088-7098. 2013
 27. KANG Z. C., WANG Z. L. *J. Phys. Chem.* 100: 5163-5165. 1996
 28. TANG Y., FENG L., HUANG Z., LI A., CHEN Y. *Res. Chem. Intermed.* 31: 477-482. 2005
 29. LAHAYE J. *Carbon*. 30: 309-314. 1992
 30. KUMAR S., KOTHARI U., KONG L., LEE Y. Y., GUPTA R. B. *Biomass Bioenerg.* 35: 956-968. 2011
 31. FALCO C., BACCILE N., TITIRICI M.-M. *Green Chem.* 13: 3273-3281. 2011



CIENCIA

Vol. 23 N° 2, Abril-Junio 2015

*Esta revista fue editada en formato digital y publicada
en junio de 2015, por el **Fondo Editorial Serbiluz,**
Universidad del Zulia. Maracaibo-Venezuela*