

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



**SÍNTESIS DE PARTÍCULAS DE CARBONO POR TRATAMIENTO
HIDROTÉRMICO DE POLISACÁRIDOS**

Trabajo Especial de Grado presentado
ante la Ilustre Universidad Central de
Venezuela, por la Br. Neidy Hernández,
para optar al título de Licenciado en
Química

Caracas, mayo de 2012.

AGRADECIMIENTOS

Primeramente quiero agradecer a Dios padre todopoderoso por haberme brindado las herramientas necesarias para lograr mi formación académica, a la virgen Milagrosa por velar mis pasos, estar presente en cada momento de mi vida. Agradezco a mis padres Juana García y Celidonio Hernández por haberme dado la vida, educación, amor, valores y por apoyarme en el logro de mi meta, les agradezco fielmente por todos los sacrificios que han realizado con el firme propósito de darme lo mejor y ayudarme a cumplir mis sueños, a mis hermanos Yaneth y Henry, quienes han estado presentes animando y apoyando mis sueños. A mis padrinos Antonio y Martha quienes desde un principio colaboraron en llevar a cabo esta meta. A mi tía Carmen Hernández, sus hijos y nietas (mis primos), el Sr. Panfilo y Graciela por abrirme con cariño las puertas de su casa, brindarme confianza, amor, consejos y animarme en los momentos difíciles de mi carrera.

Un muy especial agradecimiento a mi casa de estudios, la UCV quien me abrió las puertas del conocimiento, por brindarme la oportunidad de formarme como profesional y persona integra, a los profesores que constituyeron parte de mi formación. Muy agradecida con PDVSA-Intevep, por recibirme en sus acogedoras instalaciones, al personal que allí labora por prestarme la ayuda necesaria para el desarrollo de este trabajo entre ellos: mi tutor Oscar Rauseo por creer en mi, apoyarme, brindarme la atención y consejos necesarios en el transcurso del trabajo, Edgar cañizales, Blas Delgado, Manuel Olivo, Antonio Ochoa, Albania Villarroel, Francisco Navas, Joharxy Ulloaj, Gaudy Rodríguez y el personal que labora en Artes Gráficas, Talleres de Vidrio y Mecánico; de quienes recibí apoyo incondicional en todo momento. A mis amigos: Yurvic Nuñez, Anelisse Bastardo, Quimberly Cuenca, Albani González, Karla Fuenmayor, Daniel Arismendi, Mercis Rivas, Alberth Berríos, Endry Molina, Dheivy Acevedo y Erick Báez. A mis compañeros de tesis: Manuel, Daniel, Keith, Alejandro, Andrés, Francis, Irania, Javier, Robersy, Sergey, Yohana, Luis y Erick.

Yo Dr. Carlos Chinae, Investigador del Laboratorio de polímeros de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y el Licenciado Oscar Rauseo Investigador del Laboratorio de Polímeros en PDVSA-Intevep.

Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

**“SÍNTESIS DE PARTÍCULAS DE CARBONO POR TRATAMIENTO
HIDROTÉRMICO DE POLISACÁRIDOS”**

Ha sido revisado por nosotros y el mismo cumple con los requisitos establecidos en las normativas internas de la CTEG de la Escuela de Química y por ello autorizamos su presentación

Caracas, __de mayo del 2012

Dr. Carlos Chinae
(Tutor académico)

Lic. Oscar Rauseo
(Tutor industrial)

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: “SÍNTESIS DE PARTÍCULAS DE CARBONO POR TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO DE POLISACÁRIDOS”, presentado por la Br. Neidy Hernández, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el reglamento de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.

Dr. Carlos Chinae
(Escuela de Química UCV)

Lic. Oscar Rauseo
(PDVSA-Intevep)

Dr. Guillermo Arribas
(Jurado)

Dra. Omaira Delgado
(Jurado)

RESUMEN

Partículas de carbono fueron preparadas por tratamiento hidrotérmico de almidón nativo de yuca. Se variaron condiciones de reacción como: temperatura, pH, tiempo de reacción y concentración, con la finalidad de observar la influencia de las mismas sobre el rendimiento y tamaño de las partículas, encontrándose resultados para estas similares a los reportados en la literatura. Entre las aplicaciones que puede recibir este material se pueden mencionar: el empleo como plantilla para la síntesis de microgeles, soportes catalíticos, recuperación de metales en efluentes de agua, control de agua en pozos petroleros y otros. Las partículas sintetizadas presentaron tamaños comprendidos entre 0,1-200 μm , con mayores rendimientos de sólido a condiciones de reacción pH 7, 200°C y tiempos de reacción de 24 horas. Se propuso que el proceso de formación de las partículas carbonáceas ocurre a través de los siguientes pasos: inicialmente el almidón se hidroliza, luego es deshidratado hacia compuestos principalmente tipo furfural (5-hidroximetilfurfural) y estos posteriormente tienden a condensar a través de reacciones de deshidratación intermolecular y condensación aldólica, como lo revela el análisis realizado por Espectroscopía Infrarroja al reportar una banda en aproximadamente 1605 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de estiramiento del enlace C=C. En un siguiente paso ocurre la denominada aromatización de los productos de la polimerización, la banda observada a 800 cm^{-1} atribuida a las vibraciones de flexión fuera del plano C-H aromático y la señal a $1700\text{-}1699\text{ cm}^{-1}$ producida por las vibraciones en el plano del enlace C=O del grupo carbonilo soportan dicho proceso. Finalmente estos compuestos pasan por un proceso de nucleación y crecimiento por difusión para dar lugar a esferas sólidas, como lo demuestra el análisis estructural realizado por Microscopía Electrónica de Barrido. De los análisis por Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica de Transmisión se verifica la estructura amorfa del material al no mostrar planos atómicos. Además el análisis elemental y la determinación de la funcionalización superficial por titulaciones Boehm, demostró la existencia de compuestos oxigenados. Se presume que la corteza del núcleo tiene características hidrofílicas, mientras que el núcleo propiamente tiene naturaleza hidrofóbica.

TABLA DE CONTENIDO

| | |
|--|-------|
| ÍNDICE DE FIGURAS | xi |
| ÍNDICE DE TABLAS | xvi |
| LISTA DE ACRONISMOS Y SÍMBOLOS | xviii |
| 1. INTRODUCCIÓN | 1 |
| 2. OBJETIVOS | 3 |
| 2.1. General..... | 3 |
| 2.2. Específicos | 3 |
| 3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS | 3 |
| 3.1. Polisacáridos..... | 4 |
| 3.2. Almidón | 5 |
| 3.2.1. Almidones Nativos | 7 |
| 3.2.2. Almidón de Yuca..... | 8 |
| 3.2.3. Amilosa | 8 |
| 3.2.4. Amilopectina | 9 |
| 3.3. Propiedades de los Almidones | 10 |
| 3.3.1. Pregelatinización | 11 |
| 3.3.2. Retrogradación | 12 |
| 3.3.3. Birrefringencia..... | 13 |
| 3.4. Degradación térmica de los sacáridos..... | 13 |
| 3.5. Biomasa | 18 |
| 3.6. Carbonización Hidrotérmica | 19 |

| | |
|---|----|
| 3.7. Estructuras de Carbono..... | 22 |
| 3.7.1. Nanoestructuras de Carbono..... | 23 |
| 3.7.2. Microestructuras de Carbono..... | 23 |
| 3.7.3. Sólidos Porosos..... | 27 |
| 3.7.4. Carbono Nanoporoso..... | 29 |
| 3.7.5. Nanotubos de Carbono | 31 |
| 3.8. Aplicación de partículas carbonáceas para el control de agua de producción excesiva en pozos petroleros | 33 |
| 4. ANTECEDENTES | 35 |
| 5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL | 44 |
| 5.1. Materiales..... | 44 |
| 5.2. Equipos | 46 |
| 5.3. Metodología Experimental..... | 48 |
| 5.3.1. Caracterización del material de partida | 48 |
| 5.3.2. Procedimiento para la síntesis por carbonización hidrotérmica de almidón nativo de yuca..... | 49 |
| 5.3.3. Experiencias Preliminares | 52 |
| 5.3.4. Estudio de la influencia de la variación de la Temperatura en el rendimiento y tamaño de las partículas obtenidas por carbonización hidrotérmica... | 52 |
| 5.3.5. Estudio de la influencia soluto/solvente en el rendimiento y tamaño de las partículas obtenidas por carbonización hidrotérmica | 54 |
| 5.3.6. Caracterización de las partículas carbonáceas sintetizadas por carbonización hidrotérmica de almidón nativo de yuca | 55 |

| | |
|--|----|
| 5.3.7. Caracterización del líquido y productos colaterales de la reacción de carbonización hidrotérmica de almidón nativo de yuca | 56 |
| 6. RESULTADOS Y DISCUSIONES | 60 |
| 6.1. Caracterización del almidón nativo de yuca | 60 |
| 6.1.1. Caracterización del almidón nativo de yuca por Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier | 60 |
| 6.1.2. Caracterización del almidón nativo de yuca por Microscopía Electrónica de Barrido..... | 62 |
| 6.1.3. Caracterización del almidón nativo de yuca por Difracción de rayos... 63 | |
| 6.1.4. Caracterización del tamaño de gránulo del almidón nativo de yuca por Granulometría Láser | 65 |
| 6.2. Experiencias preliminares | 66 |
| 6.3. Optimización de los parámetros de síntesis | 68 |
| 6.3.1. Influencia del tiempo de reacción sobre la distribución del tamaño de las partículas obtenidas por tratamiento hidrotérmico del almidón nativo de | 72 |
| 6.3.2. Influencia de la temperatura en el tamaño de las partículas de carbón obtenidas por carbonización hidrotérmica de almidón nativo de yuca..... | 73 |
| 6.3.3. Influencia del pH sobre el tamaño de las partículas carbonáceas obtenidas por tratamiento hidrotérmico de almidón nativo de yuca..... | 74 |
| 6.3.4. Influencia de la concentración de almidón sobre la distribución del tamaño de las partículas obtenidas por tratamiento hidrotérmico de almidón nativo de yuca | 75 |

| | |
|--|----|
| 6.3.5. Resultados de caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido de las partículas obtenidas por tratamiento hidrotérmico de almidón nativo de yuca..... | 76 |
| 6.3.6. Resultados de caracterización por espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier de las partículas obtenidas por carbonización hidrotérmica de almidón nativo de yuca..... | 79 |
| 6.3.7. Propiedades estructurales y texturales de las partículas carbonáceas obtenidas por carbonización hidrotérmica de almidón nativo de yuca | 83 |
| 6.3.8. Resultados de análisis orgánico elemental de las partículas carbonáceas obtenidas por carbonización hidrotérmica de almidón nativo de yuca.. | 87 |
| 6.3.9. Resultados de caracterización de la fracción líquida y productos colaterales de la reacción de carbonización hidrotérmica de almidón nativo de..... | 88 |
| 6.3.9.1. Análisis del tamaño de las partículas suspendidas en la fracción líquida producto de la carbonización hidrotérmica del almidón nativo de yuca..... | 89 |
| 6.3.9.2. Determinación de la funcionalización superficial mediante titulaciones Boehm de la fracción acuosa producto de la carbonización hidrotérmica del almidón nativo de yuca..... | 92 |
| 6.3.9.3. Determinación de los compuestos presentes en la fracción acuosa producto de la carbonización hidrotérmica del almidón nativo de yuca por Espectroscopía Uv-Visible | 93 |

| | |
|---|-----|
| 6.3.9.4. Determinación de los compuestos presentes en la fracción acuosa producto de la carbonización hidrotérmica del almidón nativo de yuca por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas | 95 |
| 6.3.10. Reacción de formación de las partículas obtenidas por tratamiento hidrotérmico de almidón nativo de yuca..... | 101 |
| 7. CONCLUSIONES..... | 105 |
| 8. RECOMENDACIONES | 107 |
| 9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 108 |
| ANEXOS | 115 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Estructura de la celulosa | 4 |
| Figura 2. Estructura del almidón..... | 6 |
| Figura 3. Segmento lineal de la cadena de amilosa..... | 9 |
| Figura 4. Segmento ramificado de la cadena de amilopectina | 10 |
| Figura 5. Estructura del 5-hidroximetilfurfural..... | 14 |
| Figura 6. Obtención de HMF a partir de la D-fructosa..... | 14 |
| Figura 7. Estructura del furfural | 16 |
| Figura 8. Policondensación del furfural | 17 |
| Figura 9. Reacción de gelificación de Multigel [®] | 18 |
| Figura 10. Procesos actuales empleados en la industria para el tratamiento de la Biomasa | 19 |
| Figura 11. Proceso y aplicaciones que ofrece la carbonización hidrotérmica de la Biomasa | 22 |
| Figura 12. Clasificación del carbón y sus diferentes estructuras microscópicas | 24 |
| Figura 13. Estructuras del grafito hexagonal y del grafito romboédrico..... | 25 |
| Figura 14. Representación del diamante cúbico y hexagonal | 26 |
| Figura 15. Representación de formas alotrópicas, Fullerenos C ₆₀ y Diversas estructuras de nanotubos de carbono. | 27 |
| Figura 16. Ejemplos de materiales micro-, meso- y macroporosos, mostrando el dominio del tamaño de poro y las distribuciones de tamaño de poro típico | 28 |

| | |
|--|----|
| Figura 17. Esquema de indexación que muestra el procedimiento de plegado para crear nanotubos a partir de hojas de grafeno..... | 31 |
| Figura 18. Esquema del crecimiento de las esferas de carbono (Xiaoming Sun y Yadong Li, 2004) | 36 |
| Figura 19. Distribuciones de tamaño de las esferas coloidales obtenidas en el paso final de la reacción (Chuyang Chen y Col, 2009) | 38 |
| Figura 20. Esquema secuencial para la formación de partículas de carbón por tratamiento hidrotérmico de celulosa (Sevilla y Fuertes, 2009) | 40 |
| Figura 21. Algunas de las reacciones de condensación aldólica que toman lugar después de la deshidratación del material de partida (Titirici y Antonietti, 2009) | 41 |
| Figura 22. Técnicas empleadas en la caracterización del almidón nativo de yuca .. | 48 |
| Figura 23. Esquema del procedimiento general de preparación de las partículas carbonáceas..... | 50 |
| Figura 24. Arreglo experimental para la reacción de calcinación..... | 51 |
| Figura 25. Técnicas empleadas para la caracterización de las partículas carbonáceas obtenidas por carbonización hidrotérmica del almidón nativo de yuca..... | 55 |
| Figura 26. Técnicas empleadas para la caracterización de la fracción líquida..... | 56 |
| Figura 27. Espectro IR del almidón nativo de yuca | 60 |
| Figura 28. Micrografías del almidón nativo de yuca | 62 |
| Figura 29. Difractograma obtenido para el almidón nativo de yuca..... | 63 |
| Figura 30. Comparación de patrón y bandas de reflexión para la muestra de almidón nativo de yuca | 64 |

| | |
|--|----|
| Figura 31. Distribución del diámetro de partícula del gránulo del almidón nativo de yuca..... | 65 |
| Figura 32. Resultados de la influencia del tiempo de reacción sobre el rendimiento de sólido en las reacciones de carbonización hidrotérmica del almidón nativo de yuca a temperaturas de 180 y 200°C..... | 69 |
| Figura 33. Gráfica de la Influencia del pH sobre el rendimiento de partículas carbonáceas a diferentes temperaturas, tiempo de reacción de 16 horas y concentración 100g.L ⁻¹ | 70 |
| Figura 34. Gráfica de la Influencia de la concentración sobre el rendimiento de partículas carbonáceas a 200°C y 24 horas de reacción | 71 |
| Figura 35. Grafica de influencia del tiempo de reacción sobre la distribución de tamaño de partícula a pH 7, concentración 100g.L ⁻¹ y T=200°C..... | 72 |
| Figura 36. Gráfica de influencia de la temperatura de reacción sobre la distribución del tamaño de partícula a pH 7, 16 horas de reacción y concentración 100g.L ⁻¹ | 73 |
| Figura 37. Gráfica de influencia del PH sobre la distribución del tamaño de partícula a 200°C, 16 horas de reacción y concentración 100g.L ⁻¹ | 74 |
| Figura 38. Gráfica de influencia de la concentración sobre la distribución del tamaño de partícula a 200°C, 24 horas de reacción y concentración 100g.L ⁻¹ | 75 |
| Figura 39. Micrografías de las partículas sintetizadas a 180°C durante 16 horas, por carbonización hidrotérmica de almidón nativo de yuca | 76 |
| Figura 40. Micrografías de las partículas sintetizadas a 200°C durante 16 horas por carbonización hidrotérmica de almidón nativo de yuca | 77 |

| | |
|---|----|
| Figura 41. Micrografías de las partículas sintetizadas a partir de diferentes sacáridos a pH 7, 200°C y durante 24horas | 78 |
| Figura 42. Espectro IR de las partículas carbonáceas sintetizadas por tratamiento hidrotérmico de almidón a diferentes tiempos de reacción, temperatura de 180°C y pH 9..... | 80 |
| Figura 43. Espectro IR de las partículas carbonáceas sintetizadas a diferentes tiempos de reacción, temperatura de 200°C y pH 7..... | 81 |
| Figura 44. Espectro IR de las partículas carbonáceas obtenidas mediante la carbonización hidrotérmica de glucosa, almidón de maíz y de papa a 200°C, 24 horas y pH 7..... | 82 |
| Figura 45. Patrones de difracción de rayos X a) partículas carbonáceas sintetizadas a pH 7 a 16 horas y diferentes temperaturas b) partículas carbonáceas sintetizadas a diferentes condiciones de pH a 4 horas de reacción y 180°C | 83 |
| Figura 46. Micrografías MET de las partículas carbonáceas sintetizadas bajo condiciones de pH 7 a 24 horas y temperatura de 200°C | 84 |
| Figura 47. Distribución de tamaño de las partículas carbonáceas suspendidas en la solución acuosa..... | 90 |
| Figura 48. Funcionalización superficial ácida (FSA) de los materiales disueltos en la fracción líquida producto de la carbonización hidrotérmica del almidón nativo de yuca a diferentes temperaturas y tiempos de reacción..... | 93 |
| Figura 49. Espectro de absorción en el UV del compuesto identificado en la solución acuosa producto de la carbonización hidrotérmica del almidón nativo de yuca | 94 |

| | |
|--|----|
| Figura 50. Cromatograma obtenido de los compuestos disueltos en la fracción líquida producto de la carbonización hidrotérmica del almidón nativo de yuca a pH 7, 4 horas a 180°C | 98 |
| Figura 51. Espectro de masas del compuesto de (21,73 - 21,80) minutos de tiempo de retención identificado en la solución acuosa producto de la carbonización hidrotérmica del almidón nativo de yuca | 99 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 1. Almidón nativo de yuca | 44 |
| Tabla 2. Almidón modificado de papa | 44 |
| Tabla 3. Almidón modificado de maíz | 45 |
| Tabla 4. Composición fisicoquímica del agua empleada en la síntesis de las partículas carbonáceas | 45 |
| Tabla 5. Matriz de evaluación en las experiencias preliminares de la carbonización hidrotérmica del almidón nativo de yuca | 52 |
| Tabla 6. Matriz experimental de la optimización del tiempo de reacción de la síntesis de partículas carbonáceas por tratamiento hidrotérmico de almidón nativo de yuca | 53 |
| Tabla 7. Matriz de evaluación de la relación sustrato/solvente para las reacciones de carbonización hidrotérmica del almidón nativo de yuca | 54 |
| Tabla 8. Resumen de las señales de FTIR para el almidón | 61 |
| Tabla 9. Resultados de las reacciones previas de carbonización hidrotérmica del almidón nativo de yuca a concentración 100g.L ⁻¹ | 66 |
| Tabla 10. Estudio del comienzo de formación de producto sólido a concentración 100g.L ⁻¹ | 68 |
| Tabla 11. Resultados de Área superficial de las partículas carbonáceas obtenidas por tratamiento hidrotérmico de almidón nativo de yuca sintetizadas a pH 7..... | 86 |
| Tabla 12. Resultados del análisis químico elemental del material obtenido por tratamiento hidrotérmico de almidón nativo de yuca | 87 |

| | |
|---|----|
| Tabla 13. Distribución del tamaño de las partículas suspendidas en la fase líquida producto de la carbonización hidrotérmica del almidón nativo de yuca durante 24 horas de reacción..... | 89 |
| Tabla 14. Criterio empleado en la identificación espectral de los componentes de las muestras con ayuda de la Biblioteca de Espectros de Masas NIST05..... | 96 |
| Tabla 15. Lista de los componentes identificados en la fracción líquida de la síntesis realizada bajo condiciones de pH 7, 180°C y 4 horas de reacción..... | 97 |

LISTA DE ACRÓNIMOS Y SÍMBOLOS

| | |
|-----------|---|
| MEB | Microscopía Electrónica de Barrido |
| FTIR | Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier |
| MET | Microscopía Electrónica de Transmisión |
| DRX | Difracción de rayos X |
| GC-MS | Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas |
| FSA | Funcionalización superficial ácida |
| FSO | Funcionalización superficial oxigenada, % |
| Cox | Funcionalización oxigenada de carbono |
| λ | Longitud de onda |
| BET | Brunauer, Emmett y Teller |
| HTC | Carbonización Hidrotérmica |

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, se ha generado gran interés por el estudio de las síntesis de partículas de carbono a partir de la carbonización hidrotérmica de polisacáridos, el cual es un proceso en el que la biomasa se calienta en agua, bajo presión moderada para crear un producto rico en carbono. Esta ruta sintética es económica y amigable al ambiente. A través de análisis estructural, a micro y nano escala, se pueden revelar características que definen la utilidad y aplicación de los productos (materiales carbonosos) como soporte catalítico y para usos de adsorción ^[1]. En la literatura podemos obtener información sobre una gran diversidad de materiales de partida que pueden reaccionar bajo condiciones hidrotérmicas deshidratándose para dar lugar a este tipo de compuestos de carbono, rodeados de una atmósfera hidrófila y un núcleo netamente aromático. El tratamiento térmico de sustancias orgánicas como los carbohidratos (glucosa, fructosa, sacarosa, almidón o fécula) mezclados con agua a temperaturas mayores a 160°C y altas presiones, dan lugar a mezclas de compuestos orgánicos solubles en la fracción líquida, producto de la degradación térmica y un producto sólido rico en carbono, que será motivo de estudio en el presente trabajo. El proceso de carbonización hidrotérmica involucra dos pasos para este tipo de compuestos formados por hexosas o pentosas, durante la etapa de degradación inicialmente se convierten en HMF y furfural, en una segunda etapa estos compuestos resultantes de furano son condensados y polimerizan para formar materiales ricos en carbono con un alto contenido de grupos funcionales oxigenados ^[2]. Entre los sacáridos empleados para producir materiales carbonosos altamente funcionalizados a través de la carbonización hidrotérmica, se propuso el almidón, producto de bajo costo y amplia utilidad.

Numerosos trabajos sobre el tratamiento hidrotérmico del almidón muestran una forma eficiente para la obtención de partículas sólidas de carbón y una solución acuosa de gran utilidad principalmente recibe usos como aditivo para combustibles líquidos o productos químicos. Los primeros estudios sobre la carbonización hidrotérmica de diferentes tipos de hidratos de carbono se llevaron a cabo durante la

primera mitad del siglo XX con el objetivo de obtener información sobre el mecanismo de carbonificación natural^[3].

El presente trabajo sugiere la posibilidad de utilizar el almidón de yuca como precursor para la obtención de partículas de carbono altamente funcionalizadas a través de la deshidratación vía carbonización hidrotérmica. Se evaluará la influencia del almidón de yuca como material de partida en la obtención de partículas de carbono observando como afecta la velocidad de formación, el rendimiento, las propiedades morfológicas y mecánicas. El producto químico y las características estructurales del carbonizado de estas partículas serán analizadas a través de técnicas como: Espectroscopía Infrarroja (FTIR) para la determinación de los grupos funcionales presentes en el producto; Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y Difracción de Rayos X (DRX) para la determinación de la morfología y textura de los elementos de superficie principalmente. Para la determinación del contenido de carbono e hidrógeno se realizará Análisis químico elemental al producto. Cromatografía de Gases acoplada con Espectrometría de Masas (GC-MS) para analizar los productos colaterales disueltos en la fracción líquida. Espectroscopía UV-Visible como apoyo a la determinación de grupos funcionales en su mayoría cromóforos. Medidas del Área Superficial del sólido a través de Isotermas de Adsorción y determinación del tamaño de partícula usando la técnica de Dispersión de Luz.

2. OBJETIVOS

2.1. General

Síntesis de partículas de carbón por tratamiento hidrotérmico de almidón nativo de yuca.

2.2. Específicos.

- Estudiar la influencia de la variación de la temperatura, pH y relación solvente/sustrato en el tamaño de partículas de carbón obtenidas a partir del tratamiento hidrotérmico de almidón nativo de yuca.
- Caracterizar el tamaño de las partículas obtenidas por tratamiento hidrotérmico de almidón nativo de yuca por difracción láser.
- Caracterizar la morfología de las partículas obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y determinar los grupos funcionales presentes por Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y productos colaterales por GC/MS.
- Determinar el área superficial de las partículas obtenidas por adsorción de CO₂.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1. Polisacáridos

Los polisacáridos son polímeros naturales o macromoléculas, formadas por la unión de una gran cantidad de monómeros cuyos constituyentes son monosacáridos, los cuales se unen repetitivamente mediante enlaces glucosídicos y cumplen funciones estructurales diversas, como fuentes de energía. Estos compuestos llegan a tener un peso molecular muy elevado, que depende del número de unidades de monosacáridos que participen en su estructura. Los polisacáridos pueden descomponerse, por hidrólisis de los enlaces glucosídicos, en polisacáridos más pequeños, así como en disacáridos o monosacáridos [4].

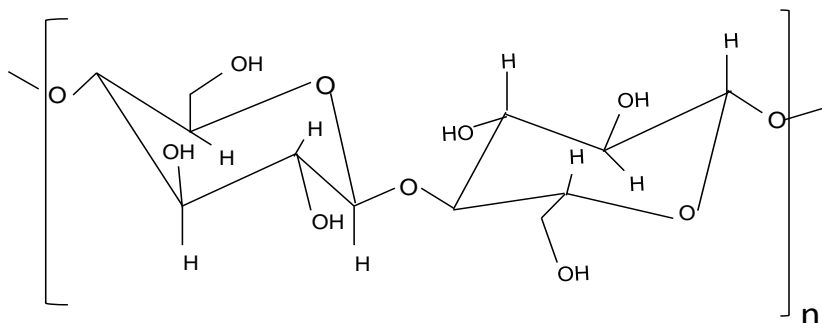


Figura 1. Estructura de la celulosa.

En el estado sólido, todos los polisacáridos poseen regiones donde las moléculas ó segmentos de la cadena se encuentran en disposiciones confusas y desorganizadas unidas parcialmente por enlaces de hidrógeno intermoleculares. Esto genera regiones amorfas con numerosos enlaces de hidrógeno que pueden hidratarse fácilmente. Cuando el polisacárido se coloca en agua, las moléculas de agua penetran rápidamente las regiones amorfas ubicándose en posiciones vacantes del polímero y los segmentos de una cadena de polisacáridos que se encuentran completamente solvatados se alejan

por acción cinética, rompiendo enlaces entre polisacáridos. Luego, muchas secciones de las cadenas de polisacáridos son completamente solvatadas y solubilizadas, mientras que una minoría del número de segmentos continúan unidas a otras cadenas de polisacáridos no solvatados ^[5].

Los polisacáridos perfectamente lineales son poco solubles y pueden ser solubilizados sólo bajo condiciones especiales ^[4]. La celulosa es un ejemplo de la baja solubilidad de estos compuestos, como resultado de extensas regiones donde las moléculas encajan a la perfección y, por tanto, a causa de la afinidad mutua siguen siendo poco solubles en agua. Estas moléculas son homopolímeros, es decir, polisacáridos compuestos de un solo tipo de azúcar, en el que todas las unidades de azúcar están vinculadas de manera uniforme con las unidades vecinas. De tal manera, las partículas se forman y crecen a través de dimensiones coloidales de tamaño precipitable, con lo cual se observa que todo el polímero precipita. Algunos de estos polímeros pueden ser disueltos a altas temperaturas o por separación de los enlaces de hidrógeno mediante el uso de agentes tales como bases fuertes. Un ejemplo de tales polímeros es la amilosa del almidón ^[5].

3.2. Almidón.

El almidón es uno de los principales componentes de la yuca, de raíces y tubérculos, se encuentra almacenado en gránulos, se extrae utilizando un proceso de disolución en agua y filtrado con mantas. Es un polímero natural constituido por monómeros de D-glucosa unidos por enlaces (1-4) o (1-6). En la naturaleza los gránulos de almidón se encuentran ordenados en estructuras semi cristalinas, radialmente anisotrópicas. Los gránulos del almidón están compuestos por dos tipos de moléculas llamadas amilosa y amilopectina, cuya proporción está determinada por el tipo y origen botánico del almidón ^[6]. La amilosa abunda en las leguminosas y la amilopectina en los

cereales. Ambas moléculas son cadenas largas de polímeros, formadas mediante la condensación de anillos unidos de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) durante el proceso de síntesis enzimática, difieren en que la amilosa esta formada por moléculas de glucosa unidas linealmente por enlaces α 1-4 y forma una estructura tridimensional helicoidal donde cada hélice consta de seis moléculas de glucosa, en cambio la amilopectina también constituida por enlaces glucosídicos α 1-4 presenta ramificaciones α 1-6 cada 25 unidades de glucosa [7].

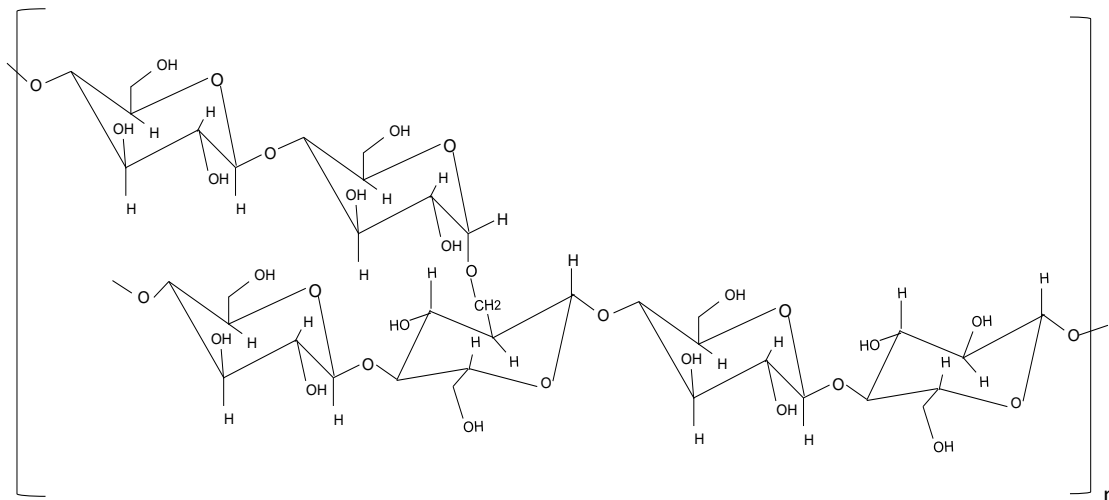


Figura 2. Estructura del almidón.

El almidón proporciona el 70-80% de las calorías consumidas por los humanos de todo el mundo [4]. Tanto el almidón como los productos de la hidrólisis del almidón constituyen la mayor parte de los carbohidratos digeribles de la dieta habitual. Se utiliza principalmente como alimento, también se convierte fácilmente de forma química, física y biológica en muchos productos útiles. Se utiliza en la producción de diversos productos como alimentos, papel, textiles, adhesivos, bebidas, confitería, productos farmacéuticos y la creación de materiales [8].

El principal inconveniente del uso de almidones es su biodegradación o tendencia a fermentar. Los almidones son materiales naturales biodegradables que deben ser conservados con un biocida cuando son utilizados. Algunos ambientes son más propicios que otros para la degradación bacteriana. Los peores ambientes giran en torno al agua de preparación bioactiva. El crecimiento bacteriano se acelera debido a las altas temperaturas, condiciones de pH neutro y aguas muy dulces. Es menos probable que surjan problemas bacterianos en sistemas de alto contenido de sal y ambientes de alto pH; sin embargo, estos problemas ocurren después de cierto tiempo [9].

3.2.1. Almidones Nativos

El almidón nativo es extraído directamente de la fuente (Maíz, Papa ó Yuca), mediante un proceso industrial, donde es procesado, molido y empacado para ser utilizado, en la industria de papel y textil, debido a que su temperatura de gelatinización es baja. Este tipo de almidón requiere de gelatinización para que pueda ser funcional, esta se alcanza mediante la aplicación de calor y alcalinidad. Estas condiciones pueden presentarse durante la operación, es decir, su aplicación se limita a las condiciones mínimas para que ocurra la gelatinización, la cual ocurre en un rango de temperatura de 62 a 72 °C (144 a 162 °F), dependiendo también de la alcalinidad del medio [6].

En cuanto a la utilidad influye, la naturaleza, relativamente flexible y continua de las películas de hidroxietil-almidón poco sustituidos, se emplea para aumentar la resistencia en las superficies de papel a la penetración de los materiales hidrofóbicos tales como: grasas, ceras, barnices y tintas. Además mejoran el rendimiento de las tintas de alto brillo y los colores del revestimiento de papel [5].

3.2.2. Almidón de Yuca

Es uno de los principales componentes de la yuca y de otras raíces y tubérculos, se encuentra almacenado en gránulos y se extrae utilizando un proceso de disolución en agua y filtrado con mantas a diferencia de los otros almidones, este se obtiene principalmente por la molienda húmeda de raíces de yuca fresca ^[10]. El proceso de extracción es relativamente simple, puede llevarse a cabo a pequeña escala con un capital limitado y sólo hay pequeñas cantidades de sustancias secundarias, como las proteínas que se encuentran en las raíces ^[8]. Estas deben ser procesadas inmediatamente después de ser cosechadas, debido a que, los procesos enzimáticos aceleran la descomposición en un plazo de 1-2 días.

El almidón de yuca tiene muchas características de interés, incluyendo alta viscosidad de la pasta, alta claridad, buena estabilidad de congelación y descongelación, que son ventajas para muchas industrias. Frecuentemente se usa en la producción de adhesivos los cuales son más viscosos y proporciona pegamentos estables a pH neutro ^[10].

3.2.3. Amilosa

Es el producto de la condensación de D-glucopiranososa por medio de enlaces glucosídicos α (1,4) que establece largas cadenas lineales con 200-2500 unidades y pesos moleculares hasta de un millón; es decir, la amilosa es una α -D- (1,4)-glucana cuya unidad repetitiva es la α -maltosa ^[8]. Tiene la facilidad de adquirir una conformación tridimensional helicoidal, en la que cada vuelta de hélice consta de seis moléculas de glucosa ^[11]. Se ha encontrado, sin embargo, entre 25 y 55% de moléculas ramificadas mediante enlaces α -(1-6). El número estándar de cadenas secundarias unidas por enlaces (1-6) está entre 4 y 18. Estas ramificaciones no parecen alterar

significativamente el comportamiento en solución de las cadenas de amilosa. La distribución de pesos moleculares (M) depende del origen biológico y la degradación molecular que ocurre durante el fraccionamiento. En general se encuentra que el peso molecular promedio oscila entre 10^5 a 10^6 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ [6].

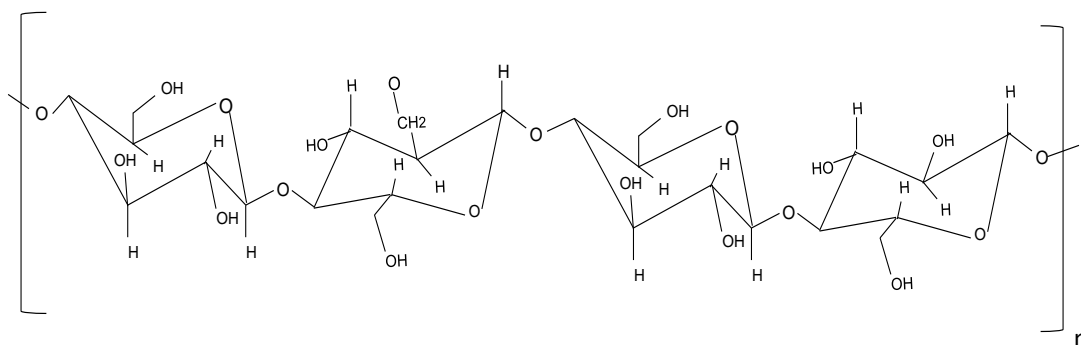


Figura 3. Segmento lineal de la cadena de amilosa.

3.2.4. Amilopectina

Es una molécula altamente ramificada, formada por cadenas cortas de unidades de α -D-glucopiranosas unidas por enlaces α -(1-4), donde más o menos 5-6 % de las uniones son α -(1-6), formando los puntos de ramificación de la molécula. Se ha encontrado que la mayoría de los almidones nativos poseen un contenido de amilopectina de 75%, con un peso molecular promedio relativo de 5×10^7 g/mol, diámetro de gránulo de $20 \mu\text{m}$ y densidad de $1,5 \text{ kg/m}^3$.

La proporción de amilosa y amilopectina varía con el tipo y origen botánico del almidón. Los almidones sin amilosa o con poca cantidad de ésta pueden producirse de variedades nativas o por modificación genética. Los almidones sin amilopectina no han sido reportados, pero sí aquellos con bajas cantidades de esta [6].

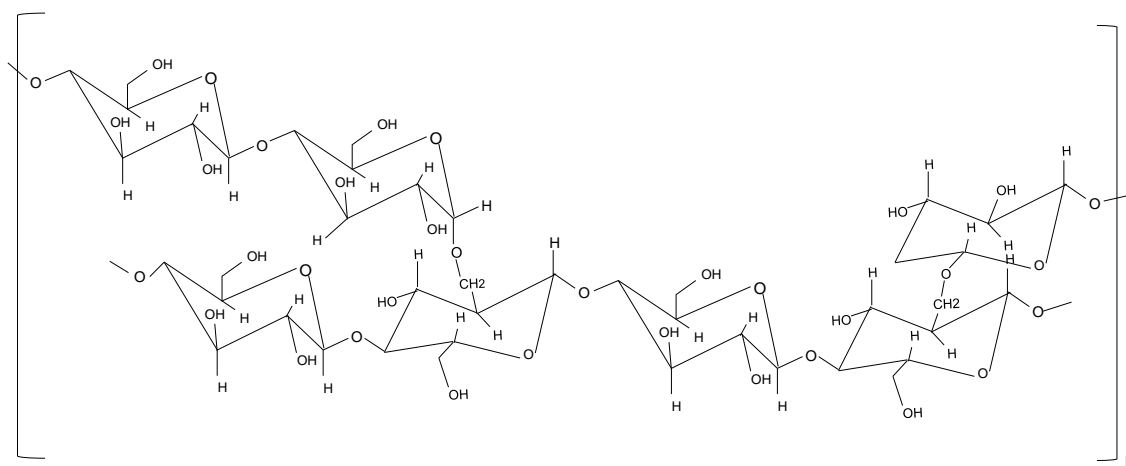


Figura 4. Segmento ramificado de la cadena de amilopectina.

3.3. Propiedades de los almidones

El almidón nativo proveniente de la yuca es una mezcla integrada por gránulos de distintos tamaños, los cuales difieren tanto en su composición química como en sus propiedades endotérmicas que finalmente repercuten en las características particulares de cada almidón. Los gránulos pequeños presentan un mayor contenido de amilosa en comparación con los gránulos de mayor tamaño.

Los almidones nativos presentan propiedades funcionales que pueden ser deseables para una gran variedad de aplicaciones y que pueden ayudar a explicar la estabilidad del biopolímero y por tanto sugerir su aplicación adecuada. El almidón presenta una alta estabilidad y organización debido a las múltiples interacciones que existen entre la amilosa y la amilopectina, lo cual ocasiona que sea insoluble en agua fría; sin embargo, cuando se calienta en exceso de agua ocurre una pérdida de cristalinidad; originando que la forma semicristalina cambie a una forma eventualmente amorfa.

3.3.1. Pregelatinización

Es un proceso que ocurre en presencia de agua, en el cual se pasa de un estado ordenado (estructura cristalina) a un estado desordenado en el que se absorbe calor, es decir, los gránulos insolubles del almidón se transforman en una solución individual de sus moléculas constituyentes (amilosa y amilopectina). Cuando los gránulos de almidón suspendidos en agua se calientan hasta la temperatura de gelatinización, se hinchan hasta llegar a un punto en el que comienzan a perder la integridad, alterando significativamente sus propiedades ópticas (la birrefringencia), es decir, son capaces de absorber agua a través de un proceso irreversible que aumenta con la temperatura. Esto es conocido como gelatinización y ocurre en un intervalo estrecho de temperatura, necesario para que toda la población de gránulos presente ese cambio irreversible en sus propiedades ^[6].

Aparte del hinchamiento durante la gelatinización, la viscosidad del medio también aumenta. Tanto la estructura molecular como la granular contribuyen al aumento de la viscosidad. Inicialmente la gelatinización ocurre en las zonas más accesibles y en las regiones amorfas. Cuando la temperatura aumenta hasta la temperatura de gelatinización, los enlaces de hidrógeno intermoleculares que mantienen la integridad de la estructura del gránulo se rompen, en este punto las moléculas de agua solvatan los grupos hidroxilo liberados y el gránulo continúa su proceso de hinchamiento. Como consecuencia del rompimiento severo de los enlaces de hidrógeno, el gránulo se encontrará totalmente hidratado y finalmente la red micelar se separa y difunde hacia el medio acuoso por disminución de la viscosidad.

El incremento de la viscosidad en las primeras etapas del calentamiento se debe principalmente a la liberación de amilosa, mientras que en las últimas etapas, el incremento continuo de la viscosidad es debido a la interacción del material extragranular y los gránulos hinchados ^[11]. Cada tipo de almidón tiene un punto de

gelatinización diferente, estos geles pueden cristalizar con el tiempo, fenómeno que se denomina retrogradación, al calentarlos hasta una temperatura inferior a la de gelatinización y luego enfriarlos. Las dispersiones de almidón son viscosas y esta propiedad varía con la temperatura. Puede producirse sinéresis (reversibilidad), es decir cuando el gel con el tiempo pierde agua [5].

3.3.2. Retrogradación

Se denomina así al enfriamiento del almidón posterior a la gelatinización, el cual es un proceso que involucra la precipitación espontánea de las moléculas de amilosa principalmente. Debido a que sus cadenas lineales se orientan paralelamente e interaccionan entre sí a través de sus múltiples grupos hidroxilos, por medio de puentes de hidrógeno. Durante la retrogradación, la amilosa forma asociaciones de doble hélice con aproximadamente 40-70 unidades de glucosa.

Cada almidón tiene una tendencia diferente a la retrogradación, la cual está íntimamente relacionada a la presencia de solutos como lípidos, sales azúcares; al tipo y concentración de almidón, regímenes de cocimiento y enfriamiento; así como al contenido de amilosa. Debido a que las ramificaciones de amilopectina impiden la formación de puentes de hidrógeno con moléculas adyacentes, es más difícil que estas desarrollen la retrogradación. Esta propiedad se manifiesta por la formación de precipitados o geles que afectan la textura, aceptabilidad y digestibilidad de los alimentos que contienen almidón.

3.3.3. Birrefringencia

Es una propiedad óptica que indica la capacidad que tienen los gránulos de almidón para refractar la luz en dos direcciones, es decir, tiene dos índices de refracción, por lo que cuando se irradian con luz polarizada desarrollan la típica “cruz de malta” presentando en su centro un hilo, el cual indica un alto grado de orden molecular dentro del gránulo de almidón, sin hacer referencia a ninguna forma cristalina.

3.4. Degradación térmica de los sacáridos

La degradación térmica de los sacáridos ha sido objeto de estudio por muchos años, en los cuales se han reportado una gran cantidad de productos derivados a partir de estas reacciones de descomposición. Según estudios realizados los compuestos de descomposición de los sacáridos, polisacáridos, oligosacáridos y monosacáridos producen los mismos compuestos en el proceso de degradación por calor ^[12].

Posiblemente los más importantes de estos compuestos por su versátil campo de aplicación son los derivados sustituidos de tipo furfural. Producidos a partir de hexosas y pentosas, estos compuestos tienen una variedad de sustituciones sobre el anillo furánico que derivan en varios compuestos de interés industrial, entre éstos el 5-Hidroximetil-2-furfural (HMF) (ver Figura 5) ha sido identificado y caracterizado por muchos investigadores ^[13]. Su estudio ha producido nuevos desarrollos y descubrimientos. La capacidad que tiene el HMF de formar compuestos del tipo resina furánicas abre un amplio espectro para su utilización en la industria, así como también en los biocombustibles. En su forma oligomérica es usado como aditivo en Diesel ^[14].

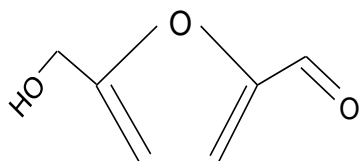


Figura 5. Estructura del 5-Hidroximetilfurfural (HMF)

En la literatura se han propuesto varios mecanismos de obtención de este compuesto utilizando biomasa como fuente de carbohidratos. Actualmente el mayor rendimiento se ha logrado obtener a partir de la fructosa. En la Figura 6 se esquematiza la formación de HMF a partir de este monosacárido [15].

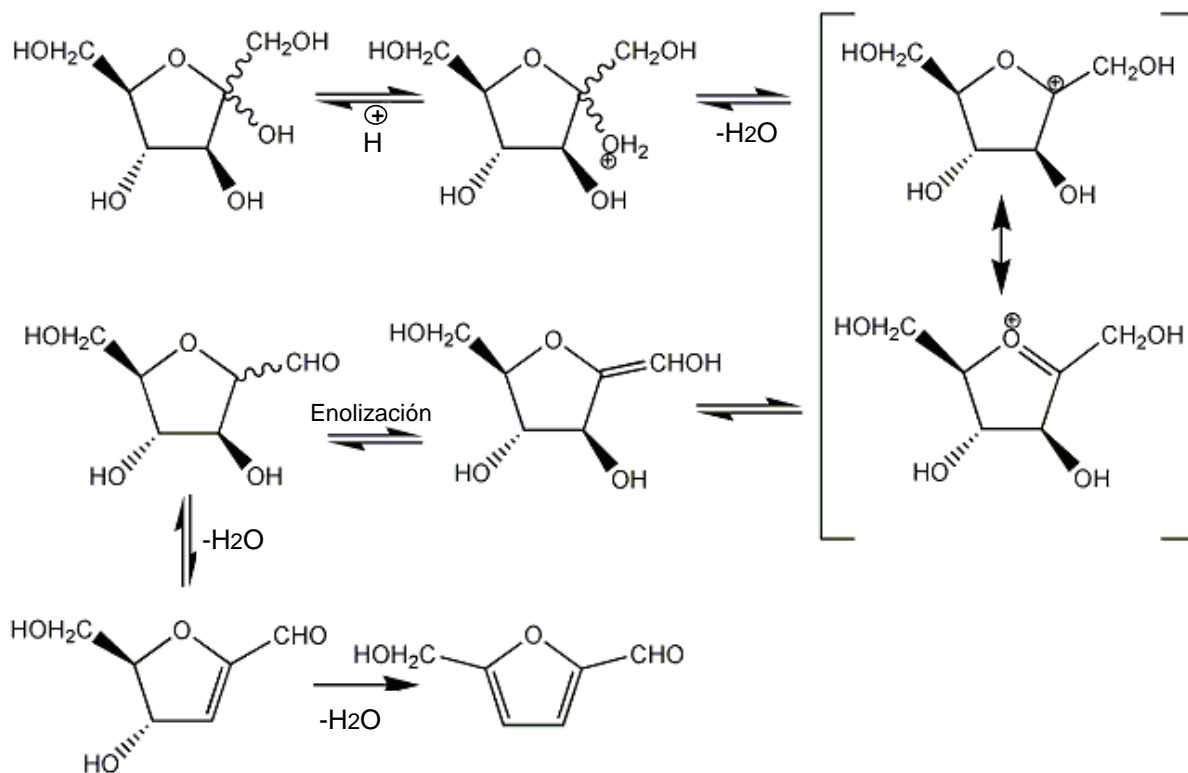


Figura 6. Obtención de HMF a partir de la D-fructosa (Modificado de: Tomassi y Rauseo. 2009)

En esta reacción se muestra la deshidratación consecutiva de la fructosa, donde se tiene como producto mayoritario el HMF (5-hidroximetilfurfural). En la literatura se proponen dos mecanismos principales en la obtención de este compuesto por medio de la reacción de caramelización, en el primero la fructosa permanece en su conformación de furanosa hasta el final de la reacción y en el segundo mecanismo se propone una apertura del anillo y la formación de un equilibrio ceto-enólico, lo que da como resultado la formación de dobles enlaces carbono-carbono que luego de la deshidratación y la ciclación producen HMF. Este último mecanismo no ha sido muy aceptado entre los investigadores, ya que no explica los altos rendimientos obtenidos a partir de la fructosa, en comparación a los que se obtienen bajo las mismas condiciones para otras hexosas como la glucosa ^[14].

El mayor rendimiento obtenido a partir de la fructosa, se debe a que la conformación de furanosa (anillo de 5 miembros) favorece la formación de HMF, mientras que en la glucosa el equilibrio tautomérico que existe entre las conformaciones de anillos de 5 y 6 miembros, a pesar de estar desplazado hacia la conformación del tipo furanosa, produce una disminución del rendimiento. Sin embargo, en presencia de solventes apróticos como el dimetil sulfóxido (Me_2SO), se ha logrado obtener 100% en rendimiento del HMF. Esto ha sido atribuido a la interacción entre el solvente y los grupos hidroxilos durante el proceso de la eliminación del agua en la molécula de fructosa. En vista de que la protonación de estos grupos es lo que determina el equilibrio tautomérico entre las dos conformaciones, la estructura furánica inicial se mantiene en este solvente, incluso para la glucosa, de manera tal que el rendimiento del HMF aumenta ^[15]. Una de las principales vías de obtención del furano actualmente se lleva a cabo a través de la descomposición térmica de la biomasa. El principal problema en la producción en masa a partir de la materia orgánica es la purificación del producto, ya que el proceso es costoso. La extracción de compuestos como el HMF de la fase acuosa tiene bajos rendimientos, por lo que deben usarse varios métodos combinados.

Aparte del HMF existe otro compuesto de mucha importancia industrial y que se comercializa actualmente como “comodity” (monómero) para la elaboración de resinas, se trata del furfural, cuya reactividad es mayor que la del HMF ^[16]. La estructura del furfural se representa en la figura 7.

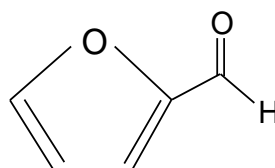


Figura 7. Estructura del furfural

El furfural es ampliamente utilizado en la elaboración de resinas, bien sea solo o en combinación con otros compuestos tales como, acetona, fenol, entre otros. Por medio de un proceso de policondensación se produce un crecimiento de la molécula y, por ende, un incremento en su peso molecular. La obtención del furaldehído se realiza principalmente mediante la descomposición térmica de biomasa rica en pentosas ^[14].

En la Figura 8 se representa la reacción en la cual el furfural homopolimeriza para formar resinas ^[17]. Este mecanismo está asociado con la formación del “caramelo”, la capacidad que tiene el furfural de polimerizar también la tienen otros productos con grupo funcional aldehído como el HMF. El color oscuro del caramelo, se atribuye, tanto a la formación de las melanoidinas (producto de la interacción de azúcares y aminoácidos en reducción, conocida como reacción de Maillard), como a las resinas que se forman por la condensación de moléculas de HMF, en el caso de la caramelización de las hexosas, y del furfural en el caso de las pentosas ^[18].

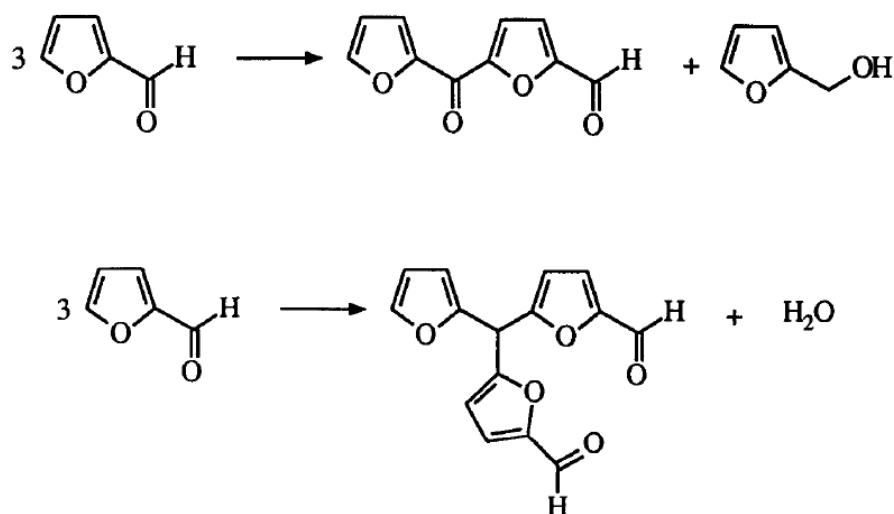


Figura 8. Policondensación del furfural (Tomado de: Tomassi y Rauseo. 2009)

La principal diferencia que existe entre la obtención del HMF y el furfural radica en la estructura del sacárido que se degrada bajo la acción de la temperatura. El furfural se produce principalmente a partir de pentosas, las cuales, industrialmente se obtienen del bagazo de la caña de azúcar, semillas de algodón, conchas de aceitunas, etc., mientras que el HMF se obtiene a partir de las hexosas, siendo la fructosa la fuente de mayor rendimiento. Analizando la estructura de ambos compuestos, furfural y HMF, se puede ver que tanto el HMF como el furfural poseen analogías con respecto a aquellos reactivos que se emplean como entrecruzadores orgánicos, tal y como sucede en el caso de la mezcla fenol-formaldehído de Multigel® (sistema gelificante para control de agua en procesos de producción de petróleo), la polimerización del furfural, guarda similitud con la formación de resinas fenol formaldehído, en la cual se produce la polimerización por el ataque nucleofílico consecutivo sobre los grupos aldehído, tal y como se describe en la Figura 9. Por este motivo resulta de gran interés para la industria petrolera el estudio de compuestos como el HMF y otros derivados reactivos provenientes de la degradación de los sacáridos. Adicionalmente, las propiedades aromáticas que tienen los furanos también podrían ser relacionadas con la estabilidad

del entrecruzamiento con poliacrilamidas, tal como ocurre con el fenol en el sistema Multigel® [14].

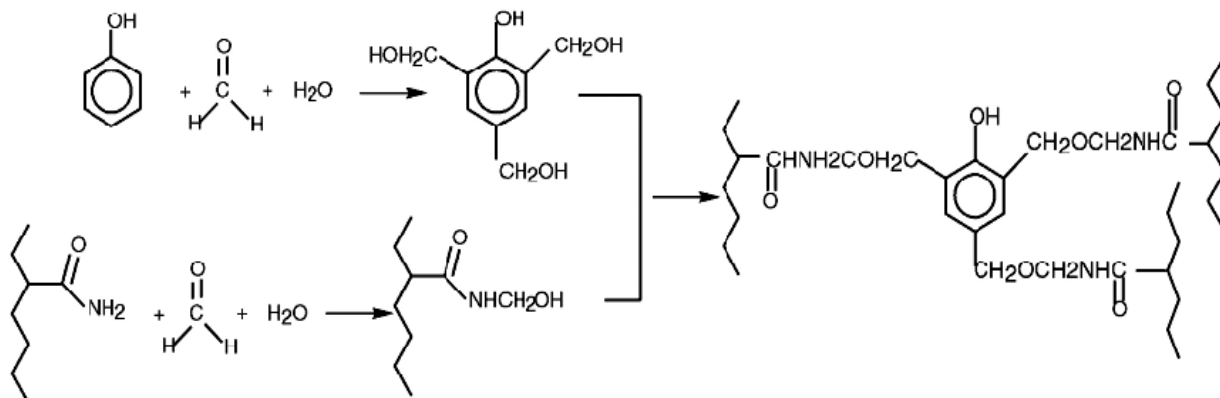


Figura 9. Reacción de Gelificación de Multigel (Tomado de: Tomassi y Rauseo. 2009)

3.5. Biomasa

La Biomasa es la materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, utilizable como fuente de energía. Esta es útil en términos energéticos, debido a que las plantas transforman la energía radiante del sol en energía química a través de la fotosíntesis, y parte de esa energía química queda almacenada en forma de materia orgánica, la energía química de la biomasa puede recuperarse quemándola directamente o transformándola en combustible.

La energía de la biomasa es un tipo de energía renovable procedente del aprovechamiento de la materia orgánica e inorgánica formada en algún proceso biológico o mecánico generalmente de las sustancias que constituyen los seres vivos (plantas, ser humano, animales, entre otros). Ver Figura 10.

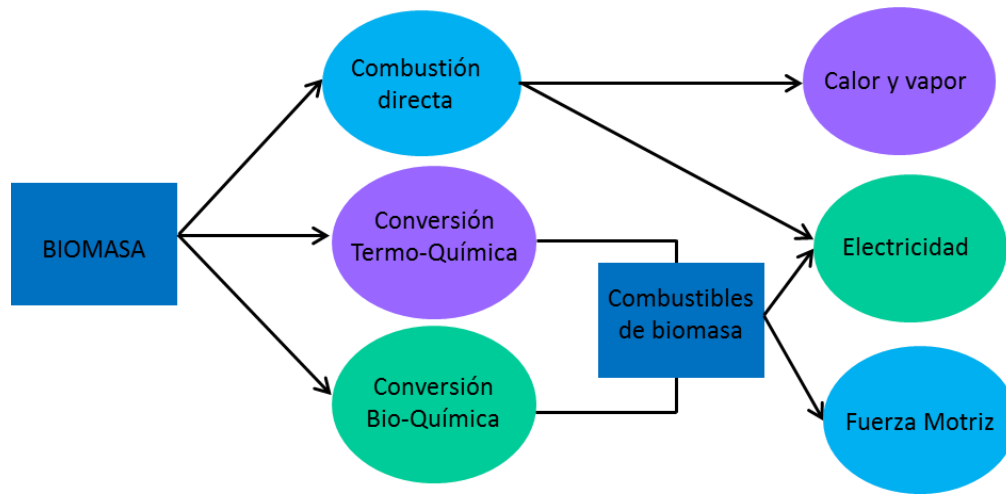


Figura 10. Procesos actuales empleados en la industria para el tratamiento de la Biomasa (Modificado de: Guía de Tecnología HTC).

La biomasa trata diferentes tipos de residuos orgánicos entre los cuales tenemos:

- Restos de Jardinería, poda y limpieza de bosques.
- Residuos orgánicos industriales: fruta, verduras y otros.
- Lodos de depuradoras.
- Algas marinas.

3.6. Carbonización Hidrotérmica

La carbonización hidrotérmica es un proceso en el cual la biomasa se calienta en agua bajo ciertas condiciones de temperatura y concentración, para crear una mezcla de productos ^[19]. El calor generado por el proceso, puede ser aprovechado para el propio proceso productivo, ya que la combustión de 1 tonelada de biocarbón, evita la emisión a la atmósfera de 2,5 toneladas de CO₂ y representa una manera conveniente de convertir la biomasa en estructuras útiles de carbono. Un punto de vista estructural a

micro y nano escala revela interesantes características que definen la utilidad y posibilidades de aplicación de los materiales carbonosos resultantes como soporte catalítico y para fines de adsorción. Mientras los tejidos débilmente conectados de las plantas dan como resultado buenos rendimientos de partículas de carbono con tamaños de poro muy pequeños ^[1].

La combustión de material fósil también genera CO₂, así al tratar combustibles como el petróleo, se produce un aumento de partículas y contenido de metales pesados en la atmósfera, además, la quema excesiva incrementa las cantidades de carbón que pueden agravar el problema del calentamiento global y los enormes problemas de salud. En cambio la combustión de la biomasa que no ha sido almacenado durante millones de años en embalses subterráneos libera dióxido de carbono que no es “nuevo” para la atmósfera de la tierra y constituye un evento de obtención de carbono neutro ^[20]. Debido a que el carbón es una de las sustancias más peligrosas al medio ambiente, por ser el combustible fósil más utilizado en el mundo, es también el que más polución causa. Por ello se ha desarrollado un proceso para la carbonización de los desechos biológicos (no fósiles, tales como; restos de establos, desechos de la producción de granos de café, cáscaras de banano, pastos u otros), con la finalidad de obtener materiales ricos en carbono con una emisión moderada y controlable de CO₂ al medio ambiente. Este proceso se conoce desde hace casi un siglo, pero la conveniencia de desarrollo no existía para entonces ^[21].

Bajo ciertas condiciones la Biomasa se calienta a unos 200 °C y mientras la naturaleza se ha tomado millones de años para convertir esa masa en carbón el proceso mencionado lo logra en menos de medio día. En el proceso se emplean catalizadores, que pueden ser ácido cítrico o sales ferrosas, que fuera de acelerar el proceso, obtienen la separación del agua contenida en los carbohidratos de la biomasa. Luego de la reacción queda un lodo compuesto de carbón pulverizado y agua en el reactor. El polvo se extrae mediante el filtrado; elementos residuales de plantas

utilizadas en el proceso como sales de fosforo y amonio pueden ser separados y utilizados para la producción de fertilizantes. En la fabricación de bioetanol se utilizan solamente 10% de los azúcares de la materia prima, mientras plantas de biogás llegan a utilizar el 50% del carbono contenido. Pero la carbonización hidrotérmica, como se denomina este proceso llega a una eficiencia de 100%. Cualquier producto orgánico, mientras tenga celulosa puede ser utilizado como materia prima. Los equipos no son de alto costo o dificultad de manejar de manera que en cualquier país se puede instalar una planta para la producción de carbón orgánico ^[22].

Se han realizado numerosos trabajos sobre el tratamiento térmico con agua de sustancias orgánicas tales como sacáridos (glucosa, sacarosa, almidón o fécula) y hasta compuestos más simples, tal como el furfural, los cuales tratados en un rango de temperaturas mayores a 150 °C, dan lugar a una mezcla de compuestos solubles en agua y un producto sólido rico en carbono ^[19]. Entre los polisacáridos de mayor potencialidad que pueden ser empleados para producir materiales carbonosos a través de la carbonización hidrotérmica, la celulosa es el material más prometedor, ya que es el material más abundante y de más bajo costo disponible ^[3]. Estudios anteriores han demostrado que las microesferas de carbono producidas por la carbonización hidrotérmica de la glucosa, sacarosa y almidón pueden ser empleados como precursores para la producción de nanoestructuras de carbono, grafito, adsorbentes y en aplicaciones como electrocatalizadores.

En la Figura 11 se muestra el esquema propuesto para el tratamiento hidrotérmico de la Biomasa y las principales aplicaciones que reciben los productos del tratamiento.

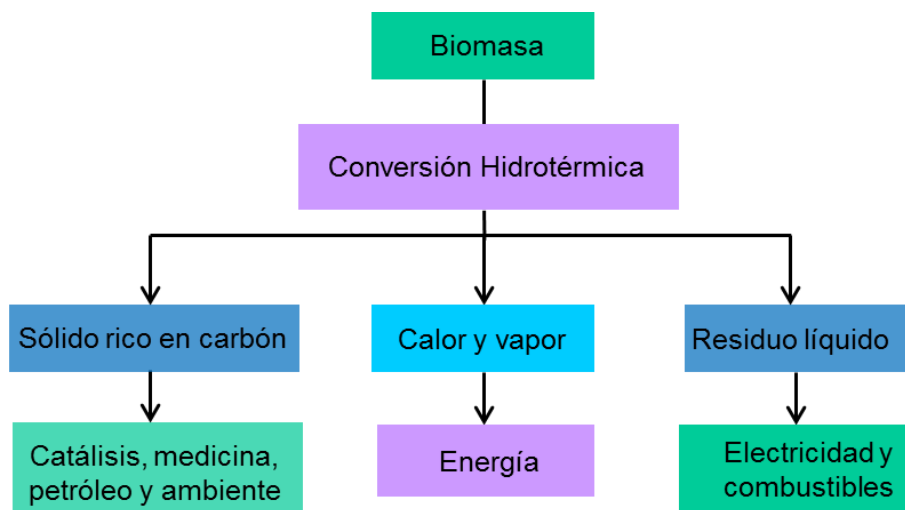


Figura 11. Procesos hidrotérmicos por carbonización de la Biomasa.

3.7. Estructuras de Carbono

Las estructuras de carbono presentan importantes aplicaciones en el campo de soportes catalíticos, fijación de carbono, adsorbentes, almacenajes de gases y fármacos, además de representar una importante familia de materiales, debido a su potencial aplicación en diversas áreas tecnológicas. Muchas de las rutas de síntesis de materiales carbonáceos requieren condiciones severas de reacción si embargo, los métodos hidrotérmicos representan una poderosa herramienta para la síntesis de materiales de carbono mediante la carbonización. Recientemente, los métodos hidrotérmicos han sido extendidos desde la síntesis de zeolitas a la formación de una gran variedad de sólidos inorgánicos nanoestructurados, convirtiéndose en una poderosa herramienta para la generación y/o procesamiento de materiales de carbono a partir de la carbonización directa de biomasa. Entre las ventajas que presenta con respecto a los métodos tradicionales de síntesis de sólidos inorgánicos, se mencionan: La posibilidad de generar estructuras híbridas metal/carbono con una alta dispersión de las especies metálicas en un solo paso de reacción; control de la morfología, tamaño y

textura de las partículas, dependiendo del precursor y la temperatura; ofrece una ruta con una eficiencia cercana al 100% de la composición de carbono con respecto a la del precursor sin la emisión de gases contaminantes a la atmósfera ^[23].

3.7.1. Nanoestructuras de Carbono

Las nanoestructuras de carbono han tenido una gran importancia en casi todas las áreas científicas desde su descubrimiento, los fullerenos, que son estructuras de carbono utilizados para aplicaciones en Microelectrónica; hasta los nanotubos de carbono, estructuras descubiertas en 1991 que poseen un gran potencial de aplicación para muchos campos de la tecnología por su resistencia, interesantes propiedades eléctricas, estructurales y termales. Estas nuevas formas alotrópicas del carbono presentan unas excepcionales propiedades eléctricas, mecánicas y químicas que han permitido su aplicación como materiales semiconductores, componentes de sensores, chips y dispositivos ópticos ^[24]. Las estructuras de carbono provenientes del tratamiento de carbonización hidrotérmica, dependen de la naturaleza de los precursores y de las condiciones de temperatura, concentración y tiempo de reacción empleados ^[25].

3.7.2. Microestructuras de Carbono

Todos los materiales de carbón están compuestos de átomos de carbono. Sin embargo, dependiendo de la organización espacial que presenten estos átomos de carbono, los materiales de carbón pueden ser muy diferentes unos de otros. Las estructuras a las que dan lugar las diversas combinaciones de átomos de carbono pueden llegar a ser muy numerosas. En consecuencia, existen una gran variedad de materiales de carbón. Para explicar las diferentes estructuras de los carbones es conveniente empezar a una escala atómica. Así, los átomos de carbono poseen una

distribución electrónica $1s^2 2s^2 2p^2$, lo que permite que los orbitales atómicos de los átomos de carbono puedan presentar hibridaciones del tipo: sp , sp^2 y sp^3 [24].

Las estructuras microscópicas pueden ser clasificadas según la escala en: subatómica, atómica, nanométrica y micrométrica. (Ver figura 12).

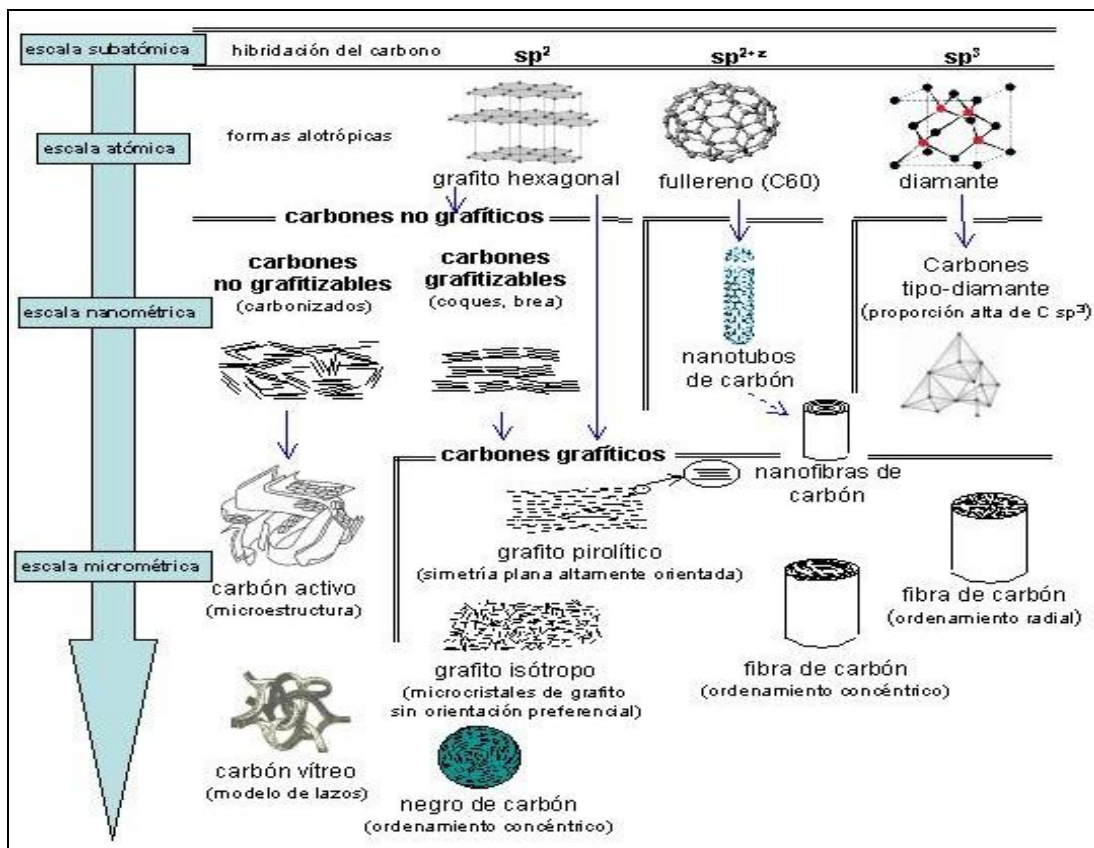


Figura 12. Clasificación del carbono y sus diferentes estructuras microscópicas (Tomado de: Terrés Eduardo. 2006)

Cuando se combinan átomos de carbono con hibridación sp^2 , cada átomo de carbono se une a otros tres en una estructura plana que da lugar a la forma alotrópica del grafito. Los átomos de carbono forman un sistema de anillos condensados que dan

lugar a láminas paralelas entre sí. Los enlaces químicos de las láminas son covalentes entre orbitales híbridos sp^2 , mientras que los enlaces entre las láminas son por fuerzas de van der Waals. Dependiendo del apilamiento de las láminas existen dos formas alotrópicas diferentes: el grafito hexagonal, que es la forma termodinámicamente estable en la que la secuencia de apilamiento de las láminas es ABAB; y el grafito romboédrico, que es una forma termodinámicamente inestable, y mucho menos abundante, con una secuencia de apilamiento ABCABC (ver figura 13) [26].

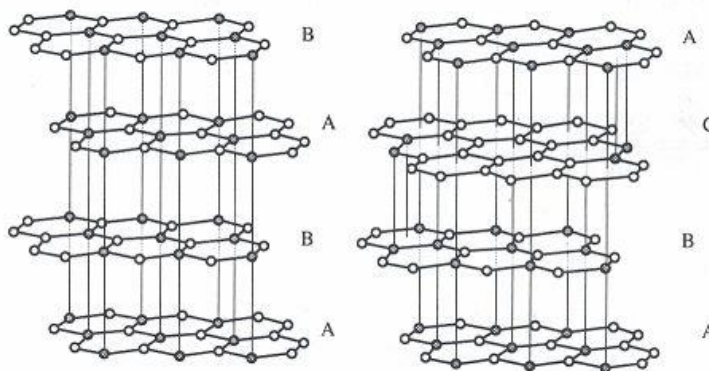


Figura 13. Estructuras del grafito hexagonal (ABAB) y del grafito romboédrico (ABCABC) (Tomado de: Terrés Eduardo. 2006)

Cuando se combinan átomos de carbono con hibridación sp^3 cada átomo de carbono se une a otros 4 formando una estructura tridimensional que da lugar a la forma alotrópica del diamante. El diamante cúbico es la estructura más habitual de esta forma alotrópica. Sin embargo, bajo ciertas condiciones el carbono cristaliza como diamante hexagonal o lonsdaleita (llamada así en honor a Kathleen Lonsdale), una forma similar al diamante pero hexagonal. Esta forma inusual del diamante se encontró por primera vez en 1967 en forma de cristales microscópicos, asociados al diamante. Con posterioridad también se ha identificado esta forma de diamante en otros meteoritos. Se cree que se forma cuando en el momento del impacto de meteoritos que

contienen grafito contra la tierra, de forma que el calor y energía del impacto transforman el grafito en diamante manteniendo en parte de la estructura hexagonal del grafito (ver figura 14).

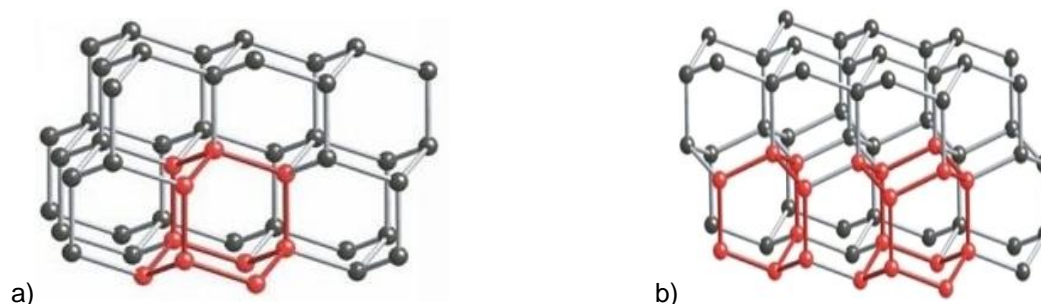


Figura 14. Representación de a) diamante cúbico y b) hexagonal (Modificado de: Zamudio, O.A. 2006)

La forma alotrópica del carbono en la cual los átomos de carbono presentan una hibridación intermedia entre la sp^2 y la sp^3 es el fullereno. Este tipo de hibridación hace posible que los átomos de carbono puedan combinarse formando hexágonos y pentágonos en estructuras tridimensionales cerradas. El fullereno más común es el C_{60} (de 60 átomos de carbono), aunque también se han descrito otros fullerenos: C_{76}, \dots, C_{100} , etc. Los nanotubos de carbono presentan también estas hibridaciones intermedias y pueden considerarse como láminas de grafito enrolladas en forma de tubos. Los nanotubos pueden ser abiertos o cerrados, en cuyo caso la estructura que cierra el nanotubo es similar a la mitad de un fullereno. Los nanotubos también pueden ser monocapa (de una sola capa) o multicapa (varias capas concéntricas) ^[24].

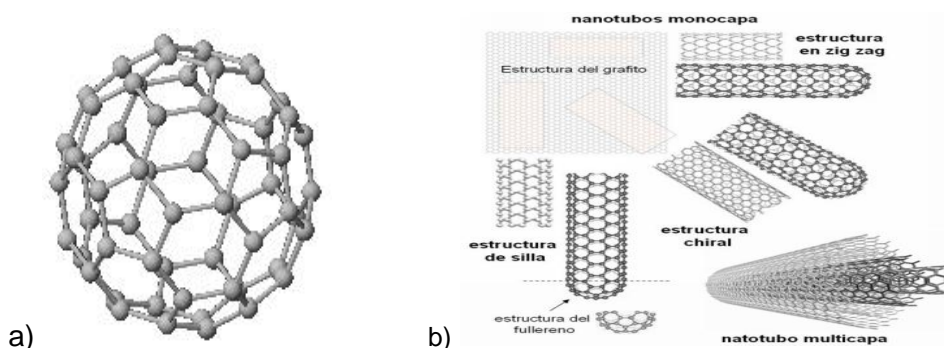


Figura 15. Representación de formas alotrópicas a) Fullerenos C_{60} y b) Diversas estructuras de nanotubos de carbono (Modificado de Terrés Eduardo, 2006).

3.7.3. Sólidos Porosos

Los sólidos porosos son usados técnicamente como adsorbentes, catalizadores y soportes de catalizadores debido a su elevada área específica [26]. De acuerdo a la definición de la IUPAC, los materiales porosos son divididos en tres clases: microporosos (< 2nm), mesoporosos (2-50 nm) y macroporosos (>50 nm). Algunos ejemplos ilustrativos son representados en la Figura 16.

Los más conocidos de la clase de los microporosos son las zeolitas, las cuales tienen excelentes propiedades catalíticas debido a que son aluminosilicatos con fuerte acidez y una estructura cristalina. Aunque la primera aplicación industrial de las zeolitas fue como adsorbente, su principal uso en la actualidad es en procesos catalíticos a nivel industrial, de refinación del petróleo, principalmente en el proceso FCC (Fluid Catalytic Cracking). Sin embargo sus aplicaciones están limitadas por la pequeña dimensión de sus poros (3-1,2) nm, siendo uno de los principales aspectos en la química de las zeolitas.

Adicionalmente se ha demostrado que la radiación electromagnética puede ser transmitida a través de microporos formados en películas metálicas, los cuales pueden ser más pequeños que la longitud de onda de la radiación. Poros de diámetros mayores a 2 nm están presentes en vidrios y geles porosos, los cuales son conocidos como materiales mesoporosos. Sin embargo estos muestran frecuentemente sistemas de poros desordenados con amplias distribuciones de tamaño [24].

Dominio Microporoso Dominio Mesoporoso Dominio Macroporoso

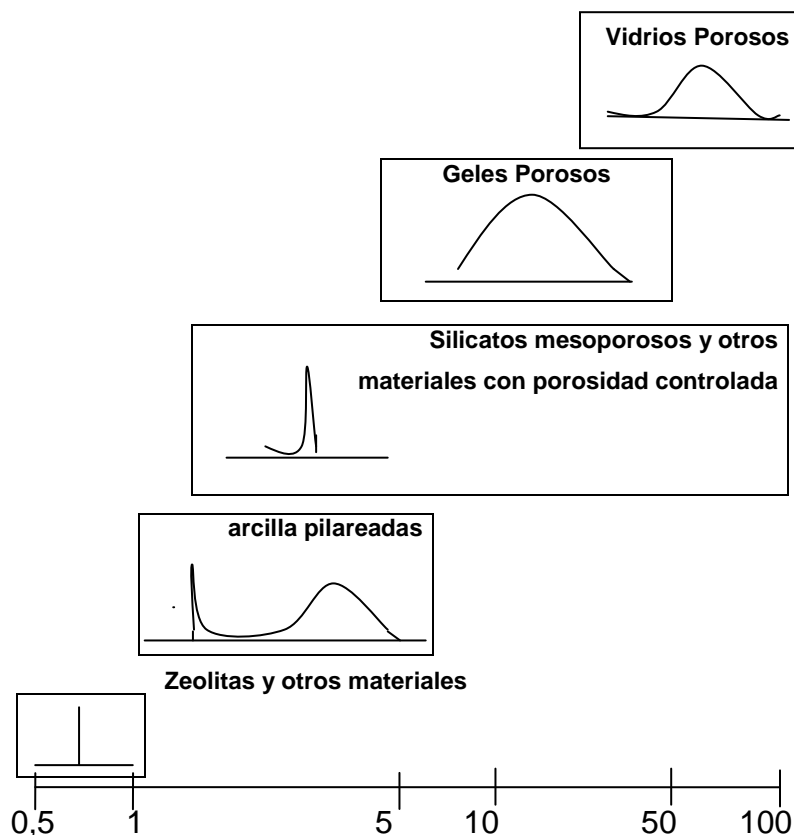


Figura 16. Ejemplos de materiales micro-, meso- y macroporosos, mostrando el dominio del tamaño de poro y las distribuciones de tamaño de poro típico (Modificado de: Terrés Eduardo, 2006)

3.7.4. Carbono Nanoporoso

El carbono poroso (con áreas superiores a 1000 m²/g) ha sido estudiado y aplicado como adsorbente o material de electrodos, sin embargo, el interés por las síntesis de carbono mesoporoso surge por sus posibles aplicaciones en procesos de adsorción y separación de compuestos moleculares orgánicos voluminosos, capacitores de doble capa y baterías recargables. Se ha reportado el uso de carbono grafitizado en cromatografía de gases y algunas otras aplicaciones, en donde generalmente se presentan como agregados de nano partículas; aunque muestran una baja resistencia mecánica. También se ha reportado la síntesis de carbono poroso grafitizado por medio de la impregnación de sílice porosa con resinas fenólicas y espumas de carbono grafitizado (con un área específica de 1037 m²/g) de alta conductividad térmica, los cuales son esencialmente materiales macroporosos ^[24]. El control de la mesoporosidad en carbonos grafitizados es difícil, porque la grafitización frecuentemente tiende a deteriorar significativamente la estructura porosa, especialmente en el rango de microporosos y mesoporos. Los materiales de carbono macroporosos con estructuras inversas de ópalo han sido reportados, pero el método basado en el moldeado con cristales de ópalo de sílice poroso depende del tamaño de los cristales de ópalo por lo que no es tan fácil generalizar este procedimiento a la síntesis de estructuras periódicas de carbono con sistemas periódicos microporosos o mesoporosos ^[25]. Este carbono poroso tiene un arreglo periódico tridimensional en las escalas de las longitudes de onda ópticas y puede presentar diferentes estructuras dependiendo de las condiciones de síntesis, la estructura de carbono poroso obtenido a partir del ópalo inverso da excelentes ejemplos de cristales fónicos ópticos, dieléctricos y metálicos; difractan fuertemente a la luz y pueden ser una ruta hacia obtener materiales fónicos de banda ancha.

Diversas partículas coloidales de sílice han sido usadas como molde para preparar estructuras de carbono altamente ordenado, no obstante, este método parece

ser más apropiado para la síntesis de carbono macroporoso. Este tipo de carbón es frecuentemente obtenido por impregnación de cristales coloidales con precursores orgánicos, tales como la sacarosa y pueden poseer un apreciable número de microporos complementarios.

Los tamices moleculares como las zeolitas Y, β y L y más específicamente los silicatos mesoporosos, poseen varias características atractivas; alta área específica, forma definida del poro, estrecha distribución de tamaños de poro, gran volumen total de poro y la posibilidad de variar su tamaño promedio de poro para ser usados como moldes a escala nanométrica, para la síntesis de nuevas estructuras de carbono mesoporoso con altas áreas específicas y un arreglo periódico de poros con diámetros uniformes. Las nanoestructuras orgánicas, inorgánicas, híbridos orgánicos-inorgánicos, o materiales compuestos nanoporosos (silicio-carbono), presentan grandes ventajas para facilitar la integración y miniaturización de diversos dispositivos (nanotecnología), induciendo así una conexión entre los mundos orgánico, inorgánico y biológico. Sin embargo las nanoestructuras resultantes, debido a su grado de organización, y a sus propiedades fisicoquímicas, ciertamente dependen de la naturaleza química de los componentes orgánicos e inorgánicos y de la sinergia entre sus componentes. De esta manera el grado de accesibilidad y la curvatura de las mismas es un punto clave en el diseño de materiales nanoestructurados.

El estudio de las propiedades básicas y las posibles aplicaciones de las nuevas estructuras de carbono poroso altamente ordenado, obtenido a partir de los silicatos nanoporosos ya conocidos es una alternativa para el desarrollo de posibles aplicaciones de carbono nanoestructurado [24].

3.7.5. Nanotubos de Carbono

Los nanotubos de carbono (CNT), pueden ser considerados como cilindros generados por el enrollamiento de hojas individuales de grafito (grafeno), formado por átomos de carbono en hibridación sp^2 . Donde a_1 y a_2 son los vectores de la red primitiva hexagonal. La posición y la longitud del vector R , conecta un origen al punto de la red que define el índice del nanotubo, determina la helicidad y el diámetro del tubo (ver figura 17).

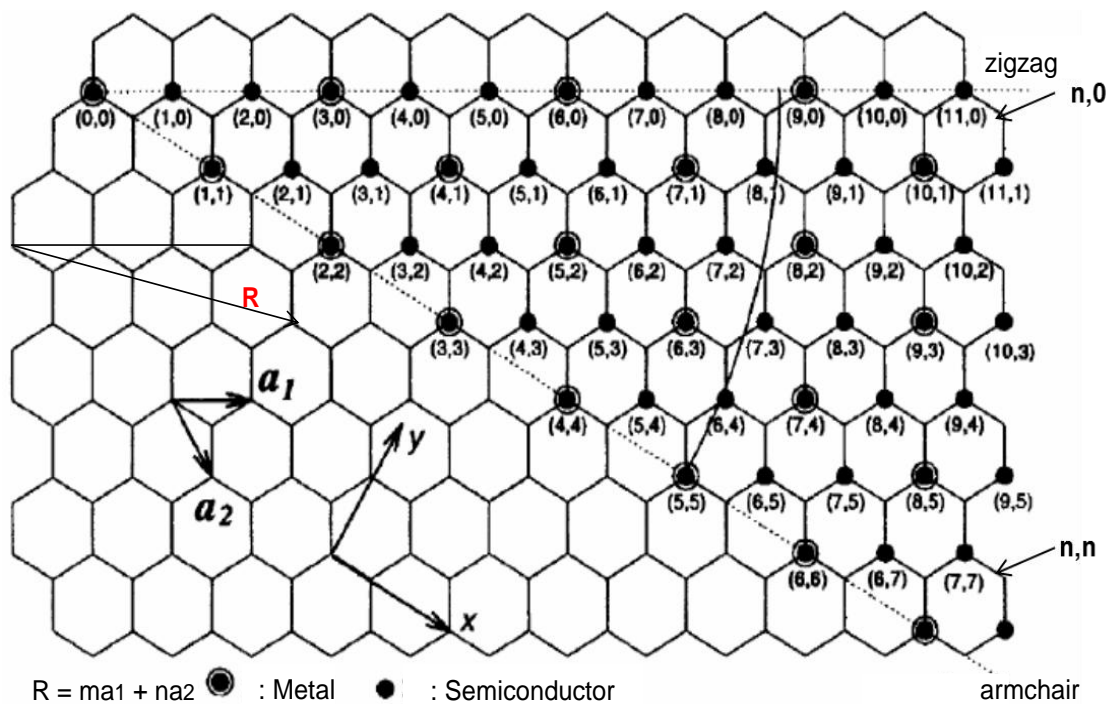


Figura 17. Esquema de indexación que muestra el procedimiento de plegado para crear nanotubos a partir de hojas de grafeno (Tomado de: Zamudio, O.A. 2006)

Todos los nanotubos tipo (n,n) forman tubos “armchair” y todos los tubos $(n,0)$ son tubos “zigzag”. Diferentes tipos de nanotubos son definidos por los valores de m y n , basados en predicciones teóricas, nanotubos de una sola capa pueden ser metálicos

o semiconductores, dependiendo de su diámetro y arreglo helicoidal ello se basa en la estructura de bandas de una hoja de grafito bi-dimensional y en las condiciones periódicas de la frontera a lo largo de la dirección de la circunferencia. Los nanotubos de carbono pueden estar formados por multicapas y rodeadas por varias capas gráficas separadas por una distancia de 3,4 a 3,6 Å. Las propiedades de los nanotubos de carbono son una combinación de tamaño, estructura y topología, los que nos da una amplia variedad de tipos de nanotubos con propiedades extraordinarias. La construcción básica de su estructura es el enlace covalente C-C (como un plano grafítico), el cual es uno de los más fuertes en la naturaleza, el perfecto alineamiento de la red a lo largo del eje del tubo y la cerrada topología de los nanotubos les da propiedades inusuales como es su estructura electrónica, la cual también es dependiente de la helicidad de la red y de su elasticidad, además de las propiedades del plano grafítico, como es su alta conductividad, excelente resistencia y dureza, especificidad química e inerte químicamente.

Además de las dimensiones nanométricas dan una alta área específica de gran utilidad en diversas aplicaciones fisicoquímicas. El área específica de los nanotubos de carbono multicapas han sido determinados por el método BET (Brunauer, Emmett y Teller) y esta alrededor de 10-20 m²/g, la cual es mucho mayor que la del grafito, pero pequeña en comparación a los carbones activados porosos, mientras que el área de los nanotubos de carbono de una sola capa es de orden de magnitud mayor. La densidad de los nanotubos de carbono de una sola capa puede ser de hasta 0.6 g/cm³, y la densidad de los nanotubos de carbono multicapas puede variar de 1 a 2 g/cm³ dependiendo de la constitución de las muestras ^[24].

Las propiedades de los nanotubos de carbono son muy superiores a las fibras de carbono, aunque los nanotubos de carbono no son estrictamente considerados como un sistema poroso, muchas aplicaciones que han sido propuestas dependen en gran medida de sus propiedades mecánicas y electrónicas. Dentro de estos se pueden

incluir a los materiales compuestos (composites) conductores, a los dispositivos para almacenamiento y conversión de energía, biosensores, emisores de campo, medios de almacenamiento de hidrogeno, dispositivos semiconductores de tamaño nanométrico, puntas de prueba e interconectores. Las investigaciones han reportado que los nanotubos de carbono pueden ser producidos por técnicas tan diferentes como el arco eléctrico, pirolisis de hidrocarburos sobre catalizadores, vaporización láser de grafito y por electrólisis de sales metálicas usando electrodos de grafito. Los productos pueden exhibir varias morfologías, por ejemplo, nanotubos rectos, rizos, hemitoroidal, ramificados, espirales, helicoidales entre otras ^[26].

3.8. Aplicación de partículas carbonáceas para el control de agua de producción excesiva en pozos petroleros

Los materiales de carbono altamente funcionalizados constituyen una alternativa del uso de polímeros. La adición de este tipo de material a los sistemas gelificantes, representan una solución para pozos con excesiva producción de agua. Las partículas carbonáceas generadas por carbonización hidrótermica, están rodeadas en su superficie por grupos hidrófilicos los cuales aumentan la adsorción de agua y permite el uso de este tipo de material como agregado para la síntesis de microgeles híbridos, geles termorreversibles para inyección de vapor debido a que estos soportan temperaturas mayores a 200 °C y en la síntesis de geles híbridos para adsorción de fenoles en aguas de producción.

Los geles a usar en el control del agua en las fases de explotación deben cumplir con ciertas características, el sistema a usar debe ser coherente; es decir, en el sistema de dos componentes formado por una sustancia sólida en una fase líquida, ambos deben extenderse continuamente y completamente a través del sistema. La adición de estas partículas garantiza la no modificación de las propiedades de compatibilidad del

gel con el sistema de recuperación de crudo. Adicionalmente, el gel a utilizar debe presentar un comportamiento similar al de los sólidos bajo la aplicación de fuerzas mecánicas.

En Venezuela, PDVSA - INTEVEP, S.A, ha desarrollado una tecnología llamada Multigel[®], usado para el control de la excesiva cantidad de agua en los procesos de producción de petróleo, aplicable tanto a pozos inyectoros como productores. La tecnología Multigel[®] puede ser configurado como gel sellante, el cual es de consistencia fuerte y otro de consistencia suave conocido como Gel no sellante. Los sistemas sellantes divergen todo el flujo de la zona donde se coloca el volumen del gel, mientras que en el caso de los sistemas no sellantes, estos ejercen un efecto no proporcional a las permeabilidades efectivas, siendo sellado el flujo mayormente al agua que al petróleo en una misma arena. Este tipo de sistema gelificante se usa en formaciones que presentan heterogeneidades o canalizaciones, en zonas que aún poseen reservas petrolíferas importantes, por lo tanto, requieren una reducción de la producción de agua sin afectar significativamente la producción de petróleo en la misma arena o zona del yacimiento asociada al pozo ^[44].

4. ANTECEDENTES.

El estudio de la síntesis de materiales carbonosos vía hidrotérmica, abarca diferentes áreas de la ciencia y se ha venido desarrollando con gran interés en los últimos años, motivado a su potencial aplicación en adsorbentes, materiales de filtros, catalizadores, electrodos, células de combustible de carbono y otros. Recientemente, se ha prestado mucha atención al uso de los carbohidratos para producir materiales carbonosos funcionalizados, la carbonización es el método más ampliamente usado debido a que desde el punto de vista económico, medioambiental y social resulta favorable [27].

Entre algunos de los estudios realizados en los últimos años sobre síntesis de materiales carbonosos por tratamiento hidrotérmico se tienen:

X. Sun y Y. Li, 2004 [28]. Desarrollaron una ruta de síntesis hidrotérmica de microesferas de carbono coloidales con un rango de tamaños de 0,15-1,50 μm , a partir de soluciones acuosas de glucosa. Encontraron que las esferas poseen gran reactividad e hidrofiliidad, pues este formado coloidal hereda los grupos funcionales de las superficies del material de partida, lo cual facilita la carga con nanopartículas de metales nobles (NMNPs) como Ag, Au, Pd y Pt para formar estructuras híbridas integradas por capas de diferentes tamaños. Las esferas de carbono fueron preparadas a partir de glucosa en condiciones hidrotérmicas a 160-180 $^{\circ}\text{C}$ lo que condujo a la reacción de aromatización y carbonización. De acuerdo a los resultados obtenidos afirman que por debajo de 140 $^{\circ}\text{C}$ y en un tiempo menor a 1 hora no se forman esferas de carbono, en cuanto se refiere al rendimiento de producto sólido. Sin embargo, observaron en la solución el color rojo-naranja y aumento de la viscosidad indicando que algunos de los compuestos aromáticos y oligosacáridos ya se habían formado en el

paso denominado polimerización. Cuando la solución alcanza una sobresaturación crítica (mayor capacidad nucleante que puede alcanzar un determinado tipo de partículas, por ejemplo en este caso se logra a condiciones 0,5 M a 160 °C y 3 h) se produce una única y corta ráfaga de nucleación, permitiendo a los núcleos resultantes crecer de manera uniforme e isótropa por difusión del soluto hacia la superficie de las partículas y así alcanzar un tamaño final, este proceso es inducido por la deshidratación intermolecular de oligosacáridos u otras macromoléculas formadas en los primeros pasos de la reacción. Ellos propusieron el siguiente esquema para las reacciones que ocurren durante el tratamiento:

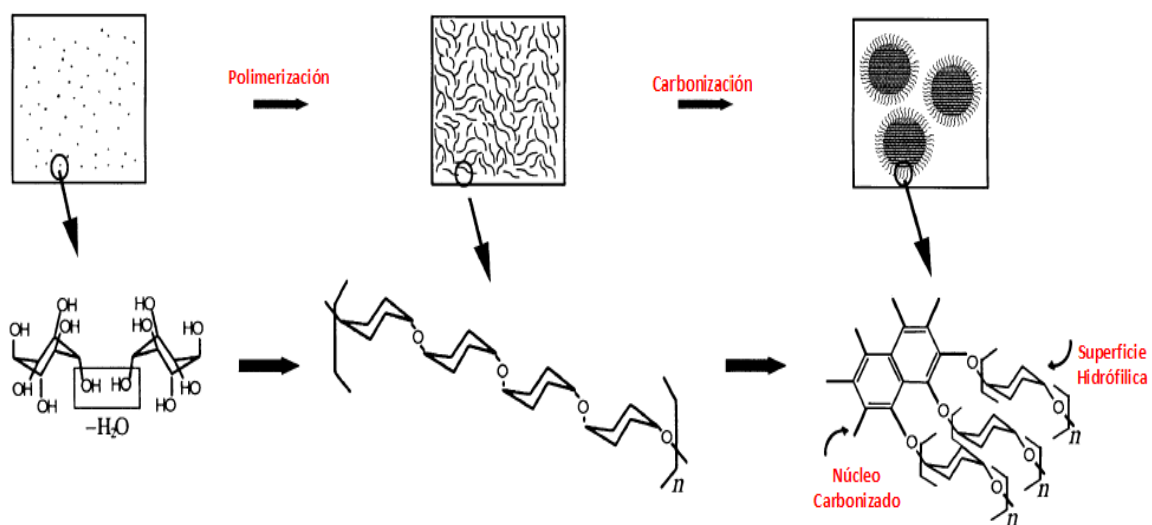


Figura 18. Esquema del crecimiento de las esferas de carbono (la etapa de deshidratación representada por anillos aromáticos y polisacáridos (Modificado de: Xiaoming Sun y Yadong Li, 2004).

M. M. Titirici y Col, 2007 ^[29]. Elaboraron una síntesis directa de carbonos mesoporosos por carbonización hidrotérmica de desechos de pino, conos de pino, hojas de roble y remolacha azucarera en presencia de ácido cítrico como catalizador. Dispensaron 5,20 g de la biomasa en 40 ml de agua destilada y añadieron 10 mg de ácido cítrico para

asegurar las condiciones de carbonización, la mezcla se colocó en un reactor de acero inoxidable recubierto de teflón con una capacidad de 60 ml y se llevó a 200 °C durante 16 horas. El producto final se filtró, se lavó con agua destilada y etanol, finalmente se secó a 60 °C durante 4 horas. Observaron que las estructuras obtenidas presentaron un rango de tamaños entre 20-200 nm, que dependen del tiempo y de la temperatura de reacción. Adicionalmente encontraron que las hojas de roble que fueron tratadas hidrotérmicamente, presentaron un cambio completo en la estructura hacia un sistema cúbico poroso con elementos estructurales en el rango de 20-50 nm. Caracterizaron el material carbonáceo por medidas de adsorción de N₂ obteniendo un diámetro de aproximadamente 12 nm y las medidas de área superficial absoluta arrojaron 34 m²/g solo para el material mesoporoso, en cambio la medición correspondiente al material original seco no reveló porosidad detectable en absoluto.

C. Chen y Col, 2009 ^[30]. Evaluaron un nuevo desarrollo en dos etapas para la síntesis de esferas coloidales de carbono monodispersas bajo condiciones suaves. En la primera etapa disolvieron 11,89 gramos de glucosa monohidratada en 600 ml de agua desionizada, seguida de agitación y ultrasonido para homogenizar la solución, colocaron la solución en un reactor de acero inoxidable con una capacidad de 1000 ml, al sellarlo se calentó a 180 °C durante 4 horas con agitación constante a 800 rpm y luego se enfrió a temperatura ambiente. Observaron que la suspensión de partículas presentó diferentes colores como el marrón oscuro dependiendo del tamaño de partícula. En la segunda etapa las partículas sintetizadas en la primera etapa se usaron como semilla para esta nueva síntesis y así capturar partículas de un mismo tamaño, las esferas de carbono de 93 nm de diámetro, fueron divididas en cuatro partes y colocadas en reactores como el usado en el primer caso pero fijando un volumen final de 600ml, seguidamente se adicionó una cantidad adecuada de glucosa para obtener concentraciones de 0,1; 0,2; 0,3 y 0,4 M para favorecer la generación de partículas con una distribución controlada de tamaños entre 0,16-0,40 μm como se observa en la

Figura 19. Encontraron que el rango de temperatura adecuado es 160-180 °C. A temperaturas menores les fue difícil obtener coloides de carbono y a temperaturas mayores conducía a la nucleación acelerada de las moléculas de glucosa, con un fuerte descenso de la concentración del monómero, lo cual llevaba a la formación de múltiples formas o tamaños en los productos debido a la policondensación.

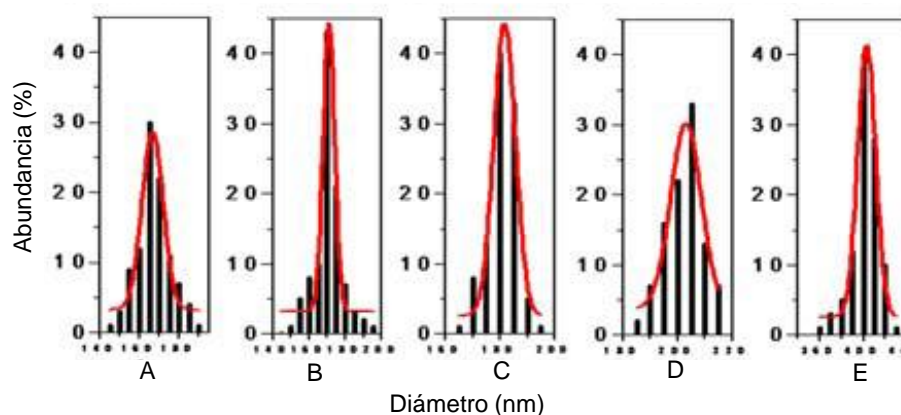


Figura 19. Distribuciones de tamaño de las esferas coloidales obtenidas en el paso final de la reacción.

M. Sevilla y A. B. Fuertes, 2009 ^[31]. Sintetizaron microesferas de carbono con tamaño y diámetro ajustable por la carbonización hidrotérmica de glucosa, sacarosa y almidón de papa en agua hasta un rango de concentraciones de 0,1-1,0 M y la solución se colocó en un reactor de teflón alineado a temperaturas entre 170-240 °C en periodos de tiempo de 0,5-15,0 horas, el producto sólido lo recolectaron por centrifugación, lavaron con agua destilada y cetona, se secó a 100 °C durante 2 horas. El material obtenido se componía de aglomerados de partículas esféricas de carbono con tamaños de aproximadamente 2-5 μm . Determinaron que el tamaño de las partículas puede modificarse por las condiciones de síntesis, es decir, concentración de la solución acuosa del sacárido, la temperatura del tratamiento hidrotérmico, el tiempo de reacción y el tipo de sacárido empleado. Además proponen la formación de los sólidos carbonosos como consecuencia de la deshidratación, la condensación o polimerización

y las reacciones de aromatización. Desde el punto de vista químico las microesferas obtenidas poseen una estructura de núcleo coraza, que consta de un núcleo muy aromático (hidrofóbico) y una capa hidrófila que contiene una alta concentración de grupos funcionales reactivos de oxígeno (hidroxilo/fenólicos, carbonilo y carboxílicos). Además del residuo sólido obtuvieron soluciones acuosas solubles (furfural, hidroximetilfurfural, ácidos y aldehídos) y gases (CO_2 , CH_4 y otros). Los autores propusieron el esquema de reacción mostrado en la figura 20:

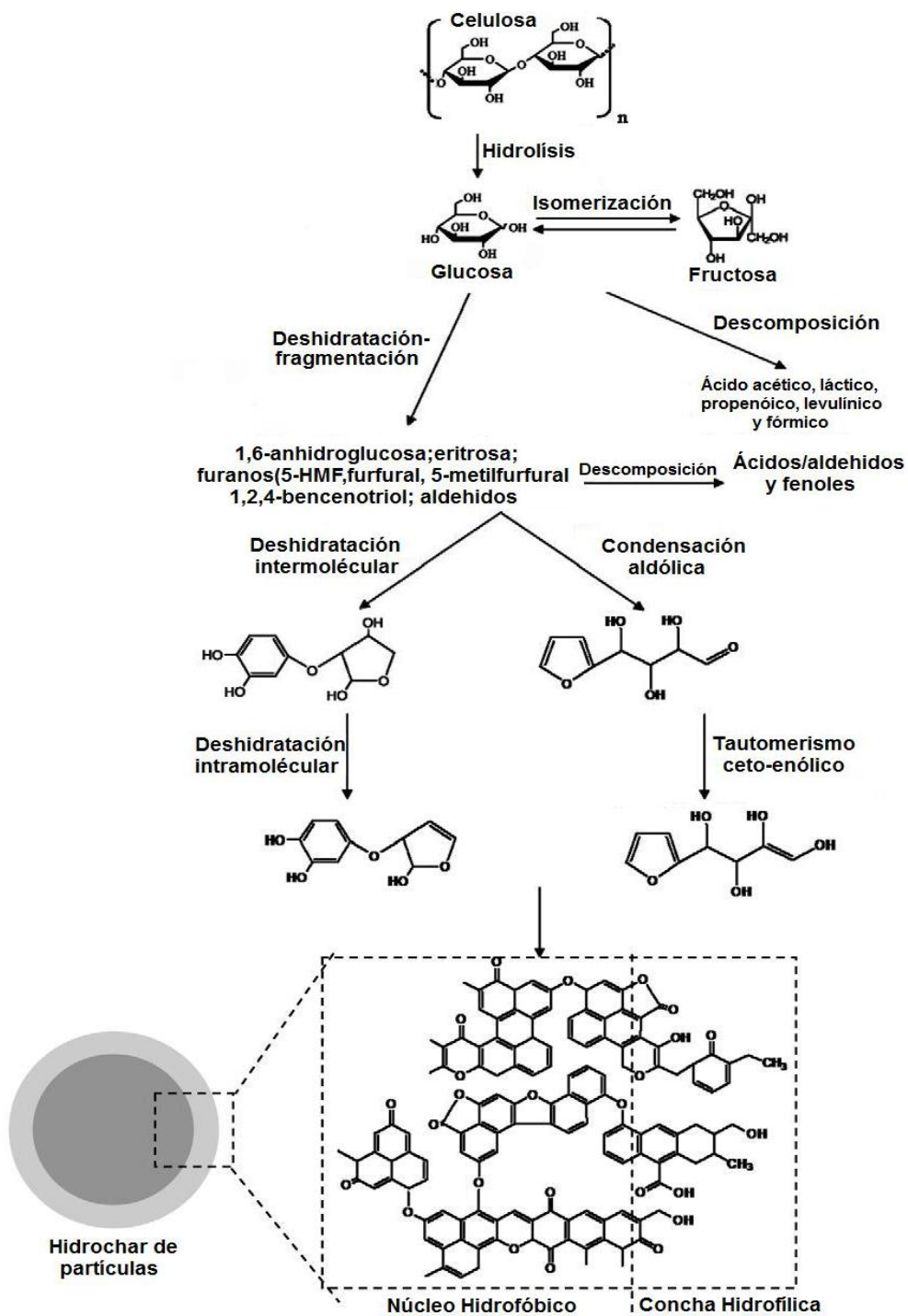


Figura 20. Esquema secuencial para la formación de partículas de carbón por tratamiento hidrotérmico de celulosa (Modificado de: Sevilla y Fuertes, 2009).

M. M. Titirici y M. Antonietti, 2009 ^[32]. Analizaron el proceso de carbonización hidrotérmica de diferentes carbohidratos, sintetizando materiales de carbono a partir de glucosa, xilosa, maltosa, sacarosa, amilopectina, y almidón, los cuales fueron tratados bajo condiciones hidrotérmicas a 180°C.

Demostraron que a esas condiciones todas las hexosas de azúcares sin importar la complejidad de las mismas, se degradan a (hidroximetil) furfural, el cual finalmente se condensa en un material de carbono que presenta semejanzas morfológicas y estructurales de los compuestos de partida. En cambio los derivados de la xilosa se deshidratan a furfural, y estos a su vez reaccionan para producir estructuras de carbono muy similares a las obtenidas a partir de estructuras puras de furfural (mayor contenido de estructuras aromáticas de carbono) ver Figura 21. Después de caracterizar los productos a través de Microscopia Electrónica (MEB) de Barrido, Espectroscopia Infrarrojo (FTIR) y Resonancia Magnética Nuclear (RMN), se analizó la conexión en relación con la morfología y la estructura local concluyendo que la reacción de carbonización ocurre en tres pasos:

- La deshidratación de los carbohidratos a Hidroximetilfurfural (HMF).
- La polimerización hacia polifuranos
- Deshidratación intermolecular a través de la carbonización.

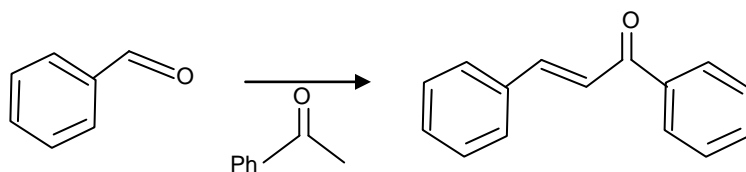


Figura 21. Alguna de las reacciones de condensación aldólica que toman lugar después de la deshidratación del material de partida (Modificado de Titirici y Antonietti, 2009).

S. Ratchahat y Col, 2010 ^[33]. Mejoraron los métodos para sintetizar microesferas de carbono sin catalizador a través de un proceso sencillo usando almidón nativo y modificado como material de partida. Ellos observaron que en el proceso hidrotérmico el almidón se hidroliza, se deshidrata y polimeriza para formar microesferas de carbono en el agua como medio sin la participación de solventes peligrosos y una vez que el sólido se secó, fue calcinado bajo atmósfera de nitrógeno para desarrollar su sistema de poros. Emplearon dos tipos de almidón, con la finalidad de observar las diferencias entre el tamaño y la morfología de las partículas resultantes. Esto lo observaron por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) donde se muestra claramente que las partículas de carbono tienen su morfología perfectamente esférica, superficie lisa y las distribuciones del tamaño de partícula en un rango de (0,4 - 4) μm para ambos tipos de almidón, determinadas por la técnica de difracción láser (mastersizer). Los autores observaron que el tamaño de partícula depende fuertemente del tipo de almidón empleado, debido a que las microesferas provenientes del almidón modificado tienden a menor tamaño de partícula que las provenientes del almidón nativo, a causa de que el almidón modificado tiene mayor solubilidad en agua que los almidones nativos. Después del proceso de calcinación bajo atmósfera de N_2 , determinaron el área superficial empleando el método BET con adsorción física de N_2 , observando que el área superficial aumentó de (1-5) m^2/g a (400- 500) m^2/g y la caracterización por difracción de rayos X (DRX) indicó cristalinidad al mostrar una estructura semi-hexagonal de grafito.

También se puede mencionar un estudio realizado sobre las propiedades morfológicas y térmicas del almidón de yuca:

Guang-yue Ren y Col, 2010 ^[34]. Estudiaron la morfología granular, microestructura y propiedades térmicas del almidón de yuca micronizado el cual fue preparado por un tratamiento de molienda, el almidón seco fue disuelto en alcohol anhidro, la suspensión

se dividió y se colocó en diferentes latas desgasificadas y en cada una 14 bolas de acero inoxidable, la operación de molienda fue hecha por 6, 18, 30, 42 y 54 horas a 500 rpm para obtener muestras con diferentes tamaños de gránulos. El análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) indicó la morfología en los cambios del gránulo del almidón durante el tratamiento de molienda. La distribución del tamaño de gránulo fue determinada usando un analizador de tamaño de partícula (masterziser 2000, Malvern Co, UK). El análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), indicó que las propiedades térmicas como la temperatura pico máxima (T_p) del proceso de gelatinización y la temperatura de transición vítrea (T_g) de los gránulos disminuyó al reducirse el tamaño del almidón micronizado, al igual que el índice de altura máxima para cada pico (PHI). Cuando el tamaño del gránulo se redujo a $9,11 \mu\text{m}$, notaron una tendencia de los mismos aglomerarse. Observaron también que la granulometría tiene un efecto significativo sobre las propiedades de gelatinización del almidón de yuca.

5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

5.1. Materiales

Para las síntesis de las partículas de carbono se emplearon los siguientes reactivos:

- ❖ Almidón de yuca nativo proveniente de la empresa de producción nacional INVEYUCA, con las siguientes características (ver Tabla 1)

Tabla 1. Almidón nativo de yuca.

| Polímero | Peso Molecular Mw. fabricante (g/mol) | Nombre Comercial |
|----------|--|------------------------|
| Almidón | 10^5 a 10^6 | Almidón nativo de Yuca |

- ❖ Almidón modificado de papa proveniente de Baroid Driling Fluids un producto de la línea de servicios de Halliburton, empresa de servicio transnacional (ver Tabla 2).

Tabla 2. Almidón modificado de papa.

| Polímero | Peso Molecular Mw. fabricante (g/mol) | Nombre Comercial |
|----------|--|------------------|
| Almidón | No especificado | DEXTRID® |

- ❖ Almidón nativo de maíz proveniente de Driling Fluids producto de la línea de servicios Baker Hughes (ver Tabla 3).

Tabla 3. Almidón modificado de maíz.

| Polímero | Peso Molecular Mw. fabricante (g/mol) | Nombre Comercial |
|----------|--|------------------|
| Almidón | No especificado | BIO-LOSE® |

Tabla 4. Composición fisicoquímica del agua empleada en la síntesis de las partículas carbonáceas.

| Elementos | Concentración (ppm) |
|-------------------------------|---------------------|
| Ca ²⁺ | 141,00 |
| Mg ²⁺ | 10,00 |
| Na ⁺ | 31,60 |
| CO ₃ ²⁻ | 10,00 |
| HCO ₃ ⁻ | 329,00 |

- ❖ Agua desionizada. (Resistibilidad=18,2 MΩ/cm)
- ❖ Almidón nativo de yuca, INVEYUCA
- ❖ Glucosa, distribuida por farmacia Colinas de Carrizal. Urbanización Montaña Alta.
- ❖ Almidón modificado de papa (DEXTRID®), Halliburton
- ❖ Almidón modificado de maíz (BIO-LOSE®), Driling Fluids
- ❖ Ácido cítrico (C₆H₈O₇), suministrado por Tecnoquim, C.A.
- ❖ Hidróxido de sodio (NaOH) 2N. (Riedel-de Haën sigma-aldrich)
- ❖ Ácido cítrico (HCl) 0,05N. (Fischer Scientific Company)
- ❖ Ftalato ácido de potasio (C₈H₁₁O₄K) 0,04M. (Riedel-de Haën)
- ❖ Reactor de acero inoxidable, capacidad 100 ml, limite de temperaturas (300°C).
- ❖ Frascos termorresistentes, marca Pirex, para altas temperaturas (200°C).
- ❖ Reactor de Vidrio para altas temperaturas (600°C).

5.2. Equipos

- ❖ Balanza analítica, marca Citizen CY360. Didacta C.A.
- ❖ El ajuste y medición de pH fueron realizados con un pH metro digital marca 691 pH Meter Metrohm.
- ❖ Plancha de calentamiento, marca Corning a (70-80) °C, Stirrer/Hot plate.
- ❖ Estufa marca Thomas Scientific, donde se realizaron las reacciones de carbonización hidrotérmica a (180 -200) °C.
- ❖ El filtrado de las muestras sólidas se llevó a cabo bajo vacío en un embudo Büchner de porcelana y empleando papel de filtro de tamaño de poro $>10\mu\text{m}$.
- ❖ El secado de las muestras para el estudio de morfología de las partículas se llevó a cabo en una Estufa modelo Yamato Constant Temperatura Oven DKN 600.
- ❖ El tamaño de las partículas sólidas se determinó por la técnica de Granulometría láser, empleando un equipo marca Malvern, modelo Mastersizer 2000 para partículas en el rango micrométrico (entre 0,02 y 2000 micras).
- ❖ Las micrografías de las partículas fueron obtenidas mediante el empleo de un microscopio electrónico de barrido marca FEI, modelo Quanta FEG 250. El equipo trabaja con filamento de Emisión de Campo. Las muestras fueron analizadas en bajo vacío y sin requerir preparación previa (Microscopio Electrónico).
- ❖ Los espectros FTIR se obtuvieron con un espectrofotómetro marca Nicolet 6700 Thermo Electron Corporation en un intervalo de $4000-400\text{cm}^{-1}$ con 32 barridos y resolución de 4cm^{-1} . Las muestras fueron analizadas empleando pastillas de KBr en proporción muestra:KBr definida.
- ❖ La cristalinidad del sólido sintetizado se analizó por difracción de rayos X (DRX) en un Difractómetro de Rayos-X, marca Panalytical, modelo X'Pert Pro con ánodo de cobre (Cu) y la geometría empleada en el análisis fue θ - θ .
- ❖ Las medidas del área superficial se llevaron a cabo por absorción de CO_2 en un Analizador de área superficial y tamaño de poros por adsorción de gas (BET)

- ❖ La determinación del contenido de carbono e hidrógeno total en la muestra se realizó en un Analizador Elemental Leco TruSpec® CHN, posee celdas IR y emplea como gas de combustión O₂ y gas de arrastre He.
- ❖ El tamaño de las partículas suspendidas en el líquido se determinó por difracción dinámica de luz láser en un “Analizador de Tamaño de Partícula”, marca Malvern, modelo Zetasizer Nano-ZS en el rango sub-micrométrico (entre 0,6 y 6000 nanómetros).
- ❖ Las bandas de absorción en el Uv-Visible de los productos líquidos colaterales fueron analizados con un Espectrofotómetro de doble haz, marca CARY, modelo Varian 300 Conc.
- ❖ Los compuestos disueltos en la fracción acuosa producto de la descomposición térmica fueron verificados por Cromatografía de Gases acoplado a Espectrometría de Masas, empleando un cromatografo marca Agilent Technologies modelo 6890N Network GC System.

5.3. Metodología Experimental

5.3.1. Caracterización del material de partida (almidón nativo de yuca)

El almidón nativo de yuca exhibe una gran variedad de características y propiedades funcionales atribuibles a su naturaleza química y a la capacidad de interacción con diversas especies, razón por la cual se empleó como material de partida para las síntesis de materiales carbonáceos.

Para el desarrollo del trabajo experimental fue necesario en primera instancia caracterizar el almidón empleado por diferentes técnicas espectroscópicas como Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopía Electrónica

de Barrido (MEB), Difracción de Rayos X (DRX) y la Técnica de Granulometría Láser por Difracción de luz para la determinación del tamaño promedio del gránulo, como se puede observar en la figura 22.

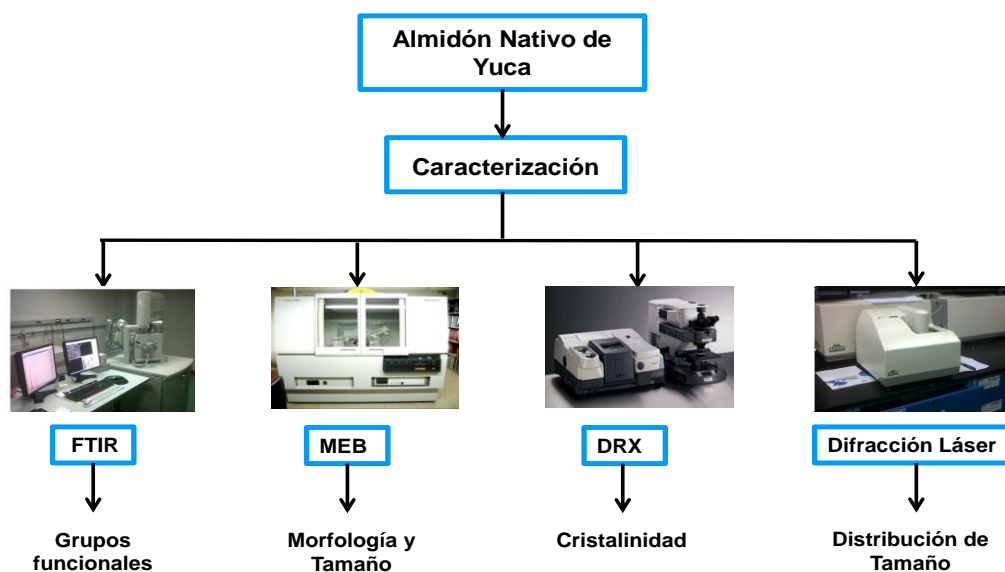


Figura 22. Técnicas empleadas en la caracterización del almidón nativo de yuca.

5.3.2. Procedimiento para la síntesis por carbonización hidrotérmica de almidón nativo de yuca

Las esferas de carbono fueron preparadas siguiendo un procedimiento similar al descrito por Sevilla ^[31], el cual consiste en un tratamiento hidrotérmico llevado a cabo en un reactor de acero inoxidable a partir de una solución del sacárido a emplear. En nuestro caso se empleó almidón nativo de yuca como material de partida, el cual es muy poco soluble en agua a temperatura ambiente, razón por la cual fue sometido previamente a un tratamiento de pregelatinizado en baño de agua caliente con la finalidad de aumentar la solubilidad del mismo.

- Tratamiento de Pregelatinizado:
 - Temperatura: (65-70) °C
 - Tiempo de reacción: (20-30) min
 - Velocidad de agitado: (700-900) rev/min

Posteriormente, el material gelificado resultante fue colocado en el reactor de acero para iniciar el tratamiento de carbonización hidrotérmica a la temperatura de reacción requerida y durante el tiempo necesario para asegurar un rendimiento cuantitativo del material carbonáceo. Finalizada la reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente por espacio de tiempo de 1 hora, el sólido se recolectó por filtrado a vacío y se llevó a una estufa a 70-90°C durante 24 horas para eliminar el exceso de humedad, Luego el material obtenido se pulverizó levemente en un mortero, para obtener partículas finas.

A fin de comparación se realizaron algunas síntesis de partículas carbonáceas por tratamiento de carbonización hidrotérmica empleando almidones modificados de maíz y papa. A estas partículas se les comparó con las obtenidas por tratamiento del almidón nativo de yuca empleando Espectroscopía Infrarroja con la finalidad de observar los grupos funcionales presentes productos de la carbonización de estos almidones y los provenientes de las partículas sintetizadas a partir del almidón de yuca. Microscopía Electrónica de Barrido para comparar morfología y tamaño de ambos materiales.

En la figura 23 se muestra el esquema operativo que describe la síntesis del material carbonáceo llevada a cabo por tratamiento hidrotérmico del almidón nativo de yuca.

El almidón nativo de yuca fue tratado secuencialmente bajo condiciones hidrotérmicas como se indica a continuación:

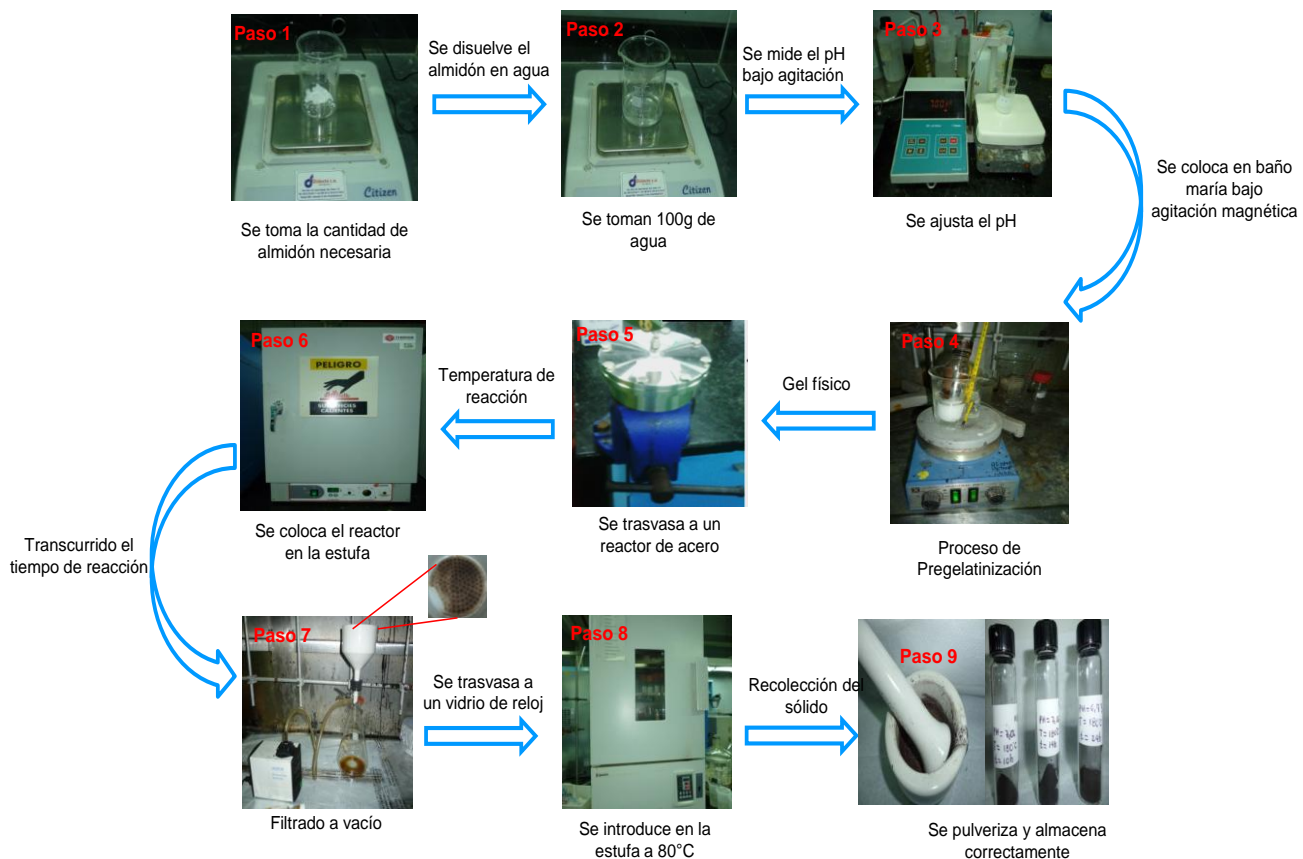


Figura 23. Esquema del procedimiento general de preparación de las partículas carbonáceas.

Adicionalmente, al material obtenido por carbonización hidrotérmica, se le sometió a un tratamiento de calcinación hasta 500°C (Reactor de Vidrio), empleando como gas de arrastre nitrógeno, empleando rampas de calentamiento lentas, con el propósito de obtener las partículas de carbono sin funcionalización oxigenada. Luego al material obtenido se pulverizó levemente en un mortero de ágata, para obtener partículas finas optimas para la determinación del área superficial (ver anexo A1-c).

- Calcinación:
 - Rampas de calentamiento: $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de 25 a 500°C
 - Flujo de gas inerte (N_2): $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$
 - Reactor de vidrio conectado a una termocupla
 - Tiempo de reacción: 5 horas.



Figura 24. Arreglo experimental para la reacción de calcinación: a) Flujo de N_2 b) Reactor de vidrio c) controlador del flujo d) Controlador de Temperatura.

5.3.3. Experiencias preliminares

En la tabla 5 se muestra las diferentes formulaciones que fueron preparadas dejando fija la concentración de almidón y agua, variando las condiciones de temperatura y pH. Estas primeras síntesis fueron realizadas con la finalidad de observar los tiempos de reacción a los cuales se inicia la formación de partículas sólidas.

Tabla 5. Matriz de evaluación en las experiencias preliminares de la carbonización hidrotérmica del almidón nativo de yuca.

| Almidón (g) | Agua(g) | pH | T(°C) | tiempo (h) |
|-------------|---------|----|-------|------------|
| 10,0 | 100,0 | 3 | 160 | 1-2-3 |
| | | 7 | | |
| | | 9 | | |
| 10,0 | 100,0 | 3 | 180 | 1-2-3 |
| | | 7 | | |
| | | 9 | | |
| 10,0 | 100,0 | 3 | 200 | 1-2-3 |
| | | 7 | | |
| | | 9 | | |

5.3.4. Estudio de la influencia de la variación de la temperatura en el rendimiento y tamaño de las partículas obtenidas por carbonización hidrotérmica

Para la determinación del diámetro de partícula del material sintetizado por carbonización hidrotérmica de almidón nativo de yuca, las partículas previamente fueron dispersadas en una mezcla etanol-agua, con la finalidad de aumentar la homogeneidad de la solución.

- Dispersión de las partículas:
 - Gramos de muestra: 0,5 g
 - Volumen de etanol (EtOH): 4,0 mL
 - Volumen de agua (H₂O): 10,0 mL

En la Tabla 6 se especifican las condiciones de síntesis empleadas en las reacciones de carbonización hidrotérmica del almidón nativo de yuca, manteniendo fija la concentración de la solución de almidón, variando la temperatura y el pH.

Tabla 6. Matriz experimental de la optimización del tiempo de reacción de la síntesis de partículas carbonáceas por tratamiento hidrotérmico de almidón nativo de yuca.

| Muestra | Almidón (g) | Agua (g) | pH | T(°C) | tiempo (h) |
|---------|-------------|----------|----|-------|------------|
| A-1 | 10,0 | 100,0 | 3 | 180 | 4 |
| A-2 | | | | | 16 |
| A-3 | | | | | 90 |
| B-1 | | | 7 | | 4 |
| B-6 | | | | | 16 |
| B-12 | | | | | 90 |
| C-1 | | | 9 | | 4 |
| C-2 | | | | | 16 |
| C-3 | | | | | 90 |
| D-1 | 10,0 | 100,0 | 3 | 200 | 4 |
| D-2 | | | | | 16 |
| D-3 | | | | | 24 |
| E-1 | | | 7 | | 4 |
| E-6 | | | | | 16 |
| E-12 | | | | | 24 |
| F-1 | | | 9 | | 4 |
| F-2 | | | | | 16 |
| F-3 | | | | | 24 |

5.3.5. Estudio de la influencia soluto/solvente en el rendimiento y tamaño de las partículas obtenidas por carbonización hidrotérmica

En la Tabla 7 se muestran las diferentes formulaciones que fueron preparadas, manteniendo fija la temperatura, variando la concentración de almidón y el pH de la solución.

Tabla 7. Matriz de evaluación de la relación sustrato/solvente para las reacciones de carbonización hidrotérmica del almidón nativo de yuca.

| Muestra | Almidón (g) | Agua (g) | pH | T(°C) | t (h) |
|---------|-------------|----------|----|-------|-------|
| J-1 | 5,0 | 100,0 | 3 | 200 | 24 |
| K-2 | | | 7 | | |
| L-2 | | | 9 | | |
| M-1 | 15,0 | 100,0 | 3 | 200 | 24 |
| N-1 | | | 7 | | |
| O-2 | | | 9 | | |

Cada letra indica las diferentes condiciones empleadas en la preparación de las muestras.

En la Tabla A1 y A2 de los anexos se puede observar el resto de las síntesis que fueron realizadas con la finalidad de observar la influencia de cada una de las condiciones de reacción en la distribución del tamaño de las partículas y en el rendimiento del producto sólido.

5.3.6. Caracterización de las partículas carbonáceas sintetizadas por carbonización hidrotérmica de almidón nativo de yuca

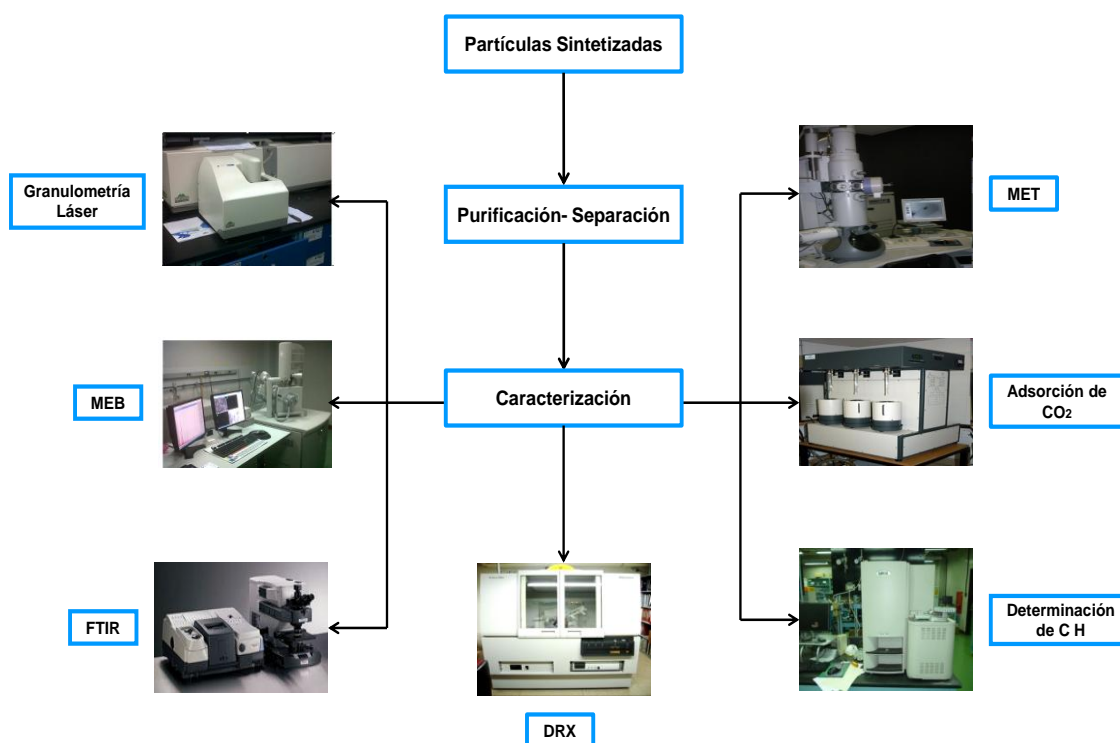


Figura 25. Técnicas empleadas para la caracterización de las partículas carbonáceas obtenidas por carbonización hidrotérmica del almidón nativo de yuca.

En la figura 25 se muestran las técnicas implementadas en el proceso de determinación de las propiedades físicas y químicas del material sintetizado. Las propiedades químicas de este material fueron evaluadas por las técnicas de Espectroscopía Infrarroja (FTIR) que permite determinar los grupos funcionales presentes en la estructura molecular de las partículas sintetizadas, la Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) permite observar si la muestra es amorfa o cristalina, determinar la presencia de planos atómicos dentro de la estructura y la influencia de cada grupo funcional en la conformación final que adquiere la molécula. La Microscopía

Electrónica de Barrido (MEB) permitió observar las propiedades morfológicas y tamaños de las partículas. La evaluación de las fases cristalinas presentes, estudios de polimorfismo y transición de fase se llevaron a cabo por Difracción de rayos X (DRX). La distribución del tamaño de las partículas de carbón sintetizadas fue determinada por la técnica de Difracción Láser. Las medidas del área superficial fueron realizadas empleando el método BET por adsorción de CO₂.

5.3.7. Caracterización del líquido y productos colaterales de la reacción de carbonización hidrotérmica de almidón nativo de yuca

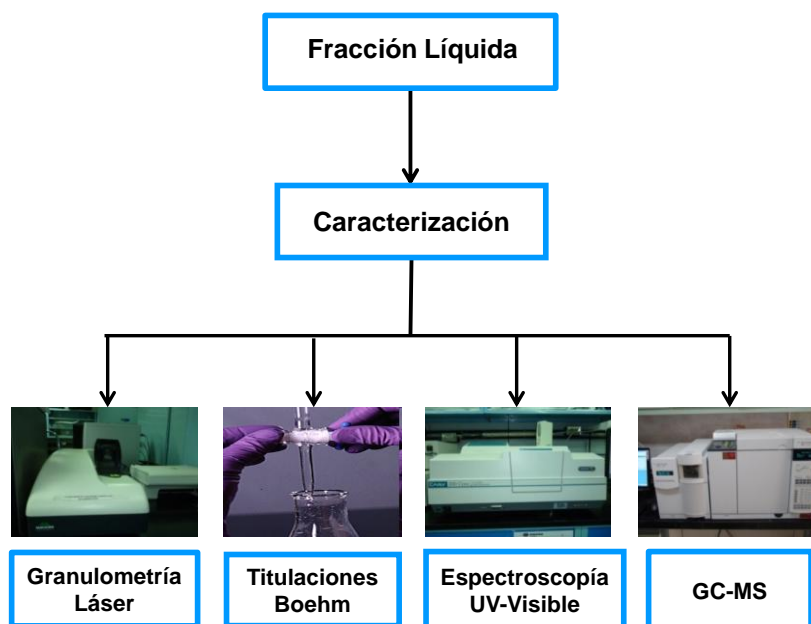


Figura 26. Técnicas empleadas para la caracterización de la fracción líquida.

La figura 26 muestra las técnicas empleadas en la caracterización de los productos colaterales formados en la fracción líquida durante el tratamiento hidrotérmico. Las propiedades de estos compuestos fueron analizadas por las siguientes técnicas:

- Dispersión de la fracción acuosa para medición del tamaño de partículas
 - 100 μL de muestra
 - 50 μL de etanol
 - 1000 μL de agua
- Titulaciones Boehm

Las titulaciones Boehm fueron llevadas a cabo con la finalidad de conocer la funcionalidad ácida del material carbonoso suspendido en la solución acuosa. Se empleó un procedimiento similar al establecido por Goertzen y colaboradores para el carbón activado ^[45]. Este consistió en preparar soluciones de NaOH (Riedel-de Haën 99%) $0,05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; el siguiente paso consistió en estandarizar el NaOH empleando ftalato ácido de potasio ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{K}_2$; Riedel- de Haën 99,9%). Se colocaron aproximadamente 9ml de la solución (producto de la reacción de carbonización hidrotérmica) bajo agitación continua (agitador magnético, Corning) y se tituló directamente con NaOH $0,05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, hasta llegar a pH 7 monitoreando con pH metro digital (691 Metrohm).

Las titulaciones Boehm trabajan con el principio de que los grupos funcionales de oxígeno en las superficies de carbono tienen diferente acidez y que la funcionalización oxigenada en estos materiales carbonosos se puede determinar a partir de titulaciones de los grupos funcionales ácidos; teniendo como base que una parte de esta funcionalización oxigenada es de naturaleza ácida. Por ejemplo, las especies tipo COx están compuestas por grupos funcionales como: ácidos carboxílicos, lactonas y fenoles, los cuales confieren esta naturaleza ácida al material carbonoso y pueden ser neutralizados por bases de diferente fortaleza. El NaOH por ser la base más fuerte generalmente utilizada, se supone que neutraliza todos los ácidos Brønsted (incluyendo fenoles, grupos lactónicos y ácidos carboxílicos), mediante la titulación se

puede obtener una rápida estimación que permite emitir comparaciones entre las condiciones de reacción empleadas y la utilidad de estos productos orgánicos disueltos en la fase acuosa.

La metodología seleccionada para determinar la naturaleza ácida de los productos, se basó en las titulaciones Boehm; las cuales se realizan a materiales de carbono tales como: carbón activado, nanotubos de carbono y nanofibras de carbono. Las titulaciones se realizaron con una modificación del procedimiento empleado por Goertzen, ya que se determinó la funcionalización ácida neta, constituida por grupos ácidos débiles y fuertes, debido a que la neutralización se hizo empleando una base fuerte (NaOH). El número de sitios ácidos de los materiales se determinó empleando una ecuación descrita para este tipo de titulaciones (ver ecuación 1-A en anexos).

Es importante destacar que las soluciones de NaOH fueron preparadas y estandarizadas justo antes de realizar los análisis, para evitar cambios en la solución debido al CO₂ disuelto, el cual forma en solución iones CO₃²⁻ y HCO³⁻.

- Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (GC-MS)

Los análisis por GC-MS se realizaron con la finalidad de determinar los componentes volátiles y semivolátiles presentes en la fracción acuosa producto de la descomposición térmica del almidón, lo cual implicó que la fase donde se encontraban estos compuestos disueltos debía ser volátil y por esta razón se realizó Extracción Soxhlet a una muestra producto de la carbonización hidrotérmica incompleta de 4 horas de reacción, empleando etanol como solvente orgánico, de esta manera se logró separar una fracción líquida de etanol donde se encontraban disueltos los productos colaterales que no se habían convertido en sólido y finalmente se procedió a analizar mediante GC-MS.

6. RESULTADOS Y DISCUSIONES

6.1. Caracterización del almidón nativo de yuca

La estructura química del almidón nativo se caracterizó por técnicas como: Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Granulometría Láser, Microscopía Electrónica de Barrido y Difracción de rayos X.

6.1.1. Caracterización del almidón nativo de yuca por Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

El almidón nativo de yuca fue caracterizado por Espectroscopía Infrarroja (FTIR) para señalar los grupos funcionales característicos presentes en su estructura. El espectro característico del almidón puede ser visualizado en la (figura 27).

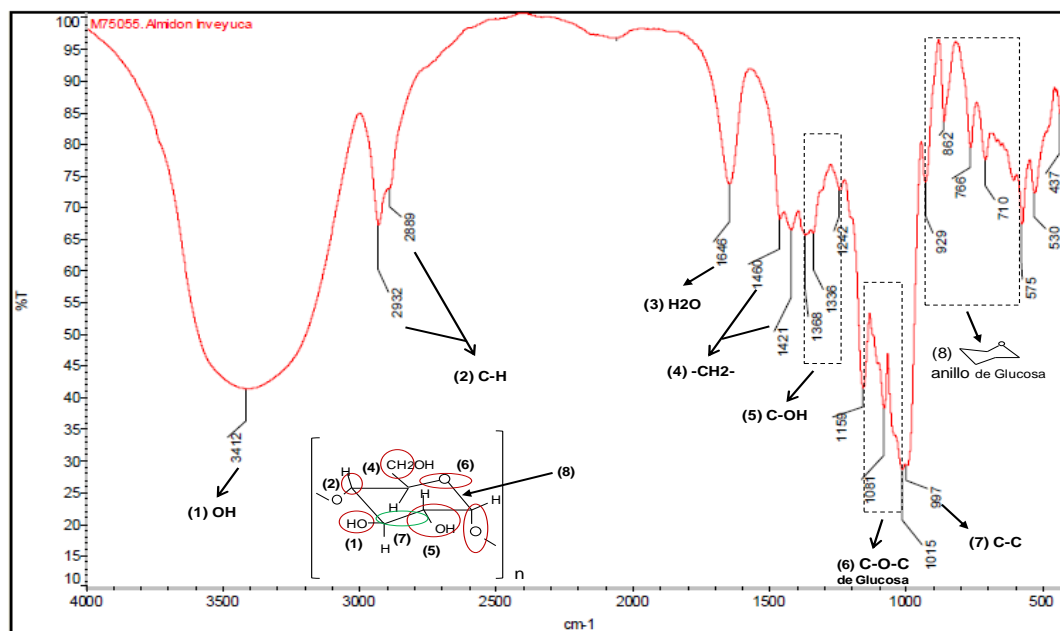


Figura 27. Espectro IR del almidón nativo de yuca.

El espectro de la figura 27 muestra bandas características en 3412 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del grupo O-H de alcohol primario, en 2889 y 2932 cm^{-1} estiramiento del C-H alifático, 1646 cm^{-1} una banda correspondiente al agua ligada. En la región de la “huella dactilar” del espectro Infrarrojo aparecen dos señales a 1460 y 1421 cm^{-1} que pueden corresponder a estiramientos de flexión del enlace C-H de grupos metilénicos ($-\text{CH}_2$) de los hidrocarburos alifáticos. En 1368 , 1336 y 1242 cm^{-1} se observa la flexión C-O-H y algunos modos relativos a CH_2 [46,47]. Las bandas ubicadas a 1159 , 1081 y 1015 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de las uniones $-\text{C-O-C}-$ de la glucosa. Una banda poco definida a 997 cm^{-1} correspondiente al estiramiento C-C y un conjunto de bandas que van desde 929 hasta 575 cm^{-1} que se atribuyen al anillo glucosídico [48,49]. El incremento o disminución de algunas señales se debe a que la mayoría de estas resultan de una vibración de los modos que se encuentran altamente acoplados. Estos resultados corroboran la presencia de los grupos funcionales correspondientes a la estructura del almidón, es decir, la amilosa y amilopectina respectivamente [45]. En la Tabla 8 se resumen las señales obtenidas del espectro de FTIR.

Tabla 8. Resumen de las señales de FTIR para el almidón

| <i>Tipo de Vibración/Grupo Funcional</i> | <i>Almidón nativo cm^{-1}</i> | <i>Señal reportada cm^{-1}</i> |
|--|---|--|
| Grupo hidroxilo (OH) | 3412 | 3400-3200 |
| Estiramiento asimétrico C-H | 2932-2889 | 3000-2850 |
| Estiramiento CH_2 | 1460 | 1465 |
| Estiramiento C-O | 1159 | 1300 |
| Estiramiento asimétrico C-O | 1081 | 1000 |
| Estiramiento C-C | 997 | 700-1200 |

6.1.2. Caracterización del almidón nativo de yuca por Microscopía Electrónica de Barrido

La (figura 28) muestra las micrografías obtenidas para el almidón nativo de yuca.

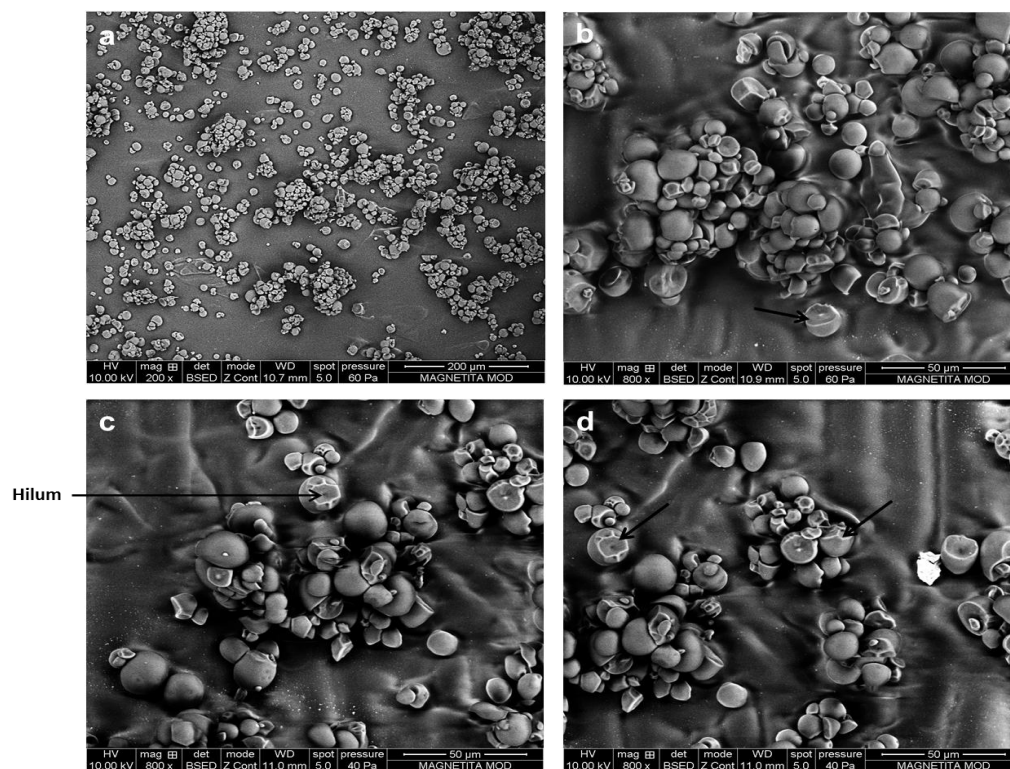


Figura 28. Micrografías del almidón nativo de yuca.

Como se puede observar la microscopía electrónica de barrido muestra el tamaño y forma de los gránulos de almidón. La forma general del gránulo de almidón nativo de yuca se asemeja mayoritariamente a elipses o esferas truncadas, la distribución observada de los tamaños del gránulo se encuentra entre (12-18) µm para casi la totalidad de la población de gránulos, sin embargo, existe una pequeña población de gránulos con una distribución de tamaños de aproximadamente (2,5-8,75) µm. Estas diferencias observadas en la distribución de tamaños de los gránulos de almidón

pueden ser de gran importancia en cuanto a las propiedades de los productos derivados del almidón. La figura 28-a y 28-b muestran formas interrumpidas (truncadas) y las flechas señalan las regiones irregulares y deformaciones de los gránulos de almidón. La figura 28-c y 28-d muestran algunos gránulos con mayor esfericidad. En la figura 28-c se puede apreciar el hilum del gránulo, el cual se establece de manera concéntrica e indica el crecimiento radial del gránulo. Estos resultados contribuyen a predecir y entender las propiedades microestructurales, mecánicas y texturales de los almidones.

6.1.3. Caracterización del almidón nativo de yuca por Difracción de rayos X

A continuación en la figura 29 se presenta el difractograma obtenido por difracción de rayos X para el almidón nativo de yuca, con la finalidad de explorar la naturaleza de la estructura e identificar la existencia de fases cristalinas presentes en este material.

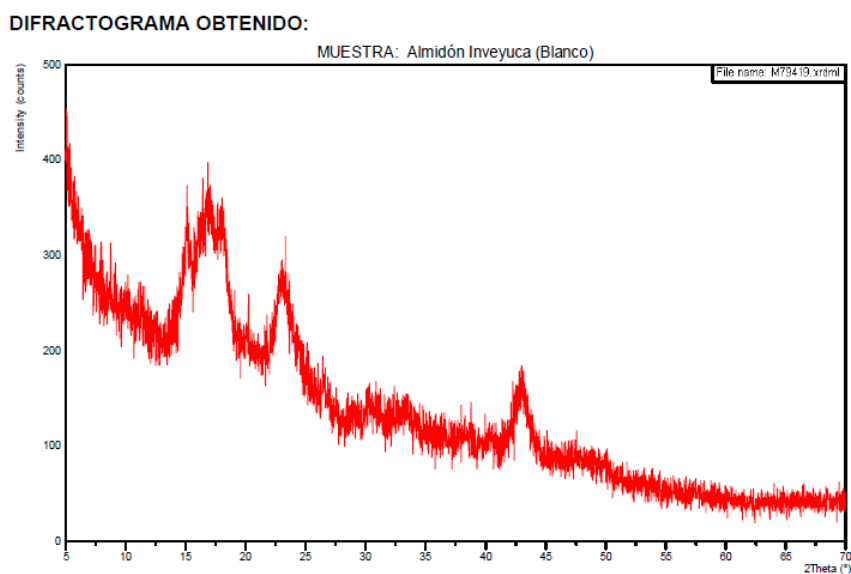


Figura 29. Difractograma obtenido para el almidón nativo de yuca.

El diagrama de difracción de rayos X para el almidón nativo de yuca, muestra picos de reflexión a ángulos de 2θ en 15° , 17° , 18° y 23° , que corresponden a un patrón de cristalinidad, aproximadamente de manera similar a lo determinado por Hui y Xu [49]. El almidón está constituido por amilosa y amilopectina. La amilosa está localizada principalmente en el dominio amorfo del granulo de almidón. En cambio la amilopectina constituye la región de las lamelas cristalinas, donde los puntos de ramificación que se encuentran en los dominios desordenados amorfos entre los cristales son quienes conducen a las difracciones del cristal.

En la figura 30 se muestra una banda cristalina de muy baja intensidad, debido a que no existe una tarjeta registrada con la fase cristalina del almidón de yuca, esta fase identificada se comparó con la tarjeta 00-039-1913 correspondiente a la del almidón de castañas (ver estructura en anexo A2), debido al parecido que existe en la estructura de ambos almidones. La baja intensidad de la banda se debe a que se encuentra en baja proporción, por lo que la señal de cristalinidad se le atribuye a la amilopectina presente en mayor proporción en la muestra.

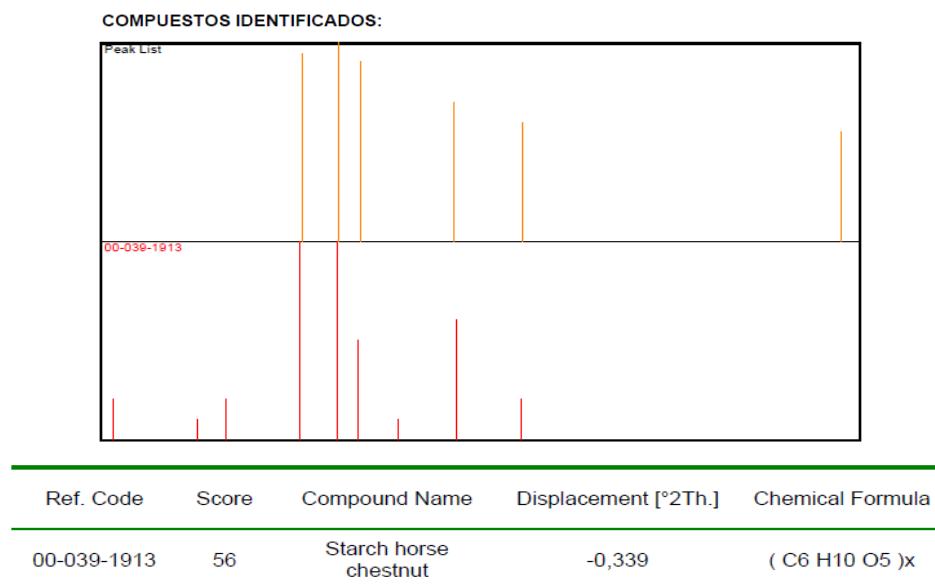


Figura 30. Comparación de patrón y bandas de reflexión para la muestra de almidón nativo de yuca.

6.1.4. Caracterización del tamaño de gránulo del almidón nativo de yuca por Granulometría Láser

Las distribuciones de los tamaños de partículas por difracción láser se determinaron comparando el patrón de la muestra con un modelo óptico adecuado usando métodos matemáticos. Las medidas se basan en la teoría de Lorentz-Mie-Debye, la cual es una solución completamente analítica a las ecuaciones de Maxwell para dar las distribuciones de tamaño de las partículas de forma exacta. Se analizó el tamaño de partícula del almidón dispersado en agua, para observar la influencia del tamaño del gránulo en sus propiedades físicas y químicas. En la Figura 31 se muestran los resultados obtenidos.

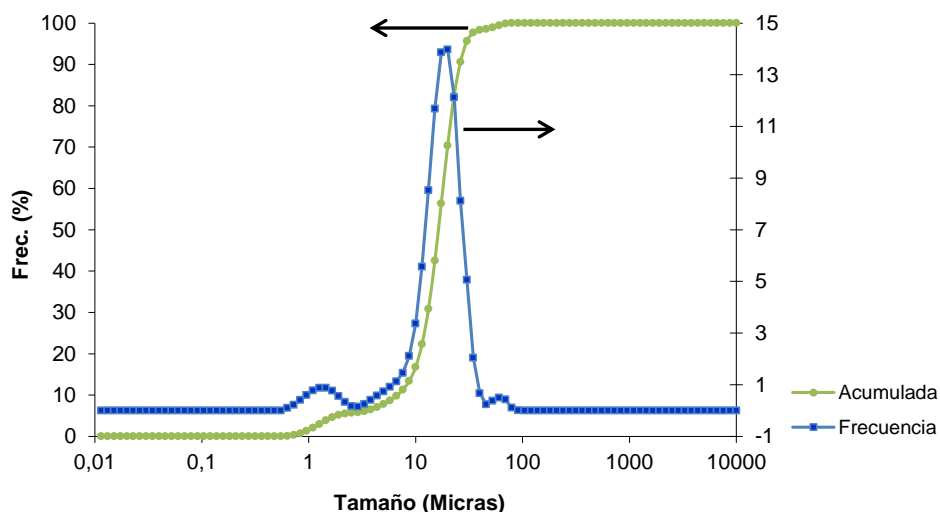


Figura 31. Distribución del diámetro de partícula del gránulo del almidón nativo de yuca.

La figura 31 muestra la distribución del tamaño promedio del gránulo de almidón, determinada por granulometría láser, donde la distribución que mejor se ajusta al modelo es 16,443 μ m de un acumulado de 50% y 5% correspondiente a la distribución de frecuencia por unidad para casi el total de la población y una pequeña población de

gránulos con tamaños entre (0,9-5) μm valores que coinciden con el rango de tamaños encontrados por microscopía electrónica de barrido (MEB) para ambas poblaciones, se observó que la más representativa se encuentra entre (12-18) μm esto se corroboró con los datos reportados en la literatura: (15-22) μm , por algunos autores para el gránulo de almidón de yuca. El tamaño del gránulo está condicionado por el tratamiento de molienda y micronizado una vez extraído.

6.2. Experiencias preliminares

La Tabla 9 muestra las condiciones iniciales de síntesis empleadas con la finalidad de determinar el tiempo en el que inicia la formación de sólido por acción del tratamiento de carbonización hidrotérmica.

Tabla 9. Resultados de las reacciones previas de carbonización hidrotérmica del almidón nativo de yuca a concentración $100\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

| <i>T</i> (°C) | <i>pH</i> | <i>Tiempo</i> (h) | <i>% Rendimiento</i> |
|---------------|-----------|-------------------|----------------------|
| 200 | 3 | 3 | 0,00 |
| | 7 | | 18,00 |
| | 9 | | 0,00 |

Los resultados presentados en la Tabla 9 indican que a tiempos menores a 4 horas y a temperaturas de 160 y 180 °C no hay formación de sólido. Esto se debe a que a estas condiciones de reacción el almidón no ha sido suficientemente hidrolizado como para desencadenar la serie de reacciones posteriores que tienen lugar durante el tratamiento de descomposición térmica para generar el material carbonáceo. Los resultados de la reacción llevada a cabo bajo condiciones de temperatura de 200°C a condiciones

alcalinas y ácidas, presentó el mismo comportamiento que a 160 y 180°C, es decir, no hay formación de partículas a tiempos menores a 4 horas, sin embargo, a condiciones de pH 7 se produce un efecto notable a las 3 horas de reacción, al iniciar la formación de producto sólido, alcanzando un rendimiento de reacción de 18%. Esto se atribuye a que a las condiciones de pH 7 y a mayores temperaturas se favorece la hidratación de las moléculas, ésto origina la dispersión granular y por ende el entrelazamiento mediante formación de puentes de hidrógeno, contribuyendo así a la capacidad de fragmentación de las estructuras originales y a la formación de nuevos enlaces. A condiciones alcalinas los gránulos de amilopectina se rompen liberando amilosa lo cual produce el aumento de la viscosidad, el NaOH es un buen disolvente de la amilosa ya que ioniza los hidroxilos de las unidades de anhidroglucosa (actúa como un polielectrolito) a causa del favorecimiento de la repulsión y la expansión molecular, por lo tanto la mayor viscosidad en soluciones acuosas de almidón se debe a la mayor concentración de amilosa, ya que esta refleja el grado de interacción entre moléculas y determina la resistencia al flujo ^[46].

Considerando que bajo condiciones de pH 7 a 3 horas de reacción se produjo un rendimiento del 18% de sólido carbonáceo, indicando que a estas condiciones se favorece en menor tiempo la descomposición y carbonización hidrotérmica del almidón hacia partículas sólidas, se procedió a estudiar el tiempo en el cual inicia la reacción a esta condición, los resultados se muestran en la tabla 10.

Tabla 10. Estudio del comienzo de formación de producto sólido a concentración 100g.L⁻¹.

| <i>T (°C)</i> | <i>Tiempo (h)</i> | <i>pH</i> | <i>% Rendimiento</i> |
|---------------|-------------------|-----------|----------------------|
| 200 | 1 | 7 | 0,00 |
| | 2 | | 6,16 |

Como se puede apreciar en la tabla 10 la reacción de carbonización hidrotérmica a pH 7 a 200°C, se inició a las 2 horas de reacción con un rendimiento de 6,16%, por lo cual, indica ser la condición de reacción deseada para la obtención de producto sólido a menores tiempos de reacción.

6.3. Optimización de los parámetros de síntesis

En la Figura 32 se muestra la influencia del tiempo de reacción empleado en el tratamiento de carbonización hidrotérmica de almidón nativo de yuca sobre el rendimiento de producto sólido a diferentes condiciones de pH. En las graficas a y b se observa que la influencia del tiempo de reacción sobre el rendimiento de partículas sólidas depende de las condiciones de temperatura empleadas. La diferencia se produce al aumentar la temperatura a 200°C (ver Figura 32b) en la cual la reacción inicia con mayores rendimientos de sólido y a tiempos de reacción de 24 horas se alcanzan rendimientos que a la temperatura de 180°C solo se logran a 90 horas de reacción. Por lo tanto la condición de síntesis óptima para la obtención de mayor rendimiento de sólido se logra empleando tiempos de reacción de 24 horas a 200°C. La temperatura produce un marcado aumento sobre el rendimiento de las partículas durante las primeras 16 horas de reacción, como se puede observar en la Figura 32, en cambio a tiempos de reacción mayores el comportamiento respecto al rendimiento es similar para ambas condiciones de temperatura.

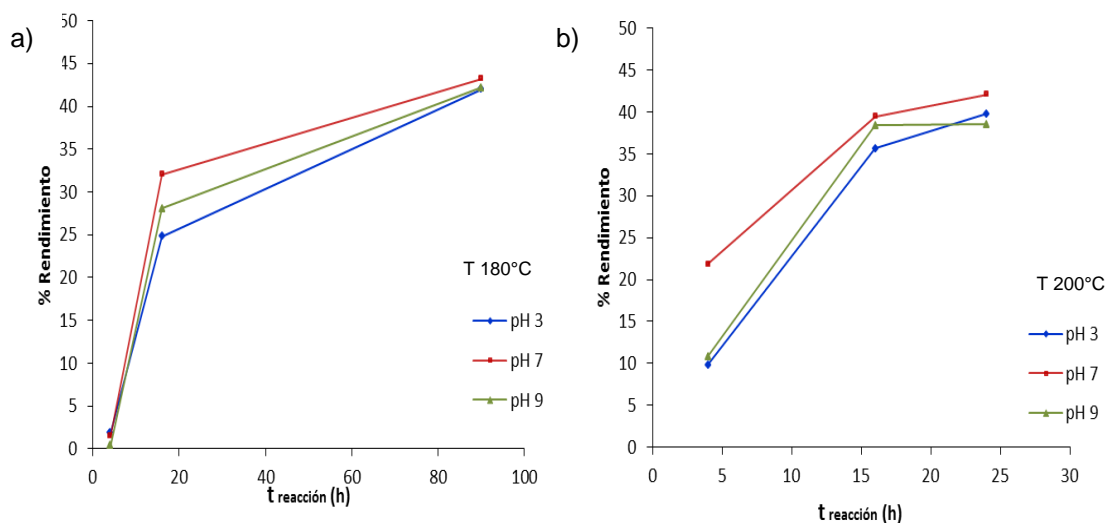


Figura 32. Resultados de la influencia del tiempo de reacción sobre el rendimiento de sólido en las reacciones de carbonización hidrotérmica del almidón nativo de yuca a temperaturas de 180 y 200°C.

En la figura 33 se muestra la influencia ejercida por el pH sobre el rendimiento de las partículas obtenidas por carbonización hidrotérmica de almidón nativo de yuca, donde se puede observar que para ambas temperaturas de reacción empleadas la condición de pH óptima a la que se produce mayor rendimiento de partículas sólidas es empleando soluciones de almidón a pH 7, sin embargo, al comparar las condiciones de temperaturas, se observó que esta constituye un parámetro esencial en el desarrollo de la síntesis, pues a temperatura de 200 °C se producen en general los mayores rendimientos de sólido. A condiciones de pH 7 y 200°C se obtiene mayor rendimiento de sólido debido a que el almidón se hidroliza fácilmente bajo esta condición porque el contenido de amilosa en la solución es mayor y no se produce con tanta facilidad la ruptura de los gránulos de amilopectina, además el empleo de mayores temperaturas permite el desarrollo progresivo de las posteriores reacciones de fragmentación y deshidratación que desencadenan el proceso involucrado en la formación del material sólido rico en carbono. A pH 9 y temperatura de 200°C se observa un rendimiento ligeramente mayor respecto a la condición de pH 3, debido a que en condiciones alcalinas los hidroxilos del medio ionizan las unidades de anhidroglucosa provocando

una rápida hidrólisis, atribuida al aumento de la proporción de regiones amorfas presentes en el gránulo, en cambio en condiciones ácidas no se ve favorecida la solubilidad de la amilosa y por tanto el aumento de las regiones cristalinas provoca una hidrólisis menos rápida [50].

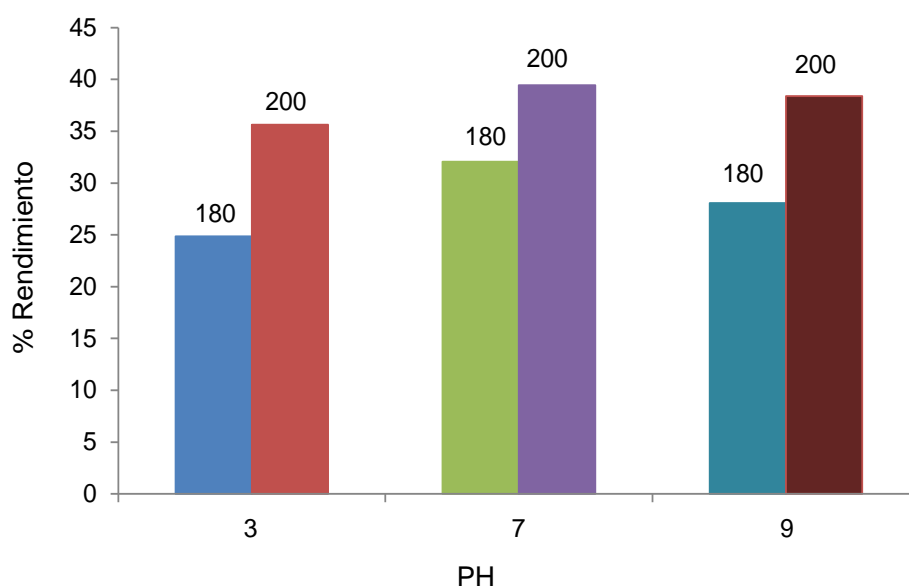


Figura 33. Gráfica de la influencia del pH sobre el rendimiento de partículas carbonáceas a diferentes temperaturas, tiempo de reacción de 16 horas y concentración 100g.L^{-1} .

En la Figura 34 se puede observar el efecto que ejerce la concentración en el porcentaje de rendimiento de sólido a 200°C y pH 7. Se puede observar que no existen marcadas diferencias en cuanto al rendimiento de sólido a las diferentes concentraciones, pero el rendimiento a concentraciones de 100g.L^{-1} (10:100 sto/ste) y 150g.L^{-1} (15:100 sto/ste) se muestra ligeramente mayor que a condiciones de concentración 50g.L^{-1} (5:100 sto/ste), esto es atribuible a que a mayor contenido de almidón, mayores interacciones entre las moléculas de sustrato y solvente por lo cual se facilita el rompimiento de los gránulos de amilosa provocando un mayor grado de hidrólisis y a su vez la cantidad de sólido producido. Debido a que un aumento de la

biomasa (almidón) podría implicar también el aumento de los productos volátiles generados durante el tratamiento de carbonización y que los rendimientos a concentración 150 g.L^{-1} son muy similares a los rendimientos obtenidos a concentración 100 g.L^{-1} , se consideró oportuno realizar la mayoría de las síntesis empleando condiciones de concentración 100 g.L^{-1} .

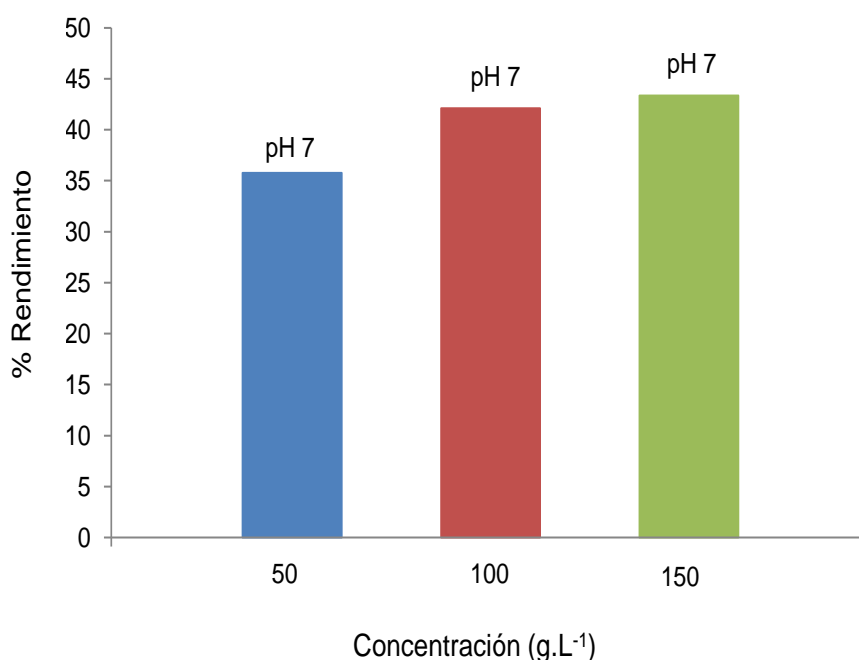


Figura 34. Gráfica de la Influencia de la concentración sobre el rendimiento de partículas carbonáceas a 200°C y 24 horas de reacción.

6.3.1. Influencia del tiempo de reacción sobre la distribución del tamaño de las partículas obtenidas por carbonización hidrotérmica del almidón nativo de yuca

En la Figura 35 se muestra el efecto del tiempo de reacción sobre la distribución de tamaños de diámetro de las partículas obtenidas en el tratamiento de carbonización hidrotérmica. En la gráfica se puede observar que el diámetro de las partículas

aumenta a medida que también aumenta el tiempo, por lo tanto para fines prácticos se pueden emplear menores tiempos de reacción (4 horas) si se desea tener una mayor población de gránulos con menores tamaños de diámetro aproximadamente 35-40 μm y tiempos de reacción de 24 horas para obtener diámetros de partícula mayores (100 μm).

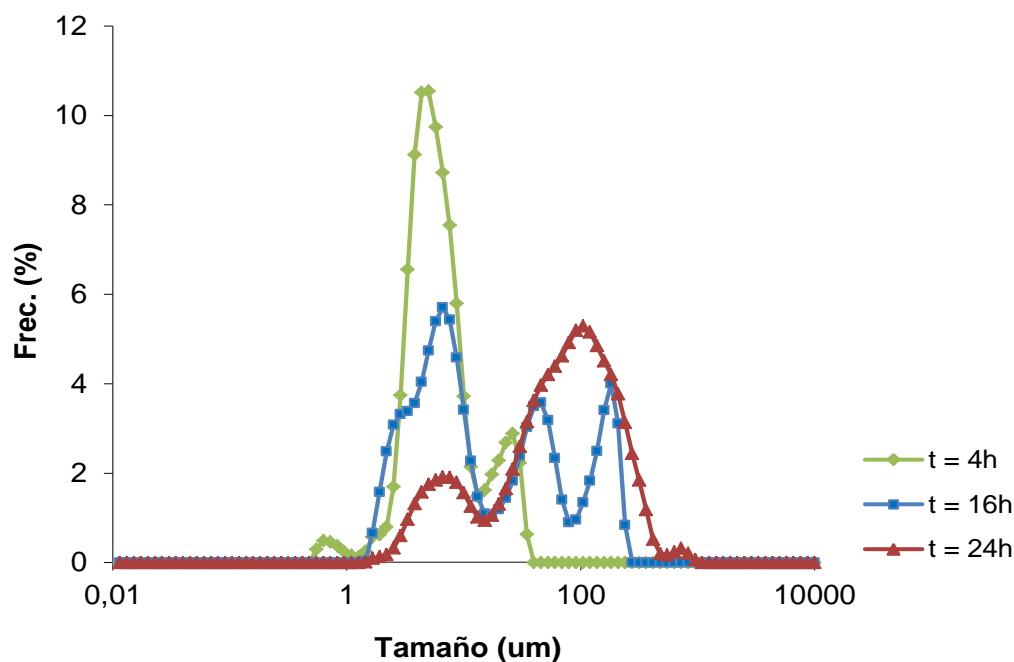


Figura 35. Grafica de influencia del tiempo de reacción sobre la distribución de tamaño de partícula a pH 7, concentración sto/ste 100g.L⁻¹ y T=200°C.

6.3.2. Influencia de la temperatura en el tamaño de las partículas de carbón obtenidas por tratamiento hidrotérmico de almidón nativo de yuca

En la Figura 36 se muestra el efecto que ejerce la temperatura sobre la distribución del diámetro de las partículas sintetizadas por tratamiento hidrotérmico del almidón nativo de yuca. En esta se observa que a 180°C se produce una mayor

población de partículas con menores diámetros (35-40) μm y una población de menor frecuencia con tamaños de aproximadamente 100 μm . A 200°C la grafica de distribución de tamaños muestra un comportamiento trimodal, lo cual se puede traducir en que existen tres poblaciones de partículas con diámetros diferentes, así la mayor población de estas presentan tamaños también de aproximadamente (35-40) μm , las otras dos poblaciones con frecuencias similares presentaron tamaños de aproximadamente 90 y 110 μm . Esto se debe a que el aumento del tamaño de partícula esta vinculado con el aumento de temperatura.

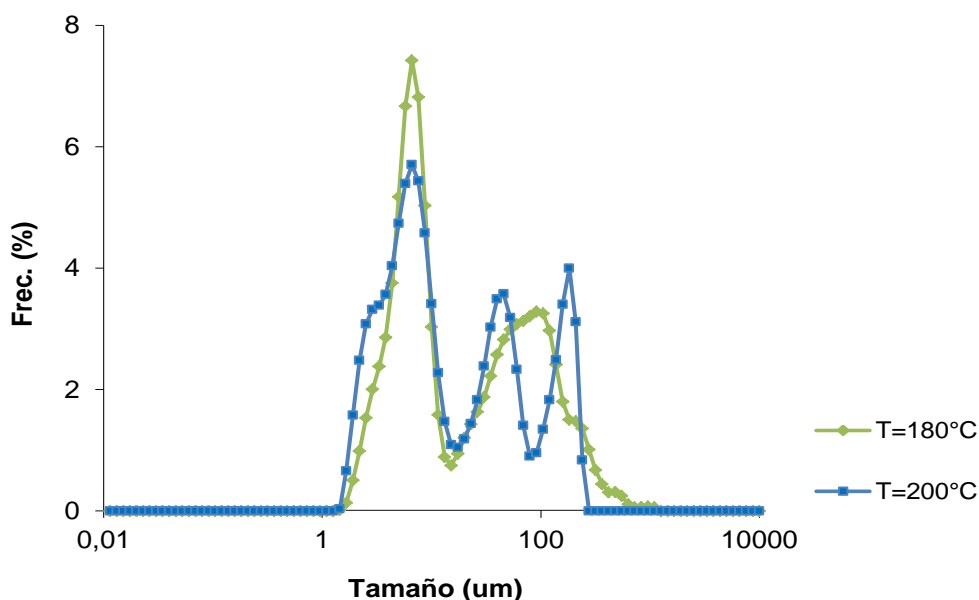


Figura 36. Gráfica de influencia de la temperatura de reacción sobre la distribución del tamaño de partícula a pH 7, 16 horas de reacción y concentración sto/ste 100g.L⁻¹.

6.3.3. Influencia del pH sobre el tamaño de las partículas carbonáceas obtenidas por tratamiento hidrotérmico de almidón nativo de yuca

La Figura 37 muestra el efecto que ejerce la variación del pH sobre la distribución de tamaños de partícula a 200°C. Como se observa en la gráfica a pH 7 se obtiene una población de mayor frecuencia con partículas de menor tamaño (un aproximado de 8 μm) y dos poblaciones de menor frecuencia con tamaños de 60 y 200 μm , a condiciones ácidas se obtienen una población homogénea con tamaños de aproximadamente 90 μm de diámetro y una pequeña población con tamaños de 9 μm . Por ultimo se encuentra que a condiciones de reacción alcalinas se obtienen distribuciones de tamaños mayores con una distribución de frecuencia bimodal, es decir, una población de menor frecuencia con diámetros de 100 μm y la población de mayor frecuencia de distribución presentaron tamaños de 300 μm .

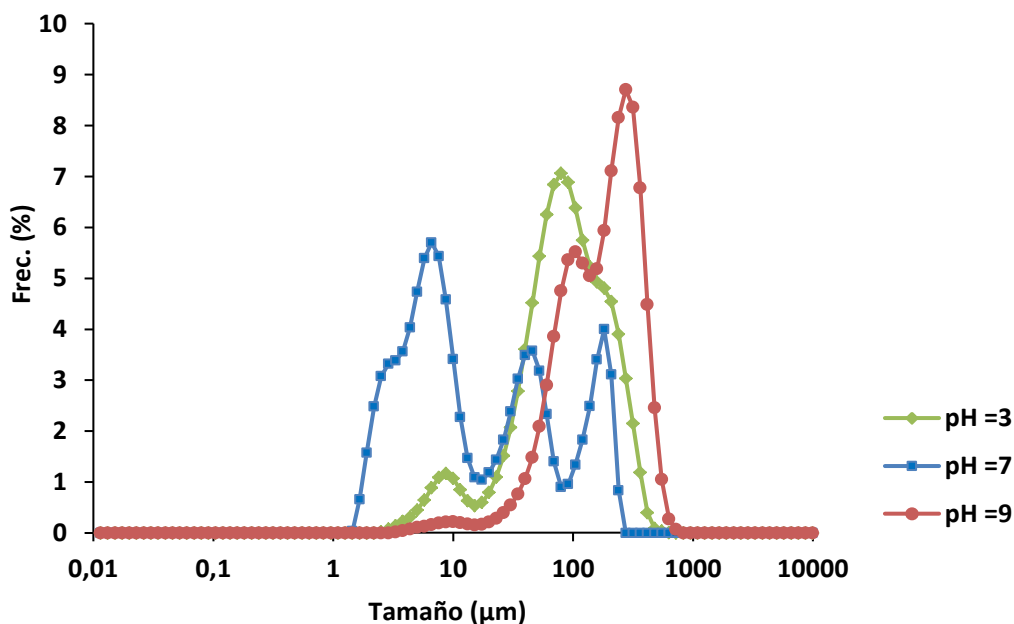


Figura 37. Gráfica de influencia del PH sobre la distribución del tamaño de partícula a 200°C, 16 horas de reacción y concentración sto/ste 100g.L⁻¹.

6.3.4. Influencia de la concentración de almidón sobre la distribución del tamaño de partículas obtenidas por tratamiento hidrotérmico de almidón nativo de yuca

A continuación en la figura 38 se muestra el efecto que ejerce la variación de la concentración sobre la distribución de diámetros de las partículas sintetizadas por tratamiento hidrotérmico del almidón nativo de yuca, donde a condiciones de concentración 50g.L^{-1} , se encontró una distribución de frecuencias bimodal para ambas poblaciones de partículas mostrando tamaños entre $(25-80)\ \mu\text{m}$. A condiciones de 100g.L^{-1} la distribución por frecuencia también mostró un comportamiento bimodal pero en este caso existe una población de partículas con mayor frecuencia y tamaños de aproximadamente $100\ \mu\text{m}$ y la población de partículas con menor frecuencia presentó diámetros de $30\ \mu\text{m}$. Por último a concentraciones mayores de 150g.L^{-1} se observó un comportamiento de frecuencias trimodal (tres poblaciones de muestras) cuyos tamaños varían entre $40, 70$ y $100\ \mu\text{m}$. Por lo tanto la condición que ofrece una distribución de tamaños moderadamente homogénea que puede ser de gran utilidad para fines de este trabajo, es la condición de concentración 100g.L^{-1} .

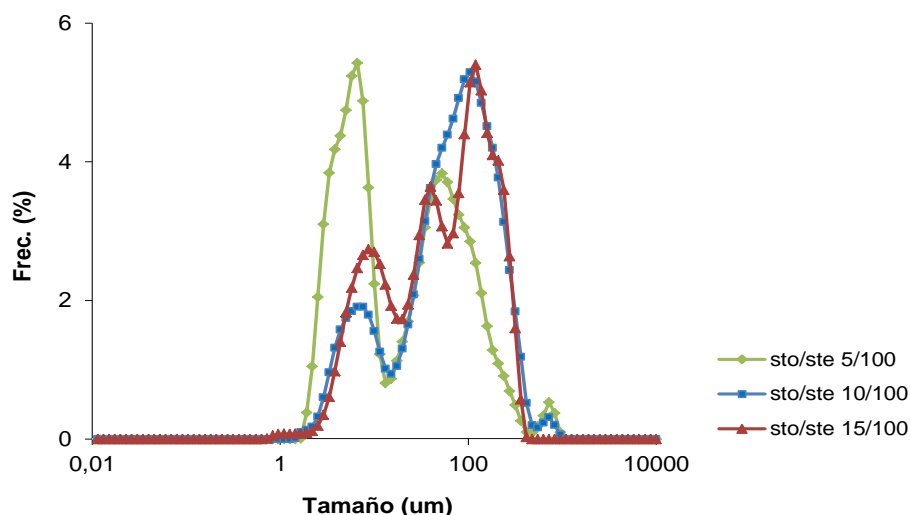


Figura 38. Gráfica de influencia de la concentración sobre la distribución del tamaño de partícula a 200°C , 24 horas de reacción y concentración $\text{sto/ste } 100\text{g.L}^{-1}$.

6.3.5. Resultados de caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido de las partículas obtenidas por tratamiento hidrotérmico de almidón nativo de yuca

A continuación se muestran las micrográficas obtenidas por microscopía electrónica de barrido de muestras de almidón nativo de yuca carbonizado hidrotérmicamente.

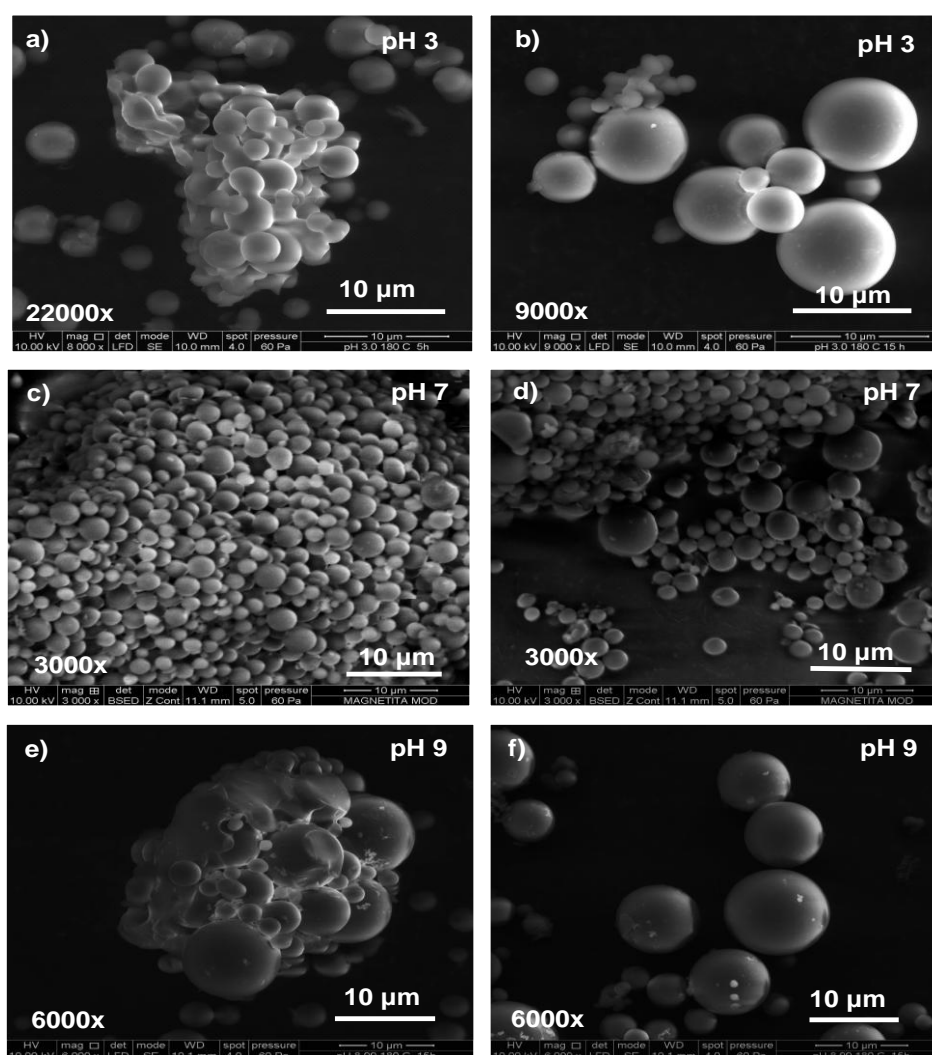


Figura 39. Micrográficas de las partículas sintetizadas a 180°C durante 16 horas, por carbonización hidrotérmica de almidón nativo de yuca.

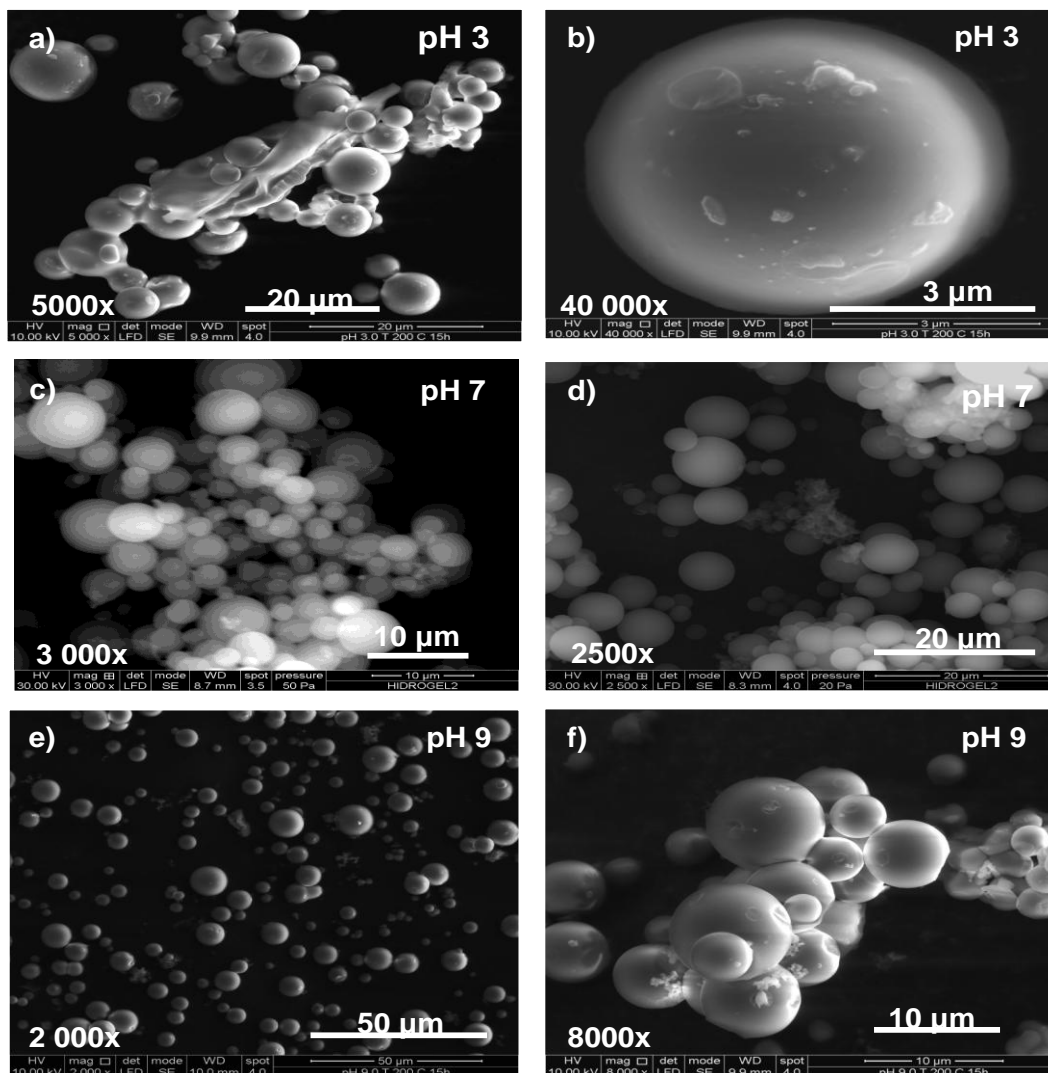


Figura 40. Micrografías de las partículas sintetizadas a 200°C durante 16 horas por carbonización hidrotérmica de almidón nativo de yuca.

En la Figura 39 se muestran los productos de la carbonización hidrotérmica del almidón a 180°C y a diferentes condiciones de pH. Estas partículas son esferas homogéneas y tienen una distribución de tamaños muy estrecha entre (3-10) μm de diámetro, estos tamaños están en concordancia con los resultados de tamaño de partículas obtenidos por Granulometría Láser. En la Figura 40 se pueden observar los resultados de las partículas carbonizadas a 200°C donde se mantiene la forma esférica

de las partículas con distribuciones de tamaños entre (2-7) μm , las muestras obtenidas a 200°C (figuras 40a y 40f) consisten principalmente de agregados de microesferas con un intervalo de tamaños entre (4-7) μm .

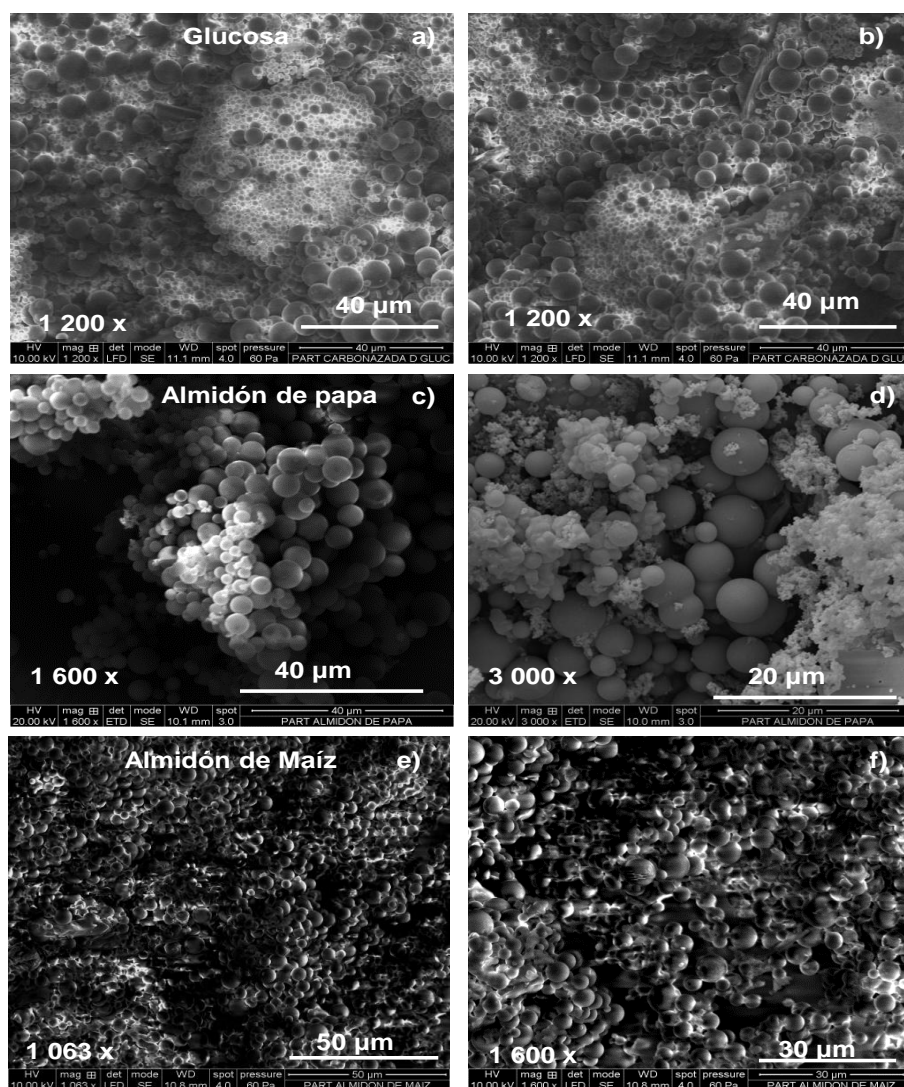


Figura 41. Micrografías de las partículas sintetizadas a partir de diferentes sacáridos a pH 7, 200°C y durante 24horas.

Un aspecto interesante fue comparar la morfología de partículas sintetizadas a partir de la carbonización hidrotérmica de glucosa, almidón de papa y almidón de maíz,

a pH 7, y 200°C, las cuales al igual que el material proveniente del almidón de yuca presentan una morfología esférica y aparentemente lisa, la glucosa y el almidón de papa mostraron tamaños promedio comprendidos entre (2,7-8) μm y (2,1-6,3) μm como se muestra en las Figuras 41 a-b y 41 c-d, en cambio las partículas carbonáceas obtenidas a partir del almidón de maíz (Figuras 41 e-f) presentaron tamaños promedio de (3,3-6,7) μm . Las esferas obtenidas a partir de la glucosa y el almidón de maíz presentan gran homogeneidad en cuanto a la uniformidad de las esferas resultantes, en cambio las partículas obtenidas a partir de la carbonización del almidón de papa presentan ciertos aglomerados con tamaños menores a 2 μm como consecuencia de las fuertes adherencias que las mantiene unidas entre ellas mismas.

6.3.6. Resultados de caracterización por Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier de las partículas obtenidas por carbonización hidrotérmica de almidón nativo de yuca.

En la Figura 42 se pueden observar los espectros obtenidos para las muestras de almidón nativo de yuca sin reaccionar comparadas con los espectros de las partículas sintetizadas por carbonización hidrotérmica a 180°C y pH 9 en los mismos se observa la disminución (en relación al almidón de yuca sin carbonizar) en la intensidad de las bandas a 1430-1017 cm^{-1} y la banda ancha en 3416-3390 cm^{-1} . La presencia de anillos aromáticos se evidencia por la aparición de una banda a 1605 cm^{-1} atribuida a las vibraciones de estiramiento C=C y a la banda en 800 cm^{-1} asignada a las vibraciones de flexión fuera del plano de C-H aromático, lo cual apoya el concepto de aromatización del almidón durante el tratamiento hidrotérmico. Estos materiales carbonáceos también poseen estructuras alifáticas como se puede deducir en la banda a 2917 cm^{-1} , que corresponde a las vibraciones C-H de los hidrocarburos alifáticos y la banda a 1507-1499 cm^{-1} asignada a las deformaciones de la flexión simétrica y asimétrica del CH_3 . Además de la presencia de grupos oxigenados sugeridos por las

bandas a $3416\text{-}3390\text{ cm}^{-1}$ (una banda ancha correspondiente a las vibraciones de estiramiento del hidroxilo OH), $1700\text{-}1699\text{ cm}^{-1}$ (vibraciones en el plano del carbonilo C=O, que podría corresponder a la quinona, éster o carboxilo) y las bandas en el rango $1430\text{-}1017\text{ cm}^{-1}$ (vibraciones de estiramiento C-O del hidroxilo, éster o éter). En resumen, la banda a 800 cm^{-1} atribuida a la deformación fuera del plano C-H aromático y la existencia de la banda correspondiente al carbonilo (C=O), son atribuidas a la existencia de compuestos fenólicos en la estructura de las partículas sintetizadas. La Figura 43 muestra los espectros infrarrojos de las partículas sintetizadas por carbonización hidrotérmica a 200°C pH 7, observándose que no hay variaciones en cuanto a la asignación de las bandas reportadas para los grupos funcionales identificados en las partículas obtenidas a 180°C .

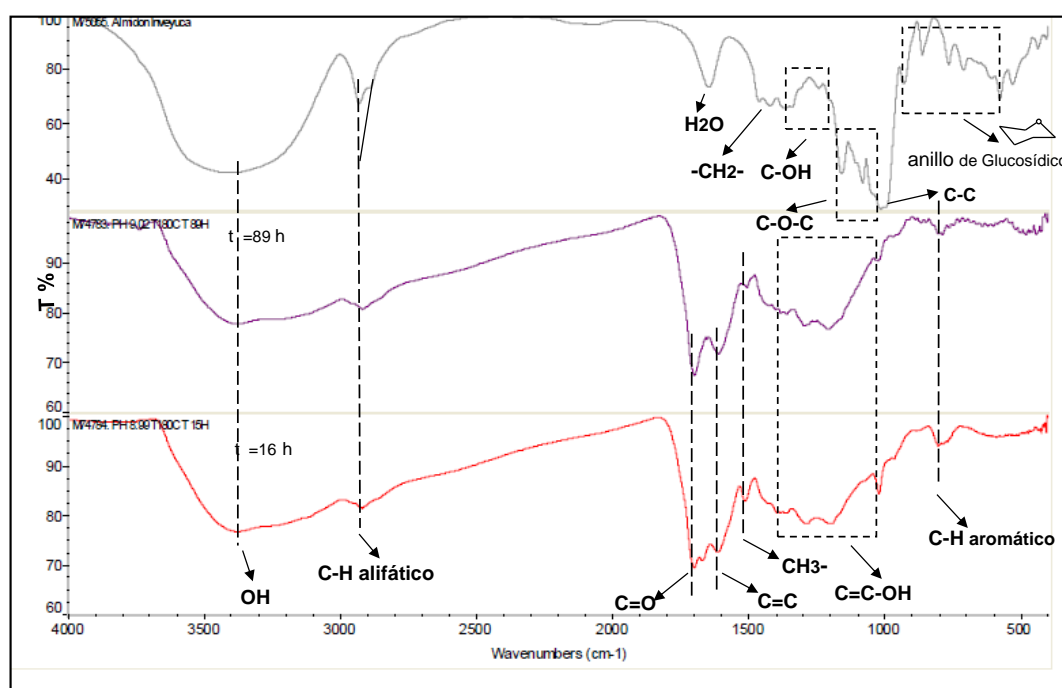


Figura 42. Espectro IR de las partículas carbonáceas sintetizadas por tratamiento hidrotérmico de almidón a diferentes tiempos de reacción, temperatura de 180°C y pH 9.

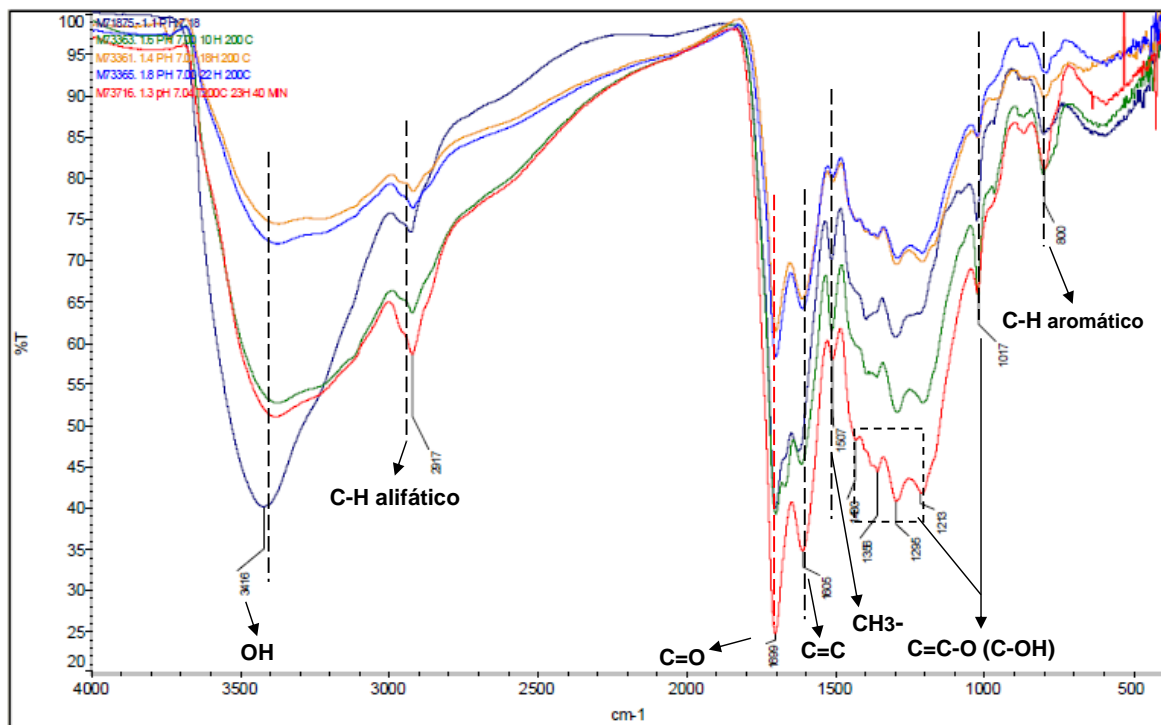


Figura 43. Espectro IR de las partículas carbonáceas sintetizadas a diferentes tiempos de reacción, temperatura de 200°C y pH 7.

Los espectros FTIR correspondientes a las partículas sintetizadas a partir de almidón de papa, almidón de maíz y glucosa se muestran en la figura 44. Estos espectros contienen bandas de absorción infrarrojo similares a las exhibidas por las partículas provenientes de la carbonización hidrotérmica del almidón de yuca, independientemente del tipo del hidrato de carbono empleado, debido a que la naturaleza química de estos sacáridos tienen gran parecido.

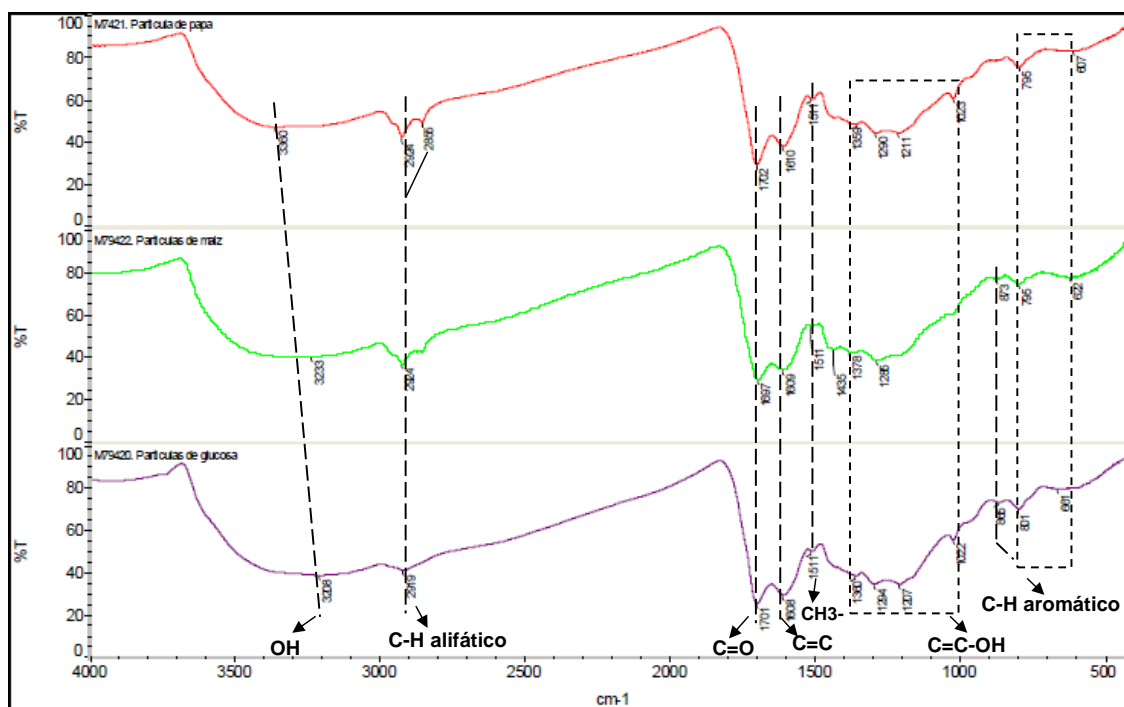


Figura 44. Espectro IR de las partículas carbonáceas obtenidas mediante la carbonización hidrotérmica de glucosa, almidón de maíz y de papa a 200°C, 24 horas y pH 7.

Los espectros de la figura 44 muestran bandas a 1610 y 1608 cm^{-1} que se pueden atribuir a las vibraciones C=C, bandas a 1378-1022 cm^{-1} correspondientes al estiramiento C-O y a las dobles vibraciones del O-H. Las bandas a 873-602 cm^{-1} asignadas a la deformación fuera del plano C-H aromático, señales entre 1702-1697 cm^{-1} de igual forma asignadas a las vibraciones de estiramiento del C=O. Las bandas de estiramiento C-H alifático a 2924-2856 cm^{-1} , una banda en 1511 cm^{-1} asignada a las deformaciones del CH₃ y las bandas anchas observadas entre 3360-3208 cm^{-1} que comprenden el estiramiento del hidroxilo O-H. Estos resultados indican que al igual que las partículas obtenidas por tratamiento del almidón de yuca, el material de carbono obtenido por tratamiento de almidón de papa, almidón de maíz y glucosa, también derivan de una serie de procesos de deshidratación y aromatización que tienen lugar durante la descomposición térmica de los sacáridos empleados.

6.3.7. Propiedades estructurales y texturales de las partículas carbonáceas obtenidas por carbonización hidrotérmica de almidón nativo de yuca

En la Figura 45 se muestran los resultados de difracción de rayos X obtenidos para las muestras tratadas hidrotérmicamente a distintas condiciones de reacción, comparadas con el almidón nativo de yuca sin carbonizar el cual presenta reflexiones a 15° , 17° , 18° y 23° estas reflexiones no se observan para los difractogramas de las partículas obtenidas por acción del tratamiento térmico a diferentes condiciones de pH, las cuales son amorfas es decir, comprueba la reacción de descomposición (pérdida de cristalinidad) del almidón hacia este tipo de material funcionalizado (esferas carbonáceas).

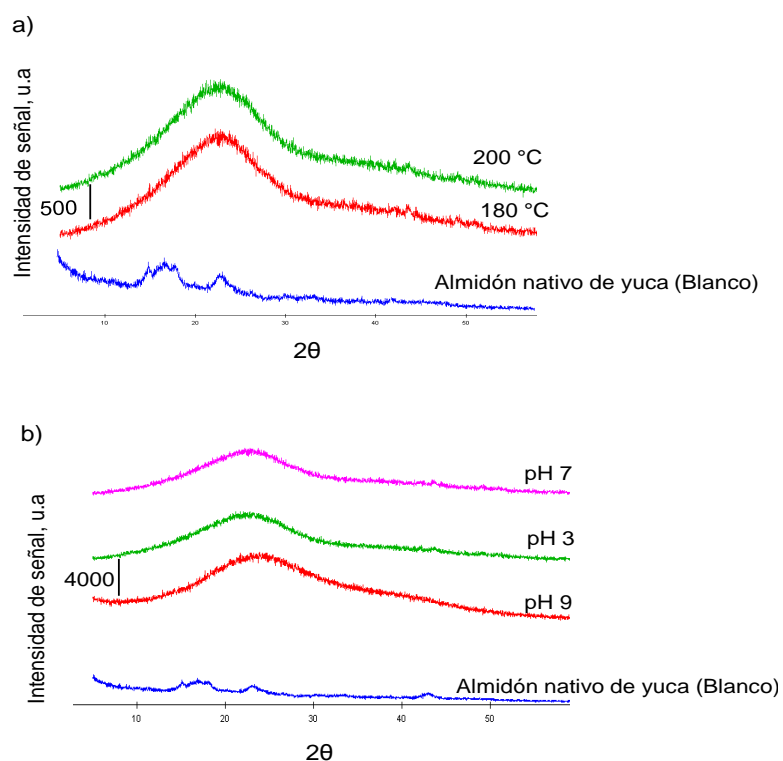


Figura 45. Patrones de difracción de rayos X a) partículas carbonáceas sintetizadas a pH 7 a 16 horas y diferentes temperaturas b) partículas carbonáceas sintetizadas a diferentes condiciones de pH a 4 horas de reacción y 180°C .

En la Figura 46 se observan micrografías obtenidas por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) de las partículas obtenidas, productos obtenidos a través del proceso hidrotérmico de carbonización. Los análisis realizados mediante esta técnica serán comparados con los obtenidos por difracción de rayos X (DRX) para explicar los comportamientos estructurales observados en este tipo de material.

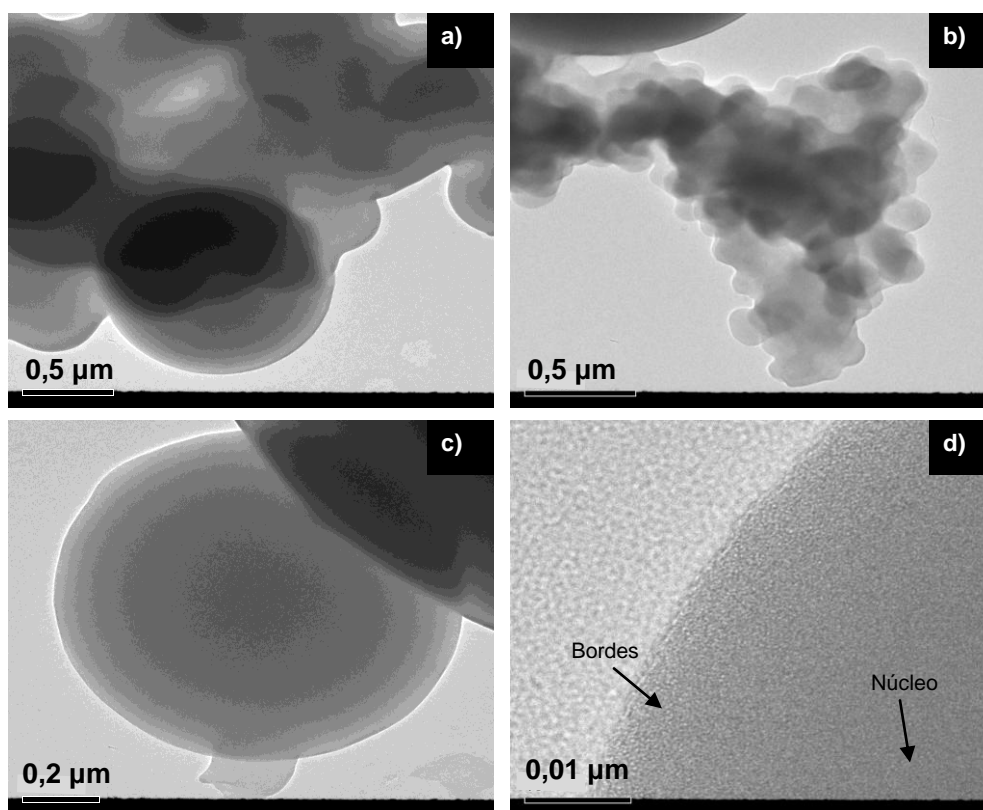


Figura 46. Micrografías MET de las partículas carbonáceas sintetizadas bajo condiciones de pH 7 a 24 horas y temperatura de 200°C.

En las micrografías se observa que los productos son partículas perfectamente esféricas con superficies lisas y una estrecha distribución de tamaños (0,5-1,3 μm), correspondiente al extremo inferior de la distribución de tamaños de partícula que no logró ser detectado por granulometría láser, pero es corroborado por MEB donde se

observó una minoritaria población de partículas con tamaños dentro de este mismo orden, como se muestra en la Figura 40. En la Figura 46b se muestra una pequeña fracción de partículas aglomeradas adheridas entre si, cuyo diámetros individuales son menores a $0,5 \mu\text{m}$. La figura 46c muestra claramente la superficie característica de estas partículas esféricas. Estas superficies que poseen aspecto áspero como colinas y valles con incontables zonas cóncavas sobresalientes (protuberancias), no presentan planos atómicos e indica que el material sintetizado (esferas carbonáceas) es amorfo, lo cual confirma lo concluido con el análisis por DRX. En la figura 46d se pueden observar diferencias entre la distribución que posee el núcleo y la observada en los bordes ^[47], en los anexos A19 y A20 se muestran el resto de las imágenes MET para la misma muestra.

El análisis textural o determinación del área superficial de las partículas carbonáceas se realizó mediante la adsorción de CO_2 a 0°C , con este análisis y el uso de la ecuación de Dubinin-Radushkevich se obtiene el área superficial microporosa. En la Tabla 11 se muestran los valores de área superficial obtenidos para muestras de partículas sintetizadas bajo diferentes condiciones, con fines comparativos se incluyen valores de área superficial para las mismas muestras después de aplicar un tratamiento de calcinado bajo atmosfera de N_2 (con la finalidad de aumentar el área superficial). Se evidencia en todas las muestras modificadas un aumento en el área superficial microporosa.

Tabla 11. Resultados de Área superficial de las partículas carbonáceas obtenidas por tratamiento hidrotérmico de almidón nativo de yuca sintetizadas a pH 7.

| Muestras | T(°C) | t (h) | Área Superficial [m ² .g ⁻¹] | | Razón de aumento de área |
|----------|-------|-------|---|---------------------|--------------------------|
| | | | Antes de Calcinar | Después de Calcinar | |
| B-6 | 180 | 16 | 204 | 623 | 3,05 |
| B-10 | | 24 | 150 | 490 | 3,27 |
| D-6 | 200 | 16 | 170 | 592 | 3,48 |
| D-10 | | 24 | 138 | 533 | 3,86 |

Se debe destacar la diferencia entre las partículas sintetizadas bajo condiciones hidrotérmicas y las que adicionalmente fueron calcinadas bajo atmosfera de N₂ a 500°C, ya que las áreas obtenidas para estas últimas son aproximadamente entre 3,05-3,86 veces los valores correspondientes para las partículas antes de ser calcinadas; esto debido a que la porosidad de un sólido aumenta mediante la eliminación de materiales volátiles durante el tratamiento térmico, ya que se producen cavidades debido al rearrreglo del sólido y a la salida del material removido ^[51]; es por esta razón que las esferas de carbono calcinadas presentan mayor área de microporos que las esferas de carbono sin calcinar.

Sin embargo, el aumento en el área superficial debido al tratamiento químico de calcinado puede ser debido a la creación de microporosidad en las muestras por consumo de carbón promovido por la remoción de los grupos funcionales oxigenados de la superficie de las esferas, los cuales en función de la agresividad del tratamiento crean microcavidades favorecidas en los casos donde se tenga mayor temperatura y tiempo de reacción. Un aspecto necesario de mencionar es el efecto casi nulo que ofrece el aumento del tiempo de reacción en el tratamiento previo de carbonización hidrotérmica sobre el aumento del área superficial de las muestras, debido a que no se

observa una tendencia razonable de la misma con respecto a ninguna de estas dos variables. [33].

6.3.8. Resultados de análisis orgánico elemental de las partículas carbonáceas obtenidas por carbonización hidrotérmica de almidón nativo de yuca

El contenido de C, H y O en las esferas de carbono sintetizadas fue determinado, mediante análisis orgánico elemental, para evaluar el efecto que tiene el tratamiento hidrotérmico sobre la muestra másica. En la Tabla 12 se expresan dichos resultados en % elemental y en relaciones atómicas.

Tabla 12. Resultados del análisis químico elemental del material obtenido por tratamiento hidrotérmico de almidón nativo de yuca.

| <i>Muestra</i> | <i>Condiciones de Síntesis</i> | | | | <i>Composición Química</i> | | | | | |
|----------------|--------------------------------|---------------|-----------------------------|--------------|----------------------------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| | <i>pH</i> | <i>T (°C)</i> | <i>C (g.L⁻¹)</i> | <i>t (h)</i> | <i>%C</i> | <i>%H</i> | <i>%O</i> | <i>C/H</i> | <i>C/O</i> | <i>O/H</i> |
| Almidón | - | - | - | - | 40,00 | 6,67 | 53,33 | 6,00 | 0,75 | 8,00 |
| B-1 | 7 | 180 | 100 | 4 | 63,74 | 5,15 | 31,11 | 12,38 | 2,05 | 6,04 |
| B-6 | 7 | 180 | 100 | 16 | 64,38 | 4,97 | 30,65 | 12,95 | 2,10 | 6,17 |
| B-10 | 7 | 180 | 100 | 24 | 69,47 | 4,68 | 25,85 | 14,84 | 2,69 | 5,52 |
| E-2 | 7 | 200 | 100 | 4 | 64,33 | 5,02 | 30,65 | 12,82 | 2,10 | 6,11 |
| E-6 | 7 | 200 | 100 | 16 | 64,95 | 4,85 | 30,20 | 13,39 | 2,15 | 6,23 |
| E-10 | 7 | 200 | 100 | 24 | 66,11 | 5,07 | 28,82 | 13,04 | 2,29 | 5,68 |

La Tabla 12 muestra la composición de los productos obtenidos a diferentes condiciones de reacción, comparado con la composición del almidón, el contenido de

oxígeno e hidrógeno disminuyó después del tratamiento hidrotérmico, lo que indica que la deshidratación ocurrió durante el tratamiento hidrotérmico ^[47]. En cambio el contenido de carbono durante el tratamiento hidrotérmico aumentó de 40,0% (en el almidón) a 63,7-69,5% para las partículas sintetizadas, estas variaciones en el contenido de carbono, hidrógeno y oxígeno, además del aumento en la relación atómica C/O y C/H, sugieren un incremento en el grado de condensación de los productos.

Por otra parte, a tiempos de reacción más cortos se obtienen productos menos condensados (ver tabla 16, donde las relaciones atómicas C/H y C/O son más bajas) comparando las partículas sintetizadas a condiciones de temperatura y pH constante. De acuerdo a las condiciones de reacción, solo un porcentaje del carbono presente en el almidón queda retenido en el producto sólido, mientras que el resto, principalmente permanece en los compuestos orgánicos que están disueltos en la fase acuosa (es decir, furfural, 5-hidroximetilfurfural, ácidos orgánicos y aldehídos) ^[31].

6.3.9. Resultados de caracterización de la fracción líquida y productos colaterales de la reacción de carbonización hidrotérmica de almidón nativo de yuca

A continuación se muestran los resultados obtenidos de las técnicas empleadas en la caracterización del líquido y de los productos orgánicos colaterales disueltos en la fase acuosa durante el tratamiento hidrotérmico. Las propiedades de estos compuestos fueron analizadas a través de las siguientes técnicas:

6.3.9.1. Análisis del tamaño de las partículas suspendidas en la fracción líquida producto de la carbonización hidrotérmica del almidón nativo de yuca

Las medidas de la distribución del tamaño de las partículas contenidas en la fase líquida producto de la reacción de carbonización hidrotérmica del almidón nativo de yuca se llevaron a cabo por la técnica de Granulometría Láser por dispersión de Luz. Los valores obtenidos a diferentes condiciones de pH y concentración se pueden observar en la Tabla 13.

Tabla 13. Distribución del tamaño de las partículas suspendidas en la fase líquida producto de la carbonización hidrotérmica del almidón nativo de yuca durante 24 horas de reacción.

| Muestras | pH | T (°C) | Tamaño de partículas (μm) | | |
|----------------|----|--------|--|-----------------------|-----------------------|
| | | | 50 g.L ⁻¹ | 100 g.L ⁻¹ | 150 g.L ⁻¹ |
| J-1; D-3; M-1 | 3 | 200 | 0,280 | 0,195 | 0,286 |
| K-2; E-12; N-1 | 7 | | 0,231 | 0,149 | 0,221 |
| L-2; C-3; O-2 | 9 | | 0,284 | 0,166 | 0,305 |

El tamaño de estas partículas presentes en la fase acuosa, es mayor para valores extremos de concentración como se puede observar a 50 y 150g.L⁻¹, en cambio para la condición de concentración 100g.L⁻¹ se observan menores tamaños, y en cuanto a condiciones del medio, la condición de reacción deseada se encuentra partiendo de soluciones almidón-agua a pH 7, para la cual se encontraron las menores distribuciones de tamaño, lo cual confirma lo analizado para los resultados de las distribuciones de tamaño obtenidas para el sólido. Los tamaños de las partículas sintetizadas bajo esta condición de concentración presentan tamaños de aproximadamente 0,195-0,149-0,166 μm de diámetro, correspondientes a los diferentes pH 3, 7 y 9 respectivamente. El error de la determinación viene dado por la desviación estándar de las medidas, y por su bajo

valor no se observa en la escala manejada en la Tabla 17 donde se presentan los valores correspondientes a los tamaños de diámetro de partícula [30].

En la optimización de los parámetros experimentales de síntesis, el tiempo y la temperatura de reacción juegan un papel fundamental en el progreso de la reacción, en la figura 47 se muestra la influencia de estas variables sobre la distribución de tamaños.

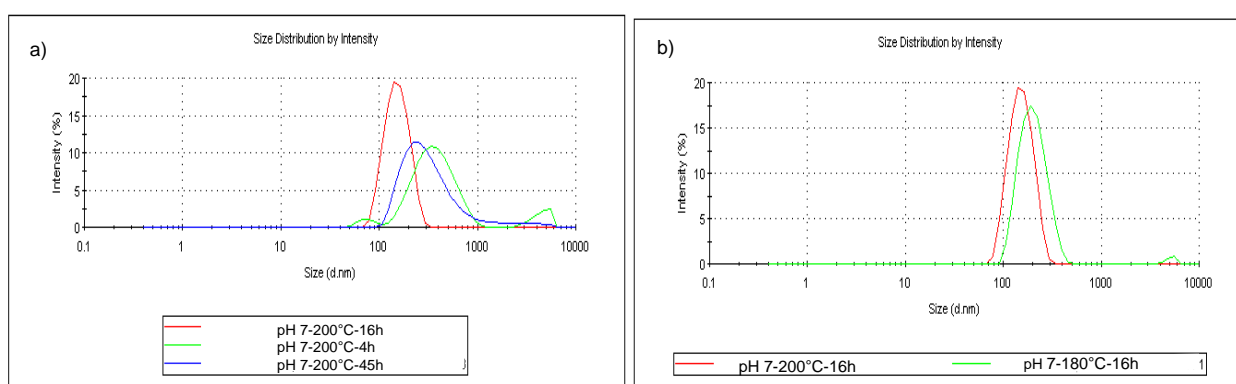


Figura 47. Distribución de tamaño de las partículas carbonáceas suspendidas en la solución acuosa debida a) Influencia del tiempo de reacción y b) Influencia de la temperatura de reacción.

Así la influencia del tiempo de reacción en el tamaño de las partículas contenidas en el líquido producto de la carbonización del almidón se muestra en la Figura 47a, donde se observa un comportamiento poco usual, pues la mejor condición de tamaño se consigue a las 16 horas de reacción y no como se esperaría que ocurriera a mayor tiempo. En cambio al comparar los tamaños obtenidos a 4 y 45 horas de reacción la mejor condición se muestra a mayor tiempo de reacción, estas diferencias en cuanto a la distribución de tamaños, puede ser causada por la organización o empaquetamiento que se produce en las moléculas a un determinado tiempo de reacción, así en la síntesis llevada a cabo durante 16 horas puede ocurrir que las moléculas se encuentren mejor organizadas y por ello las partículas finalmente sintetizadas adoptan menores tamaños de diámetro.

La Figura 47b muestra el comportamiento descrito por la temperatura sobre el tamaño de las partículas suspendidas en la solución acuosa, del mismo modo que ocurre con el sólido, se encontró que a mayor temperatura menor distribución de tamaño, pues temperaturas elevadas favorecen la descomposición, así es de esperar que las partículas presenten menores tamaños a medida que avanza la reacción a esta condición de temperatura, ya que el grado de deshidratación de estas partículas se hace cada vez mayor.

En ambos casos mostrados en la Figura 47, las síntesis fueron llevadas a cabo empleando condiciones de concentración $100\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (es decir, 10g de sustrato disueltos en 100g de solvente) y a condiciones de pH 7, debido a que esta condición presentó mayor velocidad de reacción en cuanto a la formación de sólido. Estas condiciones permiten la obtención de partículas de menor tamaño, debido a la mayor movilidad que posee el almidón en agua, lo cual facilita la interacción entre las moléculas del sustrato y el solvente, favoreciendo las reacciones de condensación y deshidratación que dan lugar a esferas más definidas con diámetros de menor tamaño (ver anexos A23 y A24).

6.3.9.2. Determinación de la funcionalización superficial mediante titulaciones Boehm de la fracción acuosa producto de la carbonización hidrotérmica del almidón nativo de yuca

Los resultados de funcionalización superficial ácida obtenidos para la mezcla de productos contenidos en la solución acuosa se muestran en la Figura 48, en la cual se puede observar que las mejores condiciones de síntesis, en cuanto al aumento de la funcionalización superficial ácida del líquido remanente del tratamiento hidrotérmico se logra a condiciones de temperatura 180°C y 10 horas, debido a que bajo esta condición no han reaccionado completamente los reactantes hacia la formación de sólido en gran

cantidad, lo cual favorece el aumento de los productos orgánicos disueltos en la fase acuosa. Por otro lado a condiciones de reacción de 200°C y 24 horas se favorece en mayor proporción la producción del sólido y por lo tanto se observa menor funcionalización superficial ácida en el remanente líquido. A tiempos de reacción de 10 horas y 200°C se presenta funcionalización similar a la observada a 24 horas de reacción a 180°C, a causa de que menores temperaturas de reacción disminuyen la cantidad de sólido producido, aumentando así la cantidad de compuestos disueltos en la fase acuosa. La comparación de las condiciones de síntesis empleada fue llevada a cabo con la finalidad de investigar el mecanismo a través del cual se generan estos nuevos grupos funcionales ácidos en la superficie durante el tratamiento hidrotérmico y el hecho de que un aumento del número de grupos funcionales ácidos en la solución líquida podría ser indicativo de la carbonización incompleta del almidón [52].

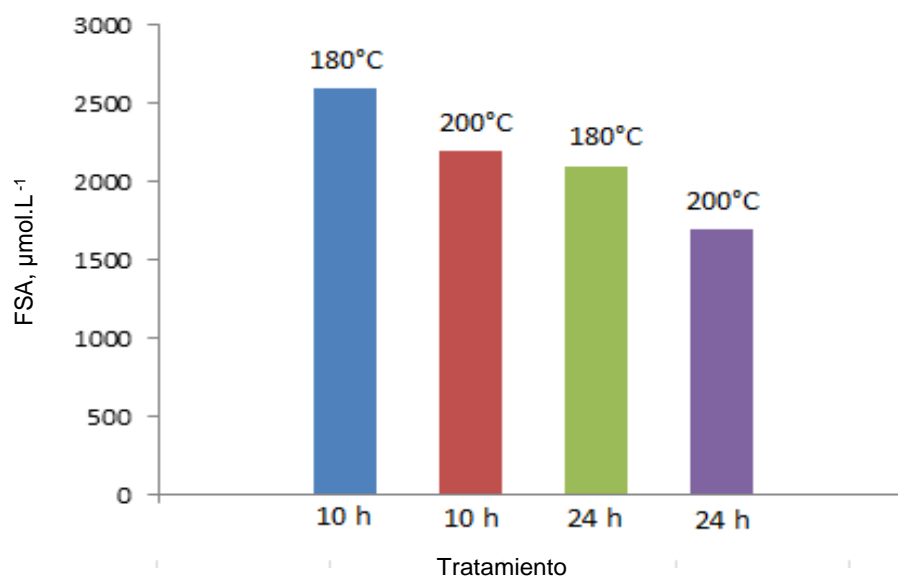


Figura 48. Funcionalización superficial ácida (FSA) de los materiales disueltos en la fracción líquida producto de la carbonización hidrotérmica del almidón nativo de yuca a diferentes temperaturas y tiempos de reacción.

6.3.9.3. Determinación de los compuestos presentes en la fracción acuosa producto de la carbonización hidrotérmica del almidón nativo de yuca por Espectroscopía Uv-Visible

La Figura 49 muestra el espectro de absorción resultante de las medidas de absorbancia de una solución diluida de la fracción líquida correspondiente a una solución producto de la síntesis llevada a cabo a 180°C durante 4 horas de reacción. El espectro de absorción muestra una banda de máxima absorbancia a una longitud de onda $\lambda_{\text{máx}}$ de 282 nm, el cual fue comparado con los valores de máxima absorción que presentan en el UV algunos compuestos típicos de la degradación térmica de sacáridos y se encontraron coincidencias con la banda presentada por el 5-hidroximetilfurfural, cuya banda teórica de máxima absorbancia se presenta a 284 nm, lo cual indica que el principal componente de la fracción acuosa producto de la descomposición térmica del almidón es el 5-hidroximetilfurfural, por lo cual se supone que este debe estar presente en la solución a mayor proporción y en altas concentraciones.

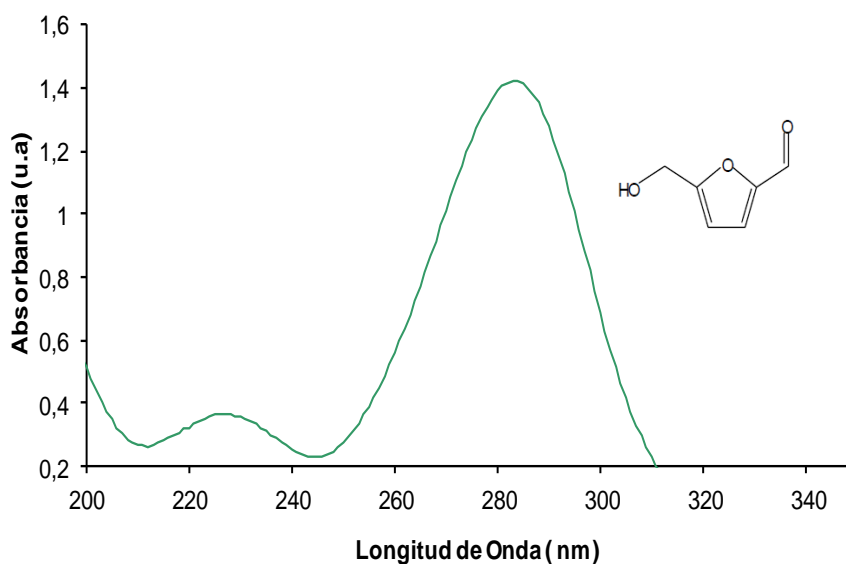


Figura 49. Espectro de absorción en el UV del compuesto identificado en la solución acuosa producto de la carbonización hidrotérmica del almidón nativo de yuca.

La identificación de los compuestos disueltos en la fracción líquida producto de la carbonización hidrotérmica del almidón nativo de yuca, se llevó a cabo, a partir de las medidas de absorbancia de dicha solución; teniendo como base el hecho de que la solución es coloreada (marrón-pardo), debido a la existencia de grupos cromóforos y sistema de enlaces π conjugados presentes en el compuesto, lo cual permite medir esta propiedad para grupos funcionales específicos.

La formación del hidroximetilfurfural durante la reacción de degradación térmica, se piensa que es causada por las seguidas reacciones de deshidratación y condensación que tienen lugar durante el tratamiento de carbonizado, al someter las moléculas constituyentes del almidón a repetidos choques térmicos en presencia de elevadas temperaturas (180-200° C).

6.3.9.4. Determinación de los compuestos presentes en la fracción acuosa producto de la carbonización hidrotérmica del almidón nativo de yuca por Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas

En la Figura 50 se puede ver el cromatograma de los compuestos identificados en la fase acuosa producto de la descomposición hidrotérmica del almidón de yuca a diferentes condiciones de temperatura, en el cual, se observa la presencia de dos picos simétricos los cuales eluyen en un estrecho rango de tiempo (3,44 a 3,71 minutos, pertenecientes al solvente) seguidos de los picos característicos de los compuestos oxigenados. La asignación de picos se encuentra en la Tabla 17 y 18.

Los compuestos detectados en las muestras bajo las condiciones cromatográficas empleadas, se identificaron utilizando la Biblioteca de espectros de masas NIST, versión 2.0, año 2005. Ésta contiene aproximadamente 140.000 espectros

y trabaja con un algoritmo que compara las abundancias del espectro de masas del compuesto desconocido y las de los espectros de referencia, determinando la semejanza de los espectros como coincidencia espectral expresada en una escala del 0 al 100, donde el último valor representa una coincidencia absoluta. El criterio utilizado es el siguiente mostrado en la tabla 14:

Tabla 14. Criterio empleado en la identificación espectral de los componentes de las muestras con ayuda de la Biblioteca de Espectros de Masas NIST05.

| <i>Coincidencia Espectral</i> | <i>Criterio</i> |
|-------------------------------|--|
| > 90 | Alta probabilidad de coincidencia en la identificación |
| Entre 80 y 90 | Probabilidad media de coincidencia en la identificación |
| < 80 | Identificación no exitosa con la Biblioteca Nist. Elucidación de estructura partiendo de los iones típicos |
| - | Compuesto no elucidable con las herramientas disponibles. |

La siguiente tabla muestra los compuestos identificados en la fracción líquida producto de las síntesis realizadas bajo las mismas condiciones de reacción, con la finalidad de observar la influencia que esta ejerce en los productos tanto de la fracción líquida, como en el producto sólido sintetizado. En esta Tabla se muestra el orden de elución en el que fueron identificados los compuestos, el tiempo de retención de cada uno de ellos, la coincidencia espectral y el porcentaje de área de los picos en el cromatograma, característico que permitió la identificación de los mismos. El espectro de masa del principal compuesto constituyente es presentado en la Figura 50.

Tabla 15. Lista de los componentes identificados en la fracción líquida de la síntesis realizada bajo condiciones de pH 7, 180°C y 4 horas de reacción.

| <i>Orden de elución</i> | <i>Tiempo de retención (min)</i> | <i>Nombre del compuesto</i> | <i>Coincidencia espectral (%)</i> | <i>Porcentaje de Área (%)</i> |
|-------------------------|----------------------------------|--|-----------------------------------|-------------------------------|
| 1 | 3,44 | Etanol | 90 | 96,26 |
| 2 | 3,71 | Diclorometano* | 94 | - |
| 3 | 3,89 | Hidroxiacetaldehído | 95 | 0,56 |
| 4 | 4,19 | Etil acetato | 93 | 0,18 |
| 5 | 5,07 | Ciclohexeno | 96 | 0,14 |
| 6 | 5,84 | 1,1-dietoxietano | 95 | 0,22 |
| 7 | 7,95 | 2-hidroxi-ácido propanoico etilester | 90 | 0,16 |
| 8 | 8,18 | Gliceraldehído | 86 | 0,34 |
| 9 | 10,33 | 1,3- dihidroxi-2-propanona | 88 | 0,61 |
| 10 | 11,79 | 2,2-dietoxietanol | 80 | 0,09 |
| 11 | 21,73 | 2-furancarboxaldehido, 5 -(hidroximetil) | 91 | 1,70 |

* Solvente empleado para lavado de la jeringa.

Como se muestra en la Tabla 15 bajo condiciones de temperatura 180°C se identificó una gama de productos orgánicos presentes en el residuo líquido producto de la reacción de degradación térmica del almidón, entre los productos identificados en la mezcla se encontraron aldehídos, ésteres, hidrocarburos, éteres, ácidos orgánicos, cetonas, alcoholes y compuestos de furano. La concentración y abundancia de los mismos dependen de las condiciones de reacción empleadas y de cuanto estas favorezcan energéticamente la ruta de síntesis. Esto permite corroborar lo teóricamente

esperado para las reacciones de deshidratación térmica de monosacáridos y polisacáridos, que a la final dan lugar al mismo tipo de compuestos.



Figura 50. Cromatograma obtenido de los compuestos disueltos en la fracción líquida producto de la carbonización hidrotérmica del almidón nativo de yuca a pH 7, 4 horas a 180°C.

El cromatograma mostrado en la Figura 50 muestra algunos picos de los compuestos aislados, en el cual los dos primeros picos bien definidos, muestran la elución de los solventes empleados en el tratamiento previo de la muestra y en el lavado de la jeringa utilizada en la inyección de la misma, estos eluyen a tiempos de 3,44-3,71 minutos, seguidos se encuentran 9 picos mas de muy baja intensidad, correspondientes a los compuestos identificados, la gran mayoría de los picos se solapan por tener tiempos de retención similares, finalmente se presentan el últimos picos de levemente mayor intensidad, correspondiente a un compuesto tipo furfural (5-hidroximetilfurfural).

A continuación en la Figura 51 se muestra el espectro de masas del compuesto identificado como HMF:

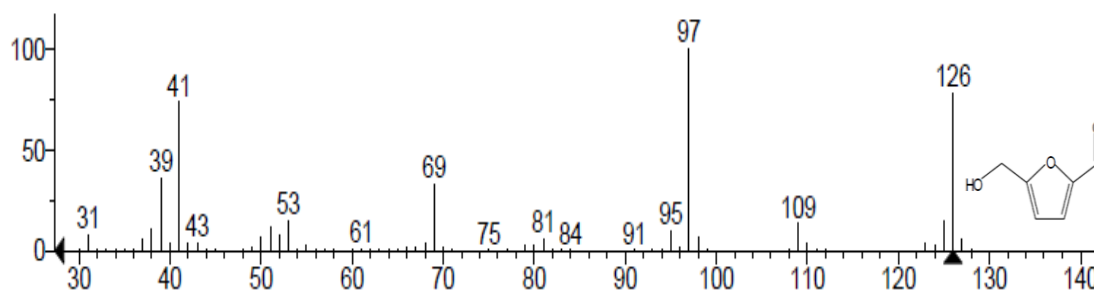


Figura 51. Espectro de masas del compuesto de (21,73 - 21,80) minutos de tiempo de retención identificado en la solución acuosa producto de la carbonización hidrotérmica del almidón nativo de yuca.

Una cuidadosa revisión del espectro mostrado en la Figura 51 muestra que el fragmento de 109 m/z sólo puede ser obtenido de la molécula identificada como 5-hidroximetilfurfural (HMF), a través de la deshidratación o pérdida de una molécula de H₂O proveniente del grupo alcohol (OH) previamente protonado. Esto incrementa la probabilidad de que el compuesto con tiempos de retención 21,73 minutos para la síntesis realizada a 180°C y 21,80 minutos para la síntesis a 200°C, sea el identificado en el espectro como 5-hidroximetil-2-furaldehído. Adicionalmente, se debe tomar en cuenta que debido a que el número de átomos de carbono de la molécula de HMF es el mismo que tiene la glucosa. La fórmula empírica de la molécula de glucosa es C₆H₁₂O₆ y la del HMF C₆H₆O₃, el hecho de que la molécula de partida tenga 6 átomos de carbono y la reacción en cuestión sea una degradación térmica indica que, el HMF es el único producto probable en dicho espectro de masas.

En el anexo A25 se muestran los espectros de masas de los compuestos identificados. Para cada componente se muestra en la parte superior el espectro de masas obtenido para cada pico cromatográfica, en el centro la comparación hecha por

la biblioteca entre el espectro del compuesto problema y el espectro de masas de mayor coincidencia presente en la base de datos de la NIST05, además del espectro de masas del componente indicado por la biblioteca con mayor coincidencia espectral.

Los espectros de masas poseen picos con intensidades que tienen una correlación (coincidencia espectral) con los compuestos de la librería menor a 90, esto es debido a que en dicho espectro la intensidad relativa de las señales provenientes del ruido de fondo se hace importante, dificultando al programa NIST02 realizar la comparación con su base de datos. Sin embargo al comparar espectro por espectro, el ajuste es satisfactorio en cuanto a la correlación con el ion molecular, el pico base y los fragmentos más importantes para dicho compuesto, permitiendo su identificación con un alto nivel de certeza.

Existen algunos picos moleculares correspondientes algunos de los compuestos que no aparecen en el espectro, lo cual se debe a que han ocurrido grandes fragmentaciones de las moléculas. Los espectros de masa para cada compuesto muestran los picos correspondientes a las posibles fragmentaciones que estas moléculas puedan tener.

Por lo tanto, el pico base es en este caso es un parámetro útil para discriminar la identidad del compuesto y la posible reacción que da lugar a cada uno de estos compuestos ^[14].

6.3.10. Reacción de formación de las partículas obtenidas por tratamiento hidrotérmico de almidón nativo de yuca.

Basándonos en la información de numerosos trabajos sobre las reacciones propuestas para las transformaciones químicas que sufren ciertos materiales ricos en

glucosa y celulosa, al ser tratados bajo condiciones hidrotérmicas y los estudios realizados por Sevilla y Fuertes ^[31] sobre la carbonización hidrotérmica de polisacáridos, fue posible proponer las reacciones que involucran la formación de las esferas de carbono provenientes de almidón nativo de yuca, esquemáticamente ilustrado en la Figura 51.

La formación de las esferas carbonáceas a partir del almidón nativo de yuca tomó lugar a través de cuatro vías:

- i. Deshidratación y Fragmentación del almidón (moléculas de amilosa y amilopectina).
- ii. Condensación de los productos deshidratados y fragmentados
- iii. Aromatización de los polímeros.
- iv. Nucleación y Crecimiento posterior por difusión y unión de las especies de la solución a la superficie y los núcleos.

En el primer paso cuando la dispersión acuosa de almidón es tratada hidrotérmicamente a temperaturas mayores a 160°C, la amilosa y amilopectina (moléculas constituyentes del almidón) se hidrolizan. En esta primera etapa los iones hidronio generados por autoionización del agua catalizan la hidrólisis del almidón dando lugar a diferentes oligómeros y glucosa, la cual posteriormente isomeriza para formar fructosa. La descomposición de los monómeros (glucosa y fructosa) da lugar a una mezcla de ácidos orgánicos (ácido acético, levulínico, propenoico y fórmico), los iones hidronio formados a partir de estos ácidos son los catalizadores de la degradación en etapas de reacción posteriores. Los oligómeros también se hidrolizan en monómeros, los cuales se someten a reacciones de fragmentación y deshidratación (es decir, aperturas del anillo y ruptura de enlaces C-C), que conducen a la formación de diferentes productos solubles como 5-hidroximetilfurfural, 2-hidroxi-ácido propanóico

etilester, etil acetato, ciclohexeno, 1,1-dietoxietano, ácidos, aldehídos (hidroxiacetaldehído, gliceraldehído), cetonas (1,3-dihidroxi-2-propanona) y compuestos similares. La descomposición de los compuestos tipo furfural también generan ácidos, aldehídos y fenoles.

La siguiente etapa de reacción consiste en la polimerización o condensación, la cual permite la formación de polímeros solubles, estas reacciones pueden ser inducidas por deshidratación intermolecular o condensación aldólica, algunos compuestos aromáticos y oligosacáridos se forman en este paso de polimerización, a pesar de que una solución de almidón tratada hidrotérmicamente por debajo de 200°C a tiempos de 1 hora no presenta esferas de carbono sólidas, el color rojo o pardo y la viscosidad de las soluciones indican que algunos de los compuestos se han formado. Al mismo tiempo la aromatización de los polímeros se lleva a cabo y los grupos C=O aparecen debido a la deshidratación por pérdida de agua de los grupos hidroxilo que se encuentran en posición ecuatorial en los monómeros (fructosa y glucosa), los enlaces C=C pueden resultar de la tautomería ceto-enólica de las especies deshidratadas o por deshidratación intermolecular. Los grupos aromáticos pueden ser producidos por la condensación (deshidratación molecular) de las estructuras aromáticas generadas en la descomposición por deshidratación de los oligosacáridos o monosacáridos.

La etapa de nucleación se lleva a cabo cuando la concentración de los compuestos aromáticos en la solución acuosa alcanza el punto de sobresaturación crítica. Los núcleos formados crecen hacia el exterior por difusión hacia la superficie de las especies químicas presentes en la solución. Estas especies están vinculadas a la superficie de las microesferas a través de las funcionalidades reactivas del oxígeno (hidroxilo, carbonilo, carboxílico y otros) presentes tanto en la superficie de las partículas como en las especies reactivas. Como resultado de esta unión, se forman grupos oxigenados estables tales como; el éter o quinona, bajo estas circunstancias, una vez que el proceso de crecimiento se detiene, la superficie de las partículas podría

contener una alta concentración de grupos reactivos de oxígeno, mientras que el oxígeno del núcleo forma grupos menos reactivos.

Durante el tratamiento térmico del almidón se produjo la eliminación de materiales volátiles, los cuales fueron analizados por Cromatografía de Gases (GC), encontrándose que para una solución acuosa de almidón de concentración 100 g.L^{-1} carbonizada a 200°C durante 4 horas, se liberó aproximadamente un 58,6 % de CO_2 . Este es el material volátil que se libera en mayor proporción por descomposición térmica del almidón nativo de yuca y los componentes secundarios están constituidos por mezclas de hidrocarburos volátiles.

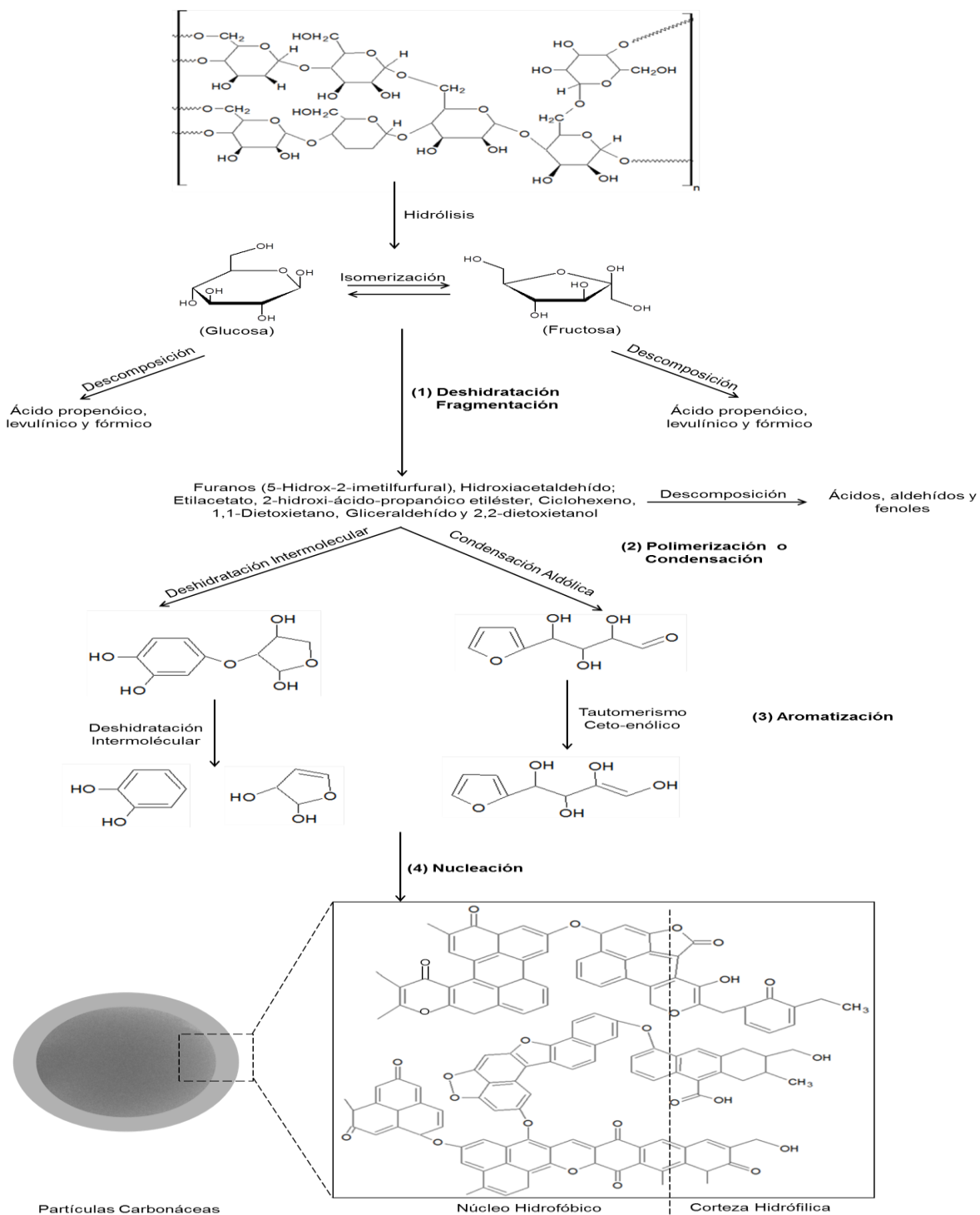


Figura 51. Reacción propuesta para la formación de partículas de carbono por carbonización hidrotérmica de almidón nativo de yuca (Modificado de M. Sevilla y A.B. fuertes, 2009).

7. CONCLUSIONES

- Se observó que la formación de partículas se da a las temperaturas de 180°C y 200°C, a partir de 2 y 4 horas de reacción, las partículas obtenidas presentaron un rango de tamaños comprendidos entre (0,1-200) μm y la frecuencia de las mismas esta influenciada directamente por esta variable.
- Se evaluó la influencia del pH en la carbonización hidrotérmica de almidón nativo de yuca, los resultados indican que las síntesis realizadas a pH 7 presentan una mayor velocidad de reacción que las realizadas a pH 3 y 9.
- Se estudió de la influencia de la relación sustrato/solvente para la reacción de carbonización de almidón de yuca nativo a 200°C, para la cual se observó que no hay variaciones significativas en el rendimiento de partículas carbonáceas obtenidas, a diferentes relaciones de soluto/solvente.
- Se observó que no existen diferencias en cuanto a los grupos funcionales de las partículas carbonáceas obtenidas por carbonización hidrotérmica de almidón nativo de yuca a 180-200°C.
- Se estudió de la influencia de la relación sustrato-solvente para la reacción de carbonización de almidón de yuca nativo a 200°C, para la cual se observó que no hay variaciones significativas en el rendimiento de partículas carbonáceas obtenidas, a diferentes relaciones de soluto solvente.
- Las reacciones propuestas por el tratamiento hidrotérmico del almidón de yuca para dar lugar a las esferas de carbono consisten en cuatro etapas: i) Deshidratación y fragmentación del almidón ii) Condensación de los productos deshidratados iii) Aromatización iv) Nucleación y crecimiento por difusión.

- El área superficial microporosa determinada mediante adsorción de CO₂ a 0 °C en todos los materiales analizados aumentó notablemente después del tratamiento de calcinación, se logró un aumento de hasta 3 y casi 4 veces el valor del área superficial inicial presentada por las muestras solamente carbonizadas.
- Las propiedades que presentan los materiales resultantes de la carbonización hidrotérmica de la glucosa, almidón de papa y almidón de maíz son similares a las exhibidas por el almidón de yuca, debido al gran parecido que presenta la naturaleza química de estos materiales.
- La caracterización del extracto líquido después de la síntesis de carbonización hidrotérmica de almidón de yuca nativo, por espectroscopía de masa y espectroscopía UV-visible, indicaron que el principal producto de descomposición en el extracto es el 5-hidroximetilfulfural, lo que indica que en la reacción se produce deshidratación del sustrato.
- La mayor funcionalización de las esferas carbonáceas se obtiene al emplear condiciones de síntesis 180°C por 10 horas de reacción, se obtienen resultados menos favorables con solución acuosa de almidón a 200°C y carbonizada por 24 horas, debido al efecto que ejerce la composición y estructura del material inicial.
- Las partículas suspendidas en la fracción líquida presentaron distribuciones de tamaño entre (0,1- 0,3) µm, que podrían ser de amplia utilidad para la síntesis de materiales microporosos.

8. RECOMENDACIONES

- Se recomienda realizar la síntesis de partículas carbonáceas partiendo de almidón nativo de yuca sin emplear solvente, solo en presencia del vapor de agua y el gas que se desprende durante la descomposición del material.
- Para aumentar la homogeneidad de las disoluciones sustrato/almidón y mejorar la distribución de tamaños de las partículas, se recomienda realizar la síntesis de carbonización hidrotérmica del almidón con agitación controlada.
- Se recomienda emplear temperaturas de reacción mayores para aumentar el rendimiento y mejorar las distribuciones de tamaño del material sintetizado.
- Se recomienda funcionalizar el material carbonáceo con metales (por ejemplo Au y Ag) para aumentar la estabilidad de las microesferas y ampliar la gama de aplicaciones en diferentes áreas (bioquímica, diagnósticos médicos, plantillas para la fabricación de esferas huecas y materiales porosos).
- Se recomienda caracterizar las muestras sintetizadas por la técnica de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de estado sólido con la finalidad de elucidar las estructuras moleculares y explorar más a fondo el núcleo de las partículas.
- Se recomienda caracterizar el material sólido por Espectroscopía UV-Visible para confirmar la existencia de ciertos grupos α,β conjugados, debido a que estos presentarían bandas de absorción en el espectro visible.

9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M.M. Titirici, y Colaboradores. "A Direct Synthesis of Mesoporous Carbons with Bicontinuous Pore Morphology from Crude Plant Material by Hydrothermal Carbonization". *Journal Chemistry Materials*. Vol. 19 (2007). Pág. 4205-4212.
- [2] J. Ryu y Colaboradores. "Hydrothermal preparation of carbon microspheres from mono-saccharides and phenolic compounds". *Carbon*. Vol. 48 (2010). Pág. 1990-998.
- [3] M. Sevilla y A.B. Fuertes. "The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose". *Carbon*. Vol. 47 (2009). Pág. 2281-2289.
- [4] Polisacáridos. Consultada el 5/2011. En <http://biologia.laguia2000.com/bioquimica/polisacridos.html>
- [5] R. J.B. Whistler. "Polysaccharides and their derivatives". Editorial Academic Press. 1973. Pág. 9-49, 84-87, 604-606.
- [6] R. Colina. "Evaluación de almidones nacionales como aditivos de control de filtrado en fluidos de perforación" Tesis de Pre grado. Sartenejas, 2007.
- [7] N.W. Desrosier. "Conservación de alimentos". Editorial Continental. 2da edición. 1980. Pág. 233.
- [8] Estructura del almidón. Consultada el 6/2011. En <http://milksci.unizar.es/bioquimica/temas/azucares/almidon.html>.
- [9] H. Ojaldre. "Fluidos poliméricos". Guía Teórica. PDVSA INTEVEP Los Teques, 2010. Pág. 8-12.
- [10] F. Billmeyer. "Ciencia de los polímeros". Editorial Reverte. 2da edición. 1975. Pág. 363-369, 375, 76 – 85, 187

- [11] Q. Jing y X. LU. "Kinetics of Non-catalized Decomposition of glucose in High-temperature Liquid Water". *Chinese Journal of Chemical Engineering*. Vol.16 (6), (2008) 890-894.
- [12] I.S. Fagerson. "Thermal Degradation of Carbohydrates". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. Vol. 17(1969). Pág. 747-750.
- [13] L. Nollet. *Handbook of Food Analysis*. New York: Marcel Dekker, 2004.
- [14] A.T. Tomassi. y O.J. Rauseo. "Caracterización del Entrecruzador de Origen Natural del Sistema Multigel Verde de Alta Temperatura". Informe Técnico. Intevap Los Teques, 2009. Pág. 1-6.
- [15] M.J. Antal. y Colaboradores "Mechanism of Formation of 5-(Hydroxymethyl)-2-Furaldehyde from Fructose and Sucrose". *Carbohydrate Research*. Vol. 199 (1990). Pág. 91-109.
- [16] M.J. Antal y Colaboradores. "Mechanism of Formation of 2-Furaldehyde from Xylose". *Carbohydrate Research*. Vol. 217 (1991). Pág. 71-85.
- [17] A. Gandini. y M.N. Belgacem. "Furans in Polymer Chemistry". *Progress in Polymer Science*. Vol. 22 (1997). Pág. 1203-1379.
- [18] L.W. Kroh. "Caramelisation in Food and Beverages". *Food Chemistry*. Vol. 51 (1994). Pág. 373-379.

- [19] Guía de Tecnología HTC. “Carbonización Hidrotermal de Biomasa”. En http://www.aven.es/pdf/ponencias/jornadas/expoenergetica/Tecnologia_HTC_egetica.pdf.
- [20] S.M. Heilman y Colaboradores. “Hydrothermal carbonization of microalgae”. *Biomass and Bioenergy*. 2010. Vol. 34. Pág. 875-882.
- [21] M.M. Titirici. y Colaboradores. “Back in the black: hidrotermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO₂ problem”. *New Journal of Chemistry*. Vol. 31. (2007). Pág. 787-789.
- [22] J.A. Libra y Colaboradores. “Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis”. *Biofuels*. Vol. 2. (2011). Pág. 71-106.
- [23] C. Avendaño. “Síntesis de materiales híbridos obtenidos a partir de la carbonización hidrotérmica de Quitosano”. IVIC, Caracas 2008.
- [24] E. Terrés. “Síntesis, caracterización y propiedades fisicoquímicas de materiales nanoporosos de Carbono”. Tesis de postgrado. México, 2006.
- [25] A. Kruse y Colaboradores. “Influence of Proteins on the Hydrothermal Gasification and Liquefaction of Biomass.1.Comparison of Different Feedstocks”. *Journal of Chemical Engineering*. Vol. 44, (2005). Pág. 3013-3020.
- [26] O.A. Zamudio. “Síntesis y caracterización de nanoestructuras de carbono: Anclaje de nanopartículas de plata en nanotubos de carbono: Teoría y experimento”. Tesis de postgrado. San Luis Potosí. 2006.

- [27] Z. Mingtao y Colaboradores. "Alcohol assisted hydrothermal carbonization to fabricate spheroidal carbons with a tunable shape and aspect ratio". *Carbon*. Vol. 48 (2010). Pág. 1224-1233.
- [28] X. Sun y Y. Li. "Colloidal Carbon Spheres and Their Core/Shell Structures with Noble-Metal Nanoparticles". *Angewandte Chemie*. Vol. 43 (2004). Pág. 597-601.
- [29] M.M. Titirici y Colaboradores "A Direct Synthesis of Mesoporous Carbons with Bicontinuous Pore Morphology from Crude Plant Material by Hydrothermal Carbonization". *Chemical materials*. Vol. 19 (2007). Pág. 4205-4212.
- [30] C. Chen y Colaboradores. "A Two-Step Hydrothermal Synthesis Approach to Monodispersed Colloidal Carbon Spheres". *Springer*. Vol. 4 (2009). Pág. 971-976.
- [31] M. Sevilla y A.B. Fuertes. "The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose". *Carbon*. Vol 47 (2009). Pág. 2281-2289.
- [32] M.M. Titirici y M. Antonietti. "Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization". *Chemical Society Reviews*. Vol. 39 (2010). Pág. 103-116.
- [33] S. Ratchahat y Colaboradores. "Synthesis of Carbon Microspheres from Starch by Hydrothermal Process". *Science Journal*. Vol. 1 (2010). Pág. 40-45.
- [34] G. Ren. y Colaboradores. "Morphological properties and thermoanalysis of micronized cassava starch". *Journal Carbohydrate Polymers*. Vol. 79 (2010). Pág. 101-105.

- [35] L.Yu y G. Christie. "Measurement of starch thermal transitions using differential scanning calorimetry". *Journal Carbohydrate polymers*. Vol. 46 (2001). Pág. 179-184.
- [36] Jihye Ryu, Young-Woong Suh, Dong jin Suh, Dong June Ahn. "Hydrothermal preparation of carbon microspheres from mono-saccharides and phenolic compounds". *Journal Carbon*. Vol 48, (2010) 1990-1998.
- [37] S. Zhao y Colaboradores "Mechanism for The preparation of carbon spheres from potato starch treated by NH₄Cl". *Journal carbon*. Vol. 47 (2009). Pág. 331-333
- [38] B. Lombardi, M. Baschini y R.M. Torres. "Smectite specific surface area determined by water vapor adsorption". *New Trends in Mineral Processing III, Ostrava, Czech Republic*, (1999) 339-344.
- [39] A. Brito "Estudio de la influencia del porcentaje de Hidrólisis, pH, peso molecular y salinidad en el entrecruzamiento de poliacrilamida con fructosa". Tesis de Pre grado. Caracas, 2008.
- [40] J.N. Chedda, Y.R. Leshkov y J.A Dumesic. "Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of Biomass-derived mono- and poly-saccharides. *Green Chemistry Journal*. Vol. 9 (2007). Pág. 342-350.
- [41] B. Hu y Colaboradores. "Functional Carbonaceous materials from hydrothermal carbonization of biomass: an effective chemical process". *The royal Society of Chemistry*. 2008. Pág. 5414-5423.
- [42] Guía de Análisis Térmico. En http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/material-de-clase-1/Apuntes_METODOS_DE_ANALISIS_TERMICO.pdf.

- [43] P.J. Haines "Principles, applications and problems thermal methods of analysis." .Capítulos 2 y 3. Págs. 22-23 y 63-65.
- [44] Henríquez, Reinaldo. "Estudio de la influencia del persulfato y monopersulfato de potasio en la degradación de geles de poliacrilamida". Tesis de Pre grado. Caracas, 2009.
- [45] S. Goertzen y Colaboradores. "Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination". *Carbon*. Vol. 48 (2010). Pág. 1252-1261
- [46] M.L. Garzón. "Almidón retrogradado para uso en compresión directa. Caracterización y Pregelatinización del almidón de chayote". *Revista Mexicana de Ciencias farmacéuticas*. Vol. 37 (2006). Pág. 18-28
- [47] Y. Jiang, X. Li y Q. Cao y X. Mu. "Acid functionalized, highly dispersed carbonaceous spheres: an effective solid acid for hydrolysis of polysaccharides". *Journal of Nanoparticle Research*. Vol. 13 (2011). Pág. 463-469.
- [48] D. Manni y L. Santiago "Desarrollo de Biomateriales a partir de Almidón de Amaranto modificado". Asociación argentina de Materiales. 2008.
- [49] C. Hui y Colaboradores. "Synthesis of dodecanyl succinic anhydride (DDSA) corn starch". *Food Research International*. Vol. 40 (2007). Pág. 232–238
- [50] A.M. Guízar. "Obtención y Caracterización Física y Química del Almidón de Camote de Cerro (Dioscorea ssp.)". Tesis de Maestría. Jiquilpan (Michoacán). 2009.
- [51] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola y B. Venturelli. "Surface area and pore texture of catalysts". *Catalysis Today*. Vol. 41 (1998). Pág. 207-219.

[52] C. Zheny Colaboradores.” Simple approach to carboxyl-rich materials through low-temperature heat treatment of hydrothermal carbon in air”. *Applied Surface Science*. Vol. 257 (2011). Pág. 8686– 869.

ANEXOS

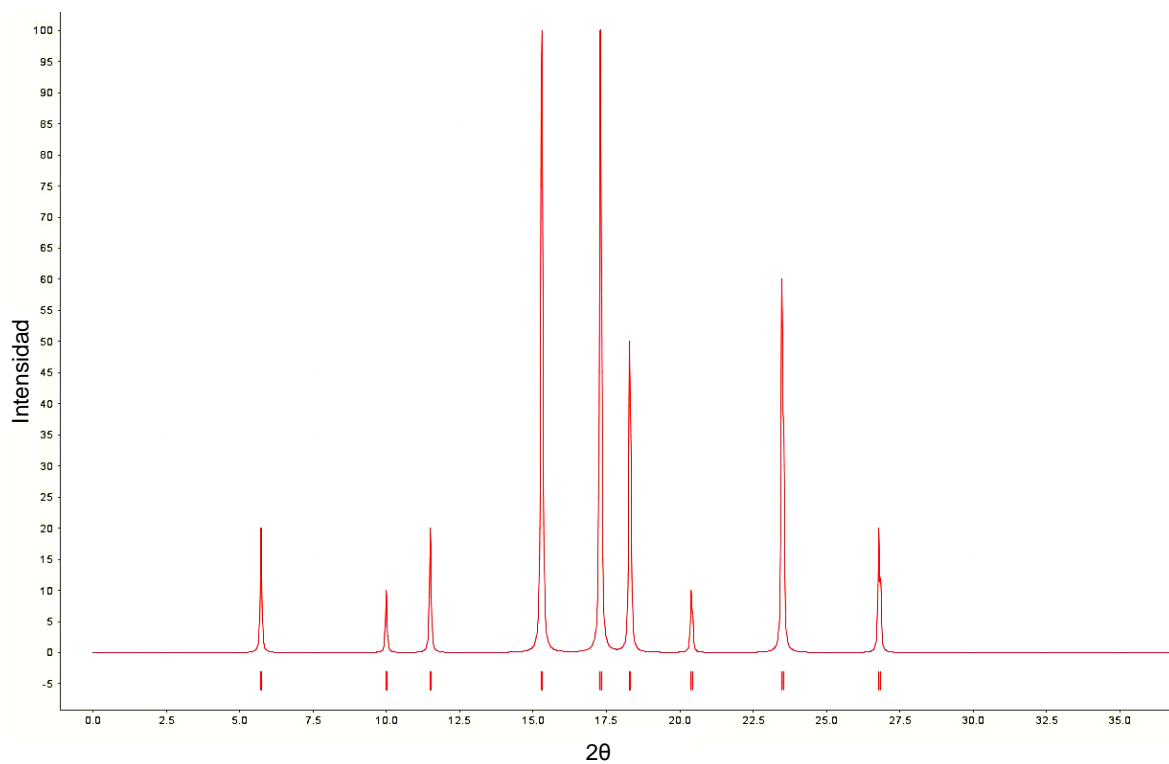


Figura A1. Patrón de Difracción del Almidón de Castañas.

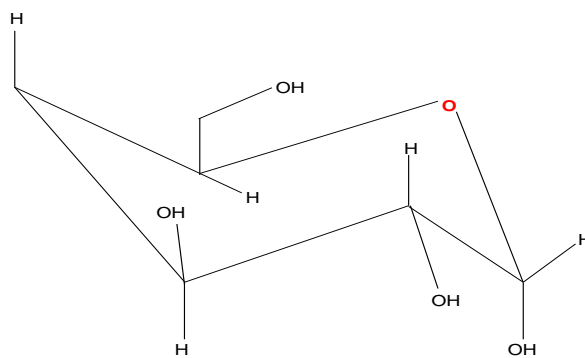


Figura A2. Estructura del Almidón de Castañas.

Tabla A1. Resultados de las reacciones de carbonización hidrotérmica del almidón nativo de yuca a diferentes tiempos de reacción, 180°C y pH 7.

| <i>Muestras</i> | <i>Sto/ste</i> | <i>Tiempo (h)</i> | <i>% Rendimiento</i> |
|-----------------|----------------|-------------------|----------------------|
| H-2 | 5/100 | 140 | 39,63 |
| B-2 | 10/100 | 6 | 4,32 |
| B-3 | | 8 | 10,61 |
| B-4 | | 10 | 12,27 |
| B-5 | | 14 | 28,51 |
| B-6 | | 16 | 32,05 |
| B-7 | | 18 | 32,73 |
| B-8 | | 20 | 32,96 |
| B-9 | | 22 | 36,17 |
| B-10 | | 24 | 37,12 |
| B-11 | | 45 | 39,60 |
| B-12 | | 90 | 43,21 |

Tabla A2. Resultados de las reacciones de carbonización hidrotérmica del almidón nativo de yuca a 200°C, a diferentes tiempos de reacción y diferentes concentraciones.

| <i>Muestras</i> | <i>Sto/ ste</i> | <i>pH</i> | <i>Tiempo (h)</i> | <i>% Rendimiento</i> |
|-----------------|-----------------|-----------|-------------------|----------------------|
| K-1 | 5/100 | 7 | 16 | 34,79 |
| K-2 | | | 24 | 35,76 |
| K-3 | | | 45 | 42,94 |
| K-4 | | | 110 | 43,28 |
| E-2 | 10/100 | 7 | 6 | 28,75 |
| E-3 | | | 8 | 29,66 |
| E-4 | | | 10 | 30,53 |
| E-5 | | | 14 | 38,04 |
| E-6 | | | 16 | 39,45 |
| E-7 | | | 18 | 39,79 |
| E-8 | | | 20 | 39,89 |
| E-9 | | | 22 | 41,15 |
| E-10 | | | 24 | 42,10 |
| E-11 | | | 45 | 43,31 |
| L-1 | 5/100 | 9 | 16 | 34,06 |
| L-2 | | | 45 | 46,85 |
| O-1 | 15/100 | 9 | 16 | 43,02 |
| O-2 | | | 24 | 43,34 |
| O-3 | | | 45 | 43,70 |

Tabla A3. Resultados de las reacciones de carbonización hidrotérmica de diferentes sacáridos a 200°C

| <i>Material de partida</i> | <i>Sto/ ste</i> | <i>pH</i> | <i>Tiempo (h)</i> | <i>% Rendimiento</i> |
|-----------------------------|-----------------|-----------|-------------------|----------------------|
| Glucosa | 10/100 | 7 | 24 | 34,38 |
| Almidón de papa | | | 24 | 37,76 |
| Almidón de maíz | | | 24 | 19,25 |

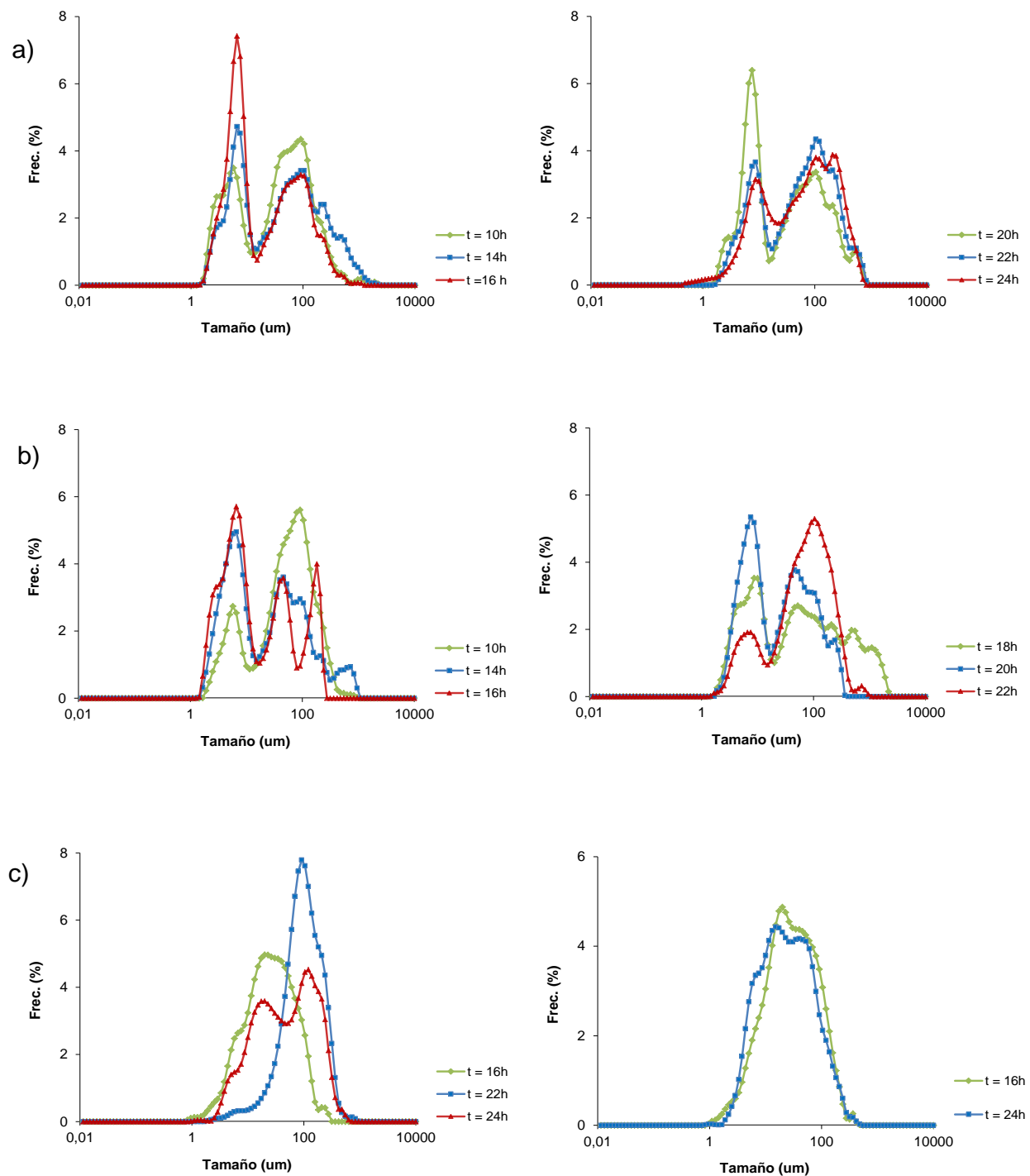


Figura A3. Graficas de distribución de tamaño de partícula a diferentes tiempos de reacción, concentración de la solución almidón-agua $100\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ a pH 7 a temperaturas de a) 180°C b) 200°C y c) partículas adicionalmente calcinadas bajo atmósfera de N_2 a 180 y 200°C .

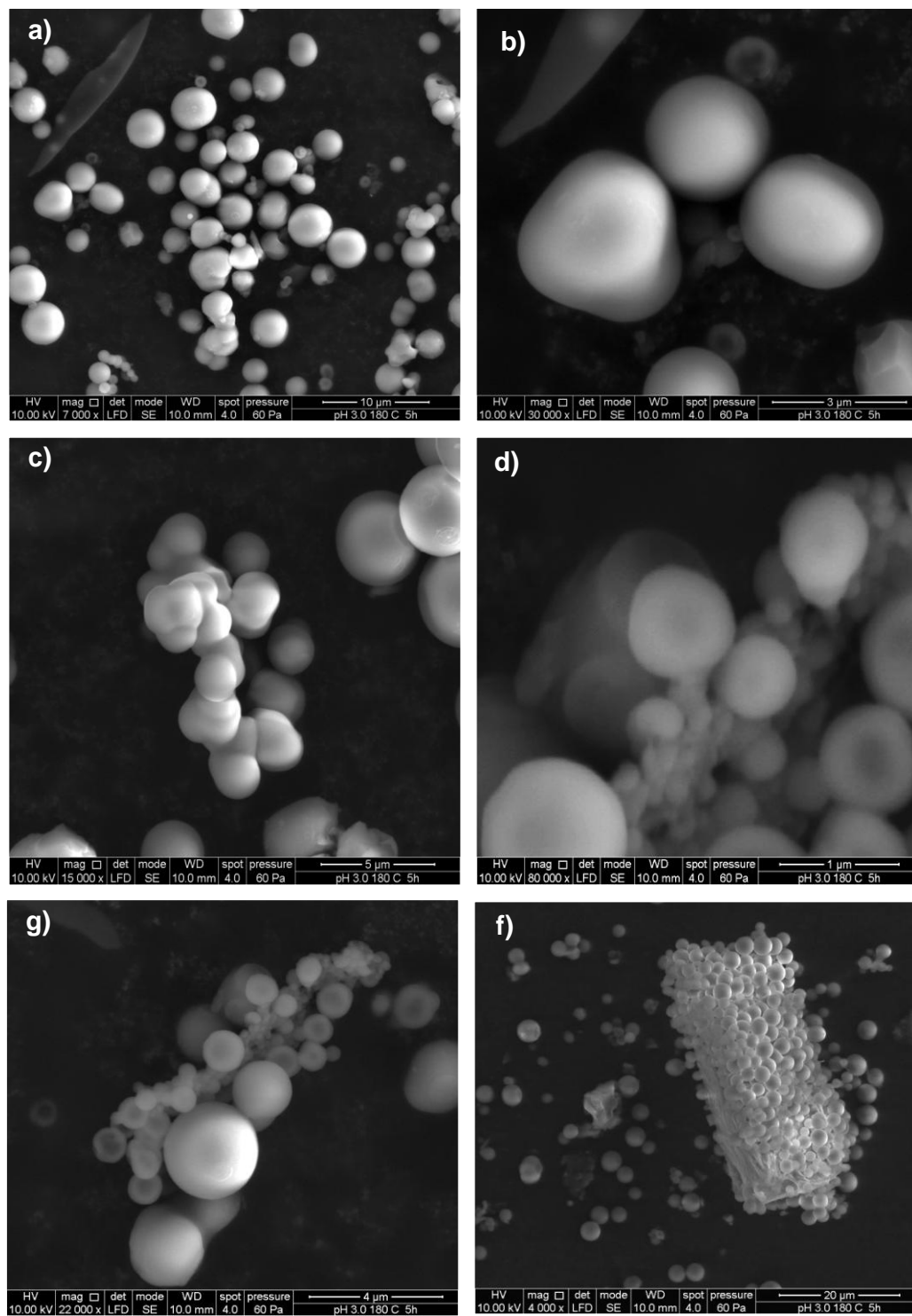


Figura A4. Micrografías de las partículas sintetizadas a pH 3, 180°C y 4 horas de reacción.

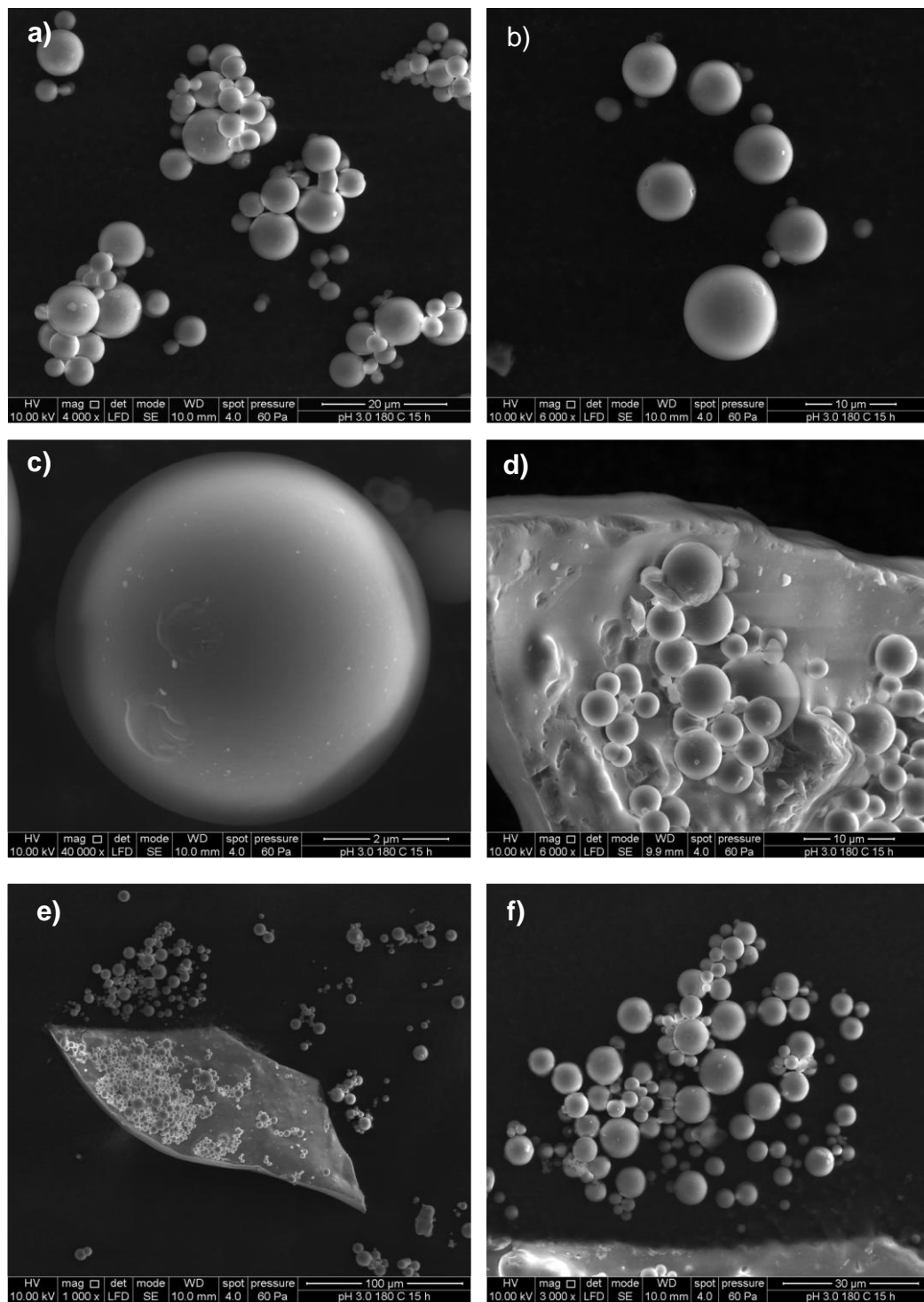


Figura A5. Micrografías de las partículas sintetizadas a pH 3, 180°C y 16 horas de reacción.

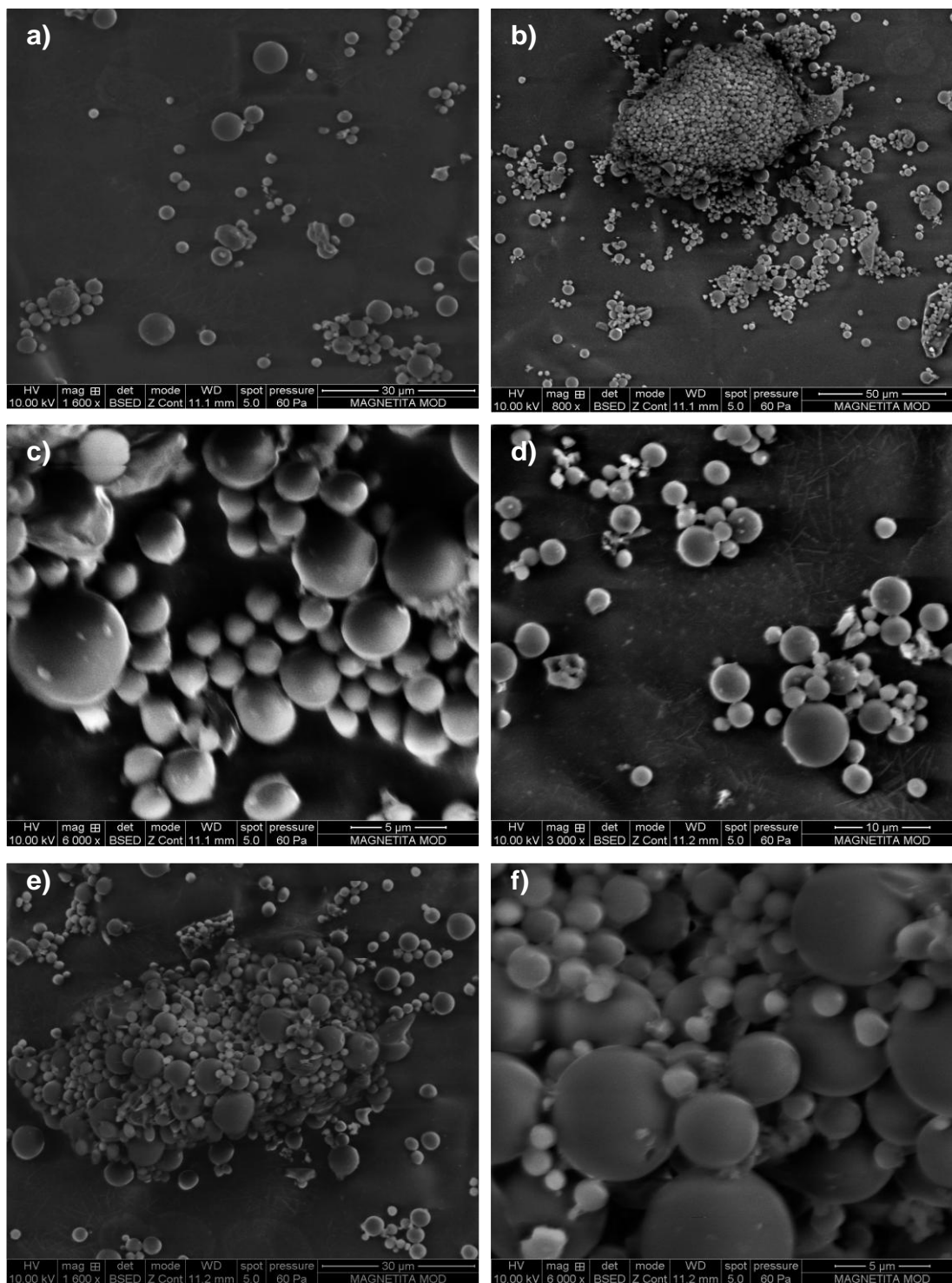


Figura A6. Micrografías de las partículas sintetizadas a pH 7, 180°C y 10 horas de reacción.

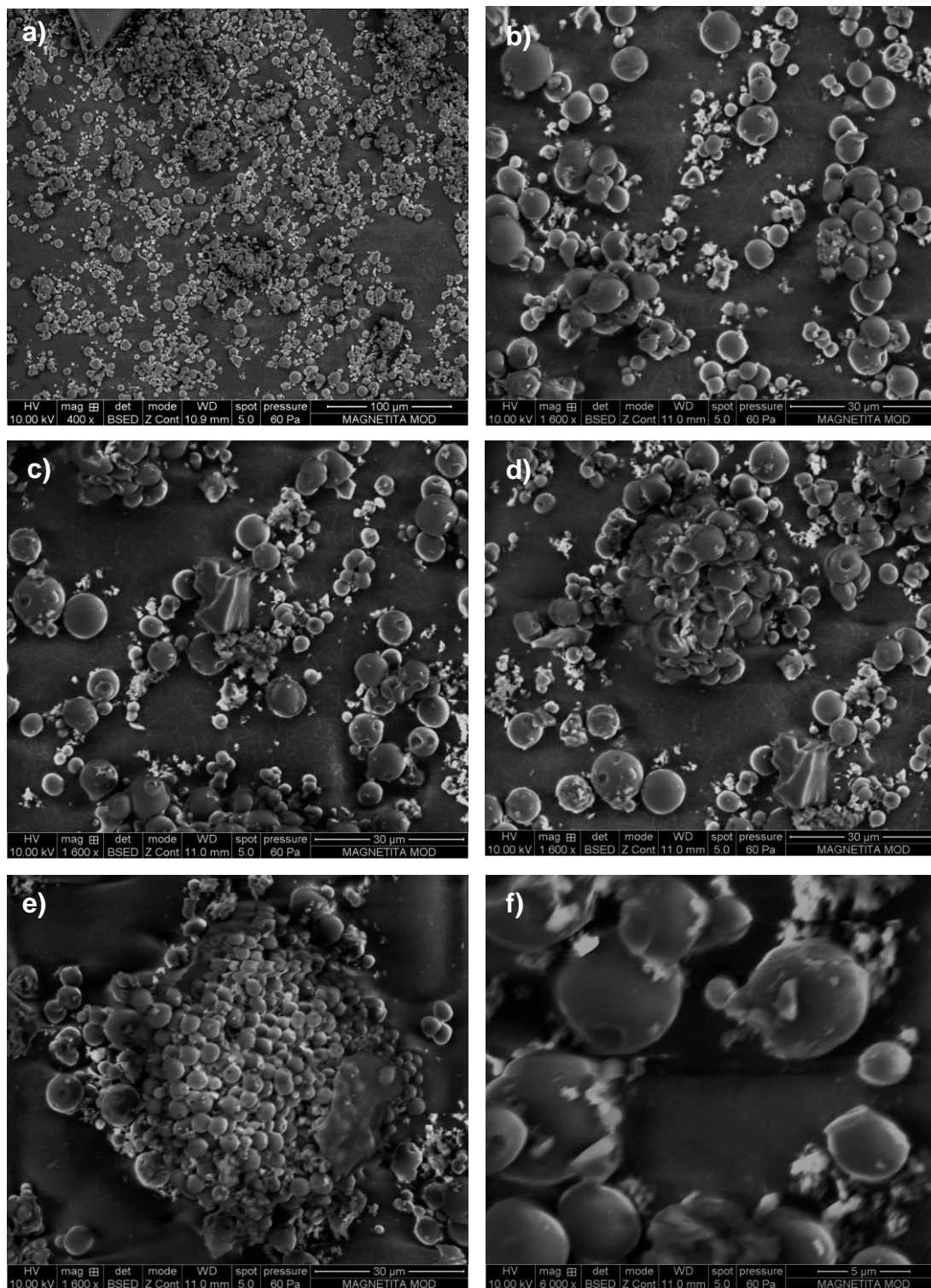


Figura A7. Micrografías de las partículas sintetizadas a pH 7, 180°C y 24 horas de reacción.

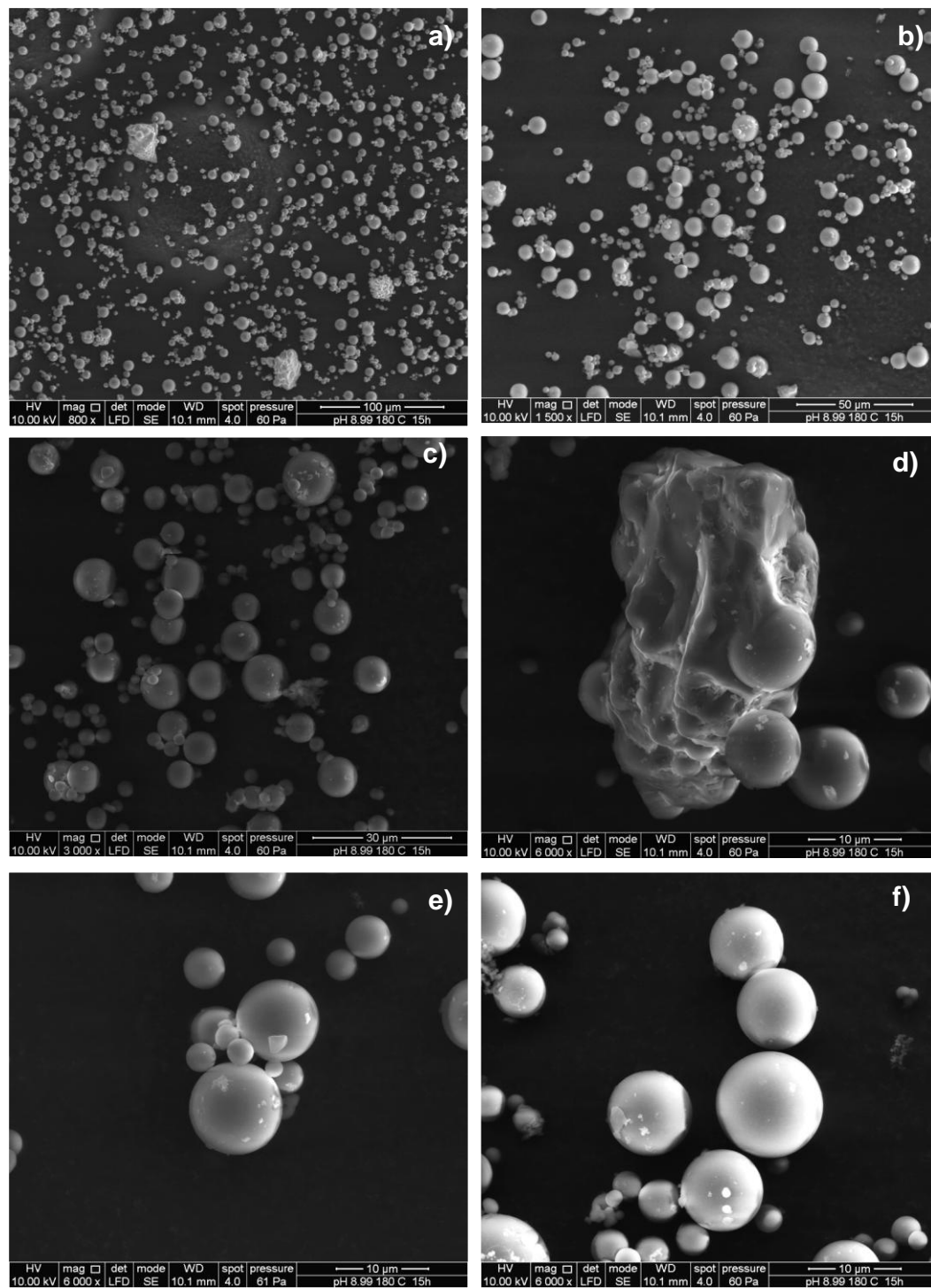


Figura A8. Micrografías de las partículas sintetizadas a pH 9, 180°C y 16horas de reacción.

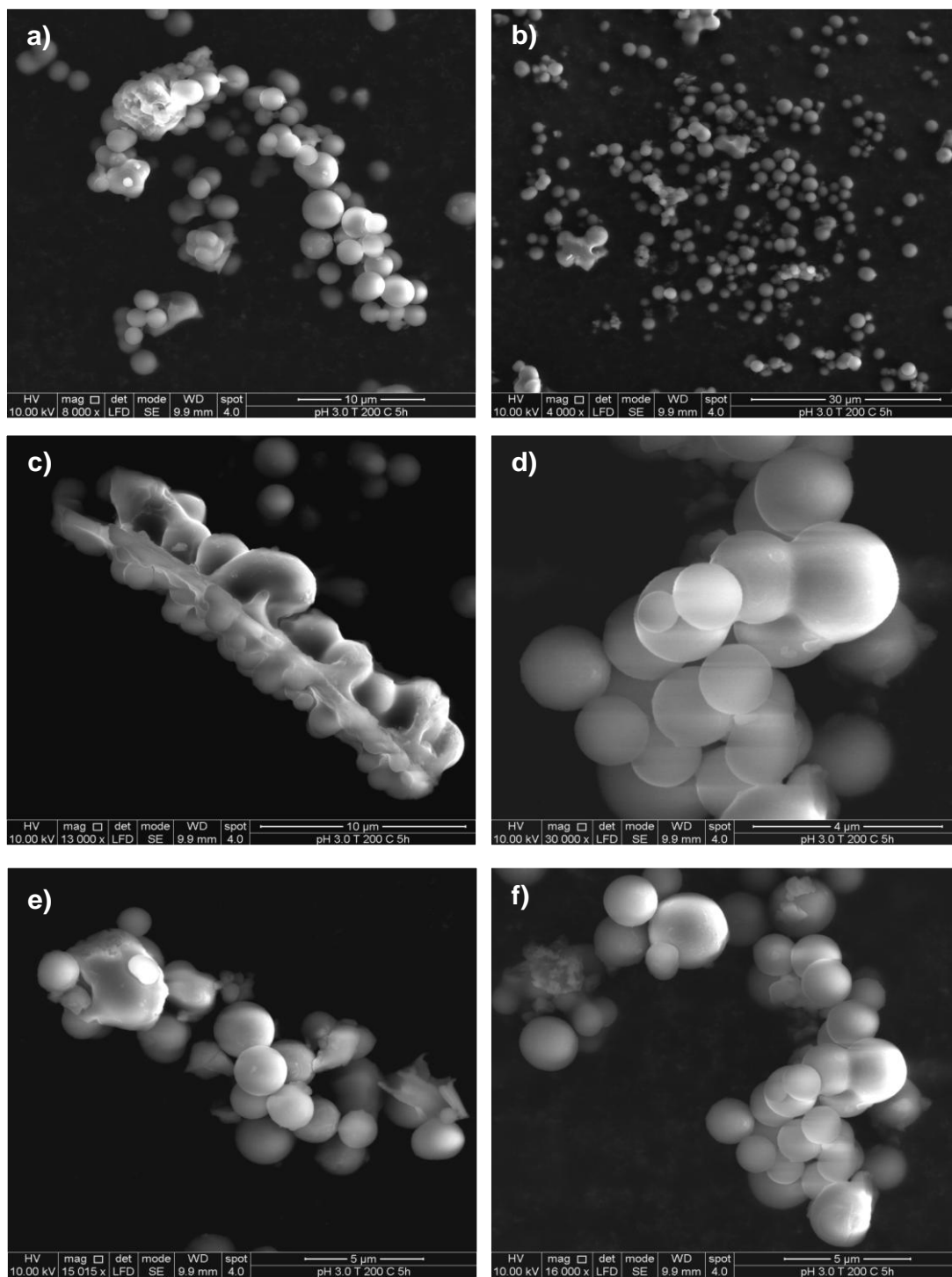


Figura A9. Micrografías de las partículas sintetizadas a pH 3, 200°C y 4horas de reacción.

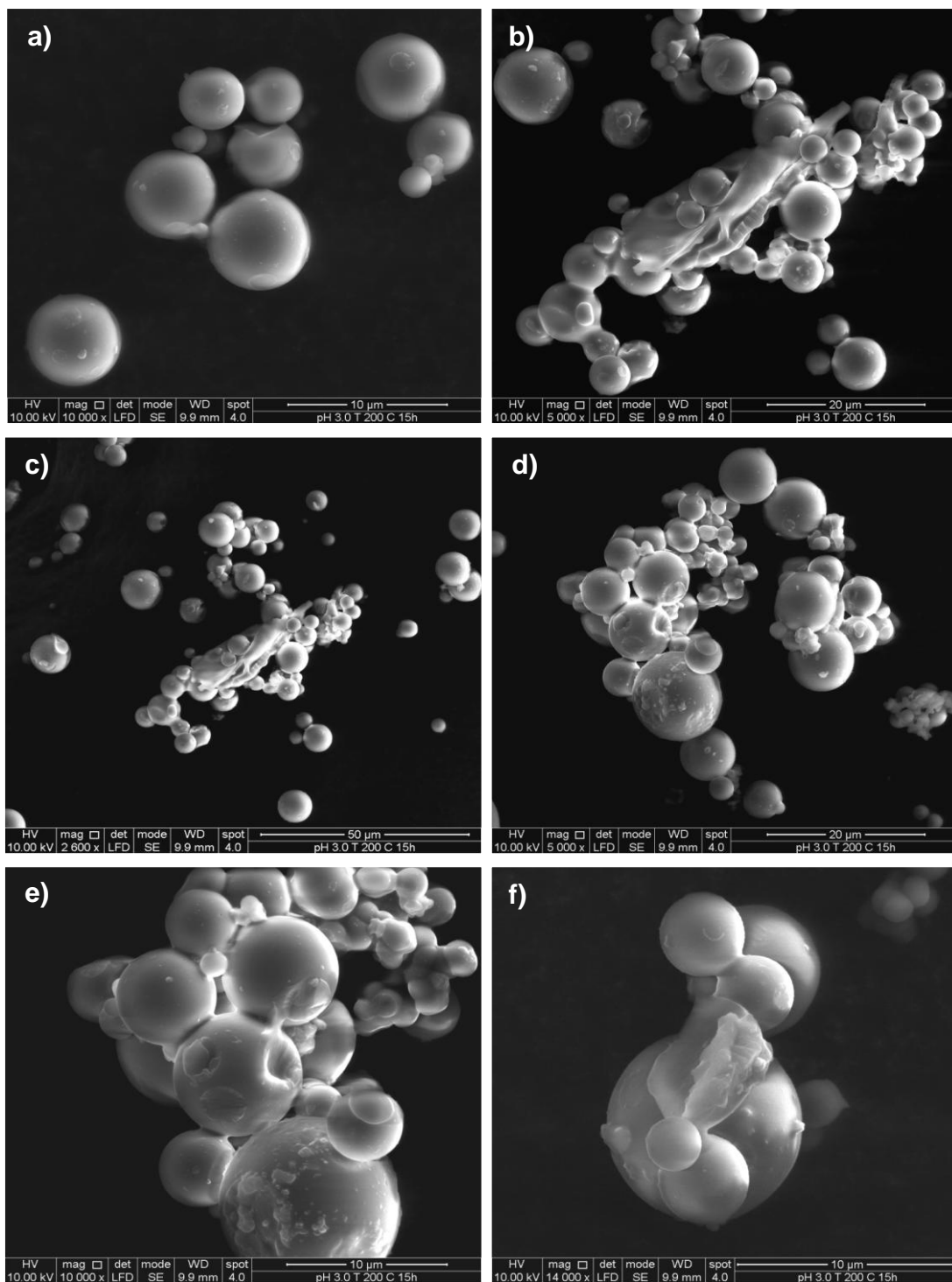


Figura A10. Micrografías de las partículas sintetizadas a pH 3, 200°C y 16 horas de reacción.

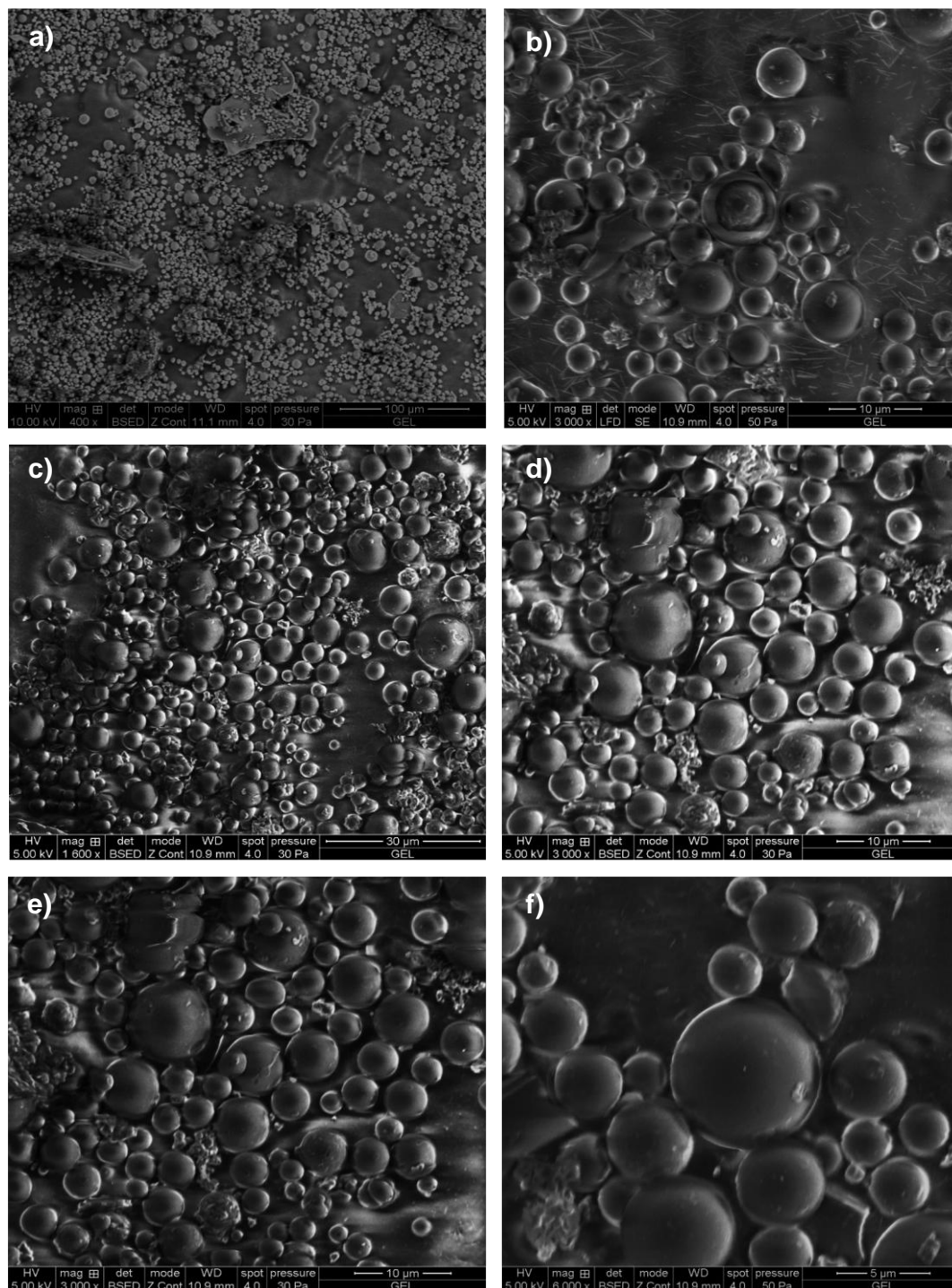


Figura A11. Micrografías de las partículas sintetizadas a pH 7, 200°C y 4horas de reacción.

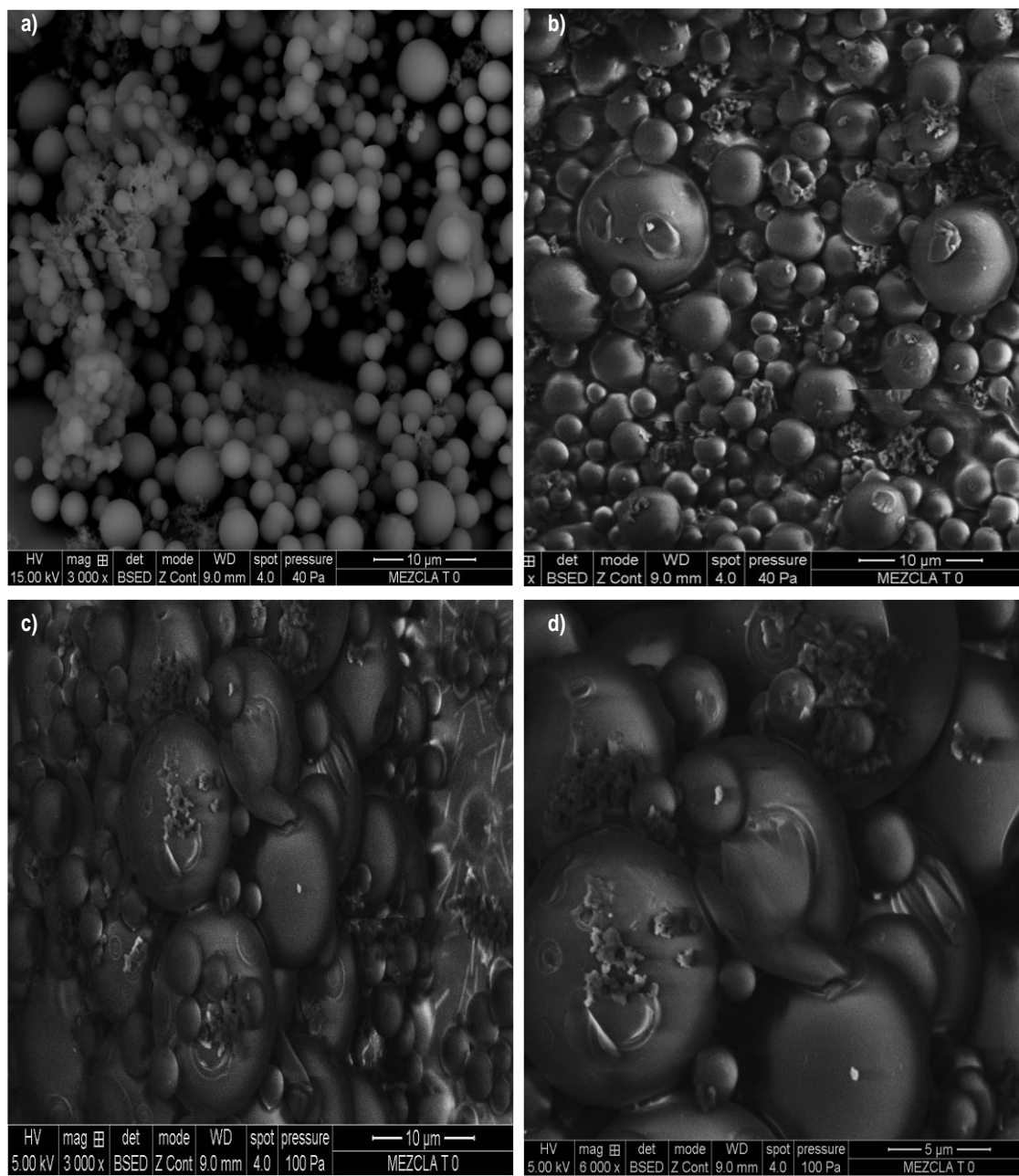


Figura A12. Micrografías de las partículas sintetizadas a pH 7, 200°C y 10 horas de reacción.

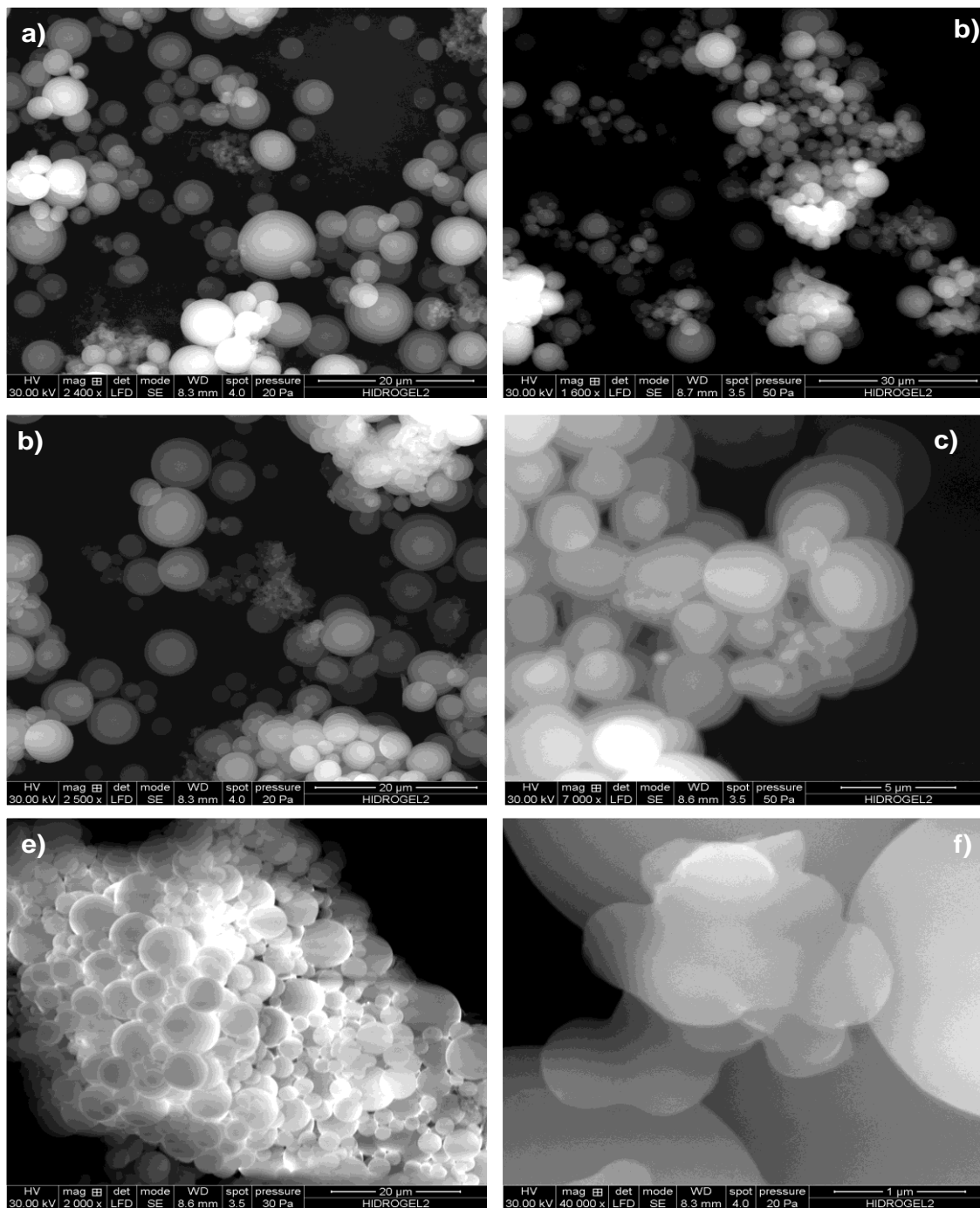


Figura A13. Micrografías de las partículas sintetizadas a pH 7, 200°C y 24 horas de reacción.

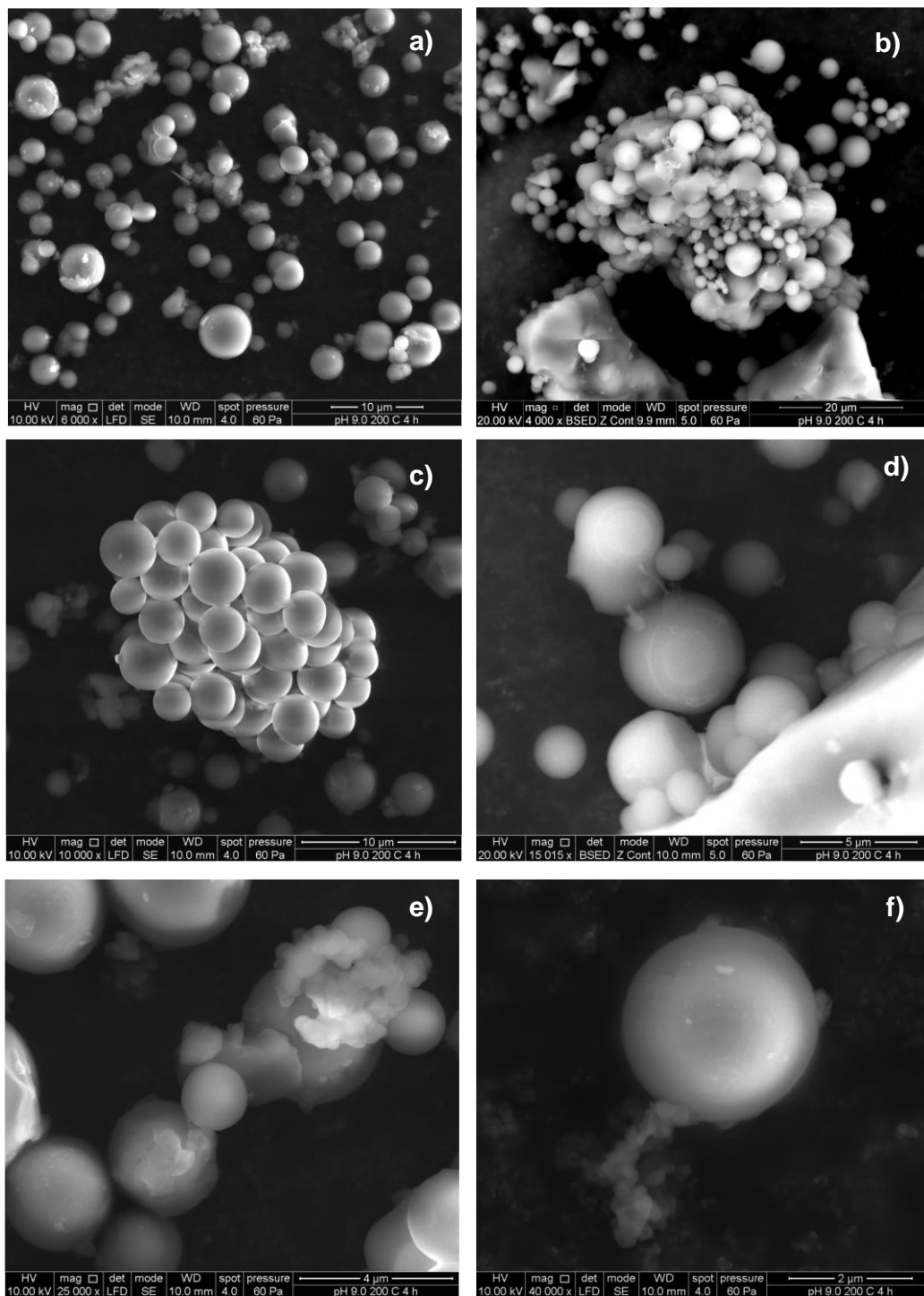


Figura A14. Micrografías de las partículas sintetizadas a pH 9, 200°C y 4 horas de reacción.

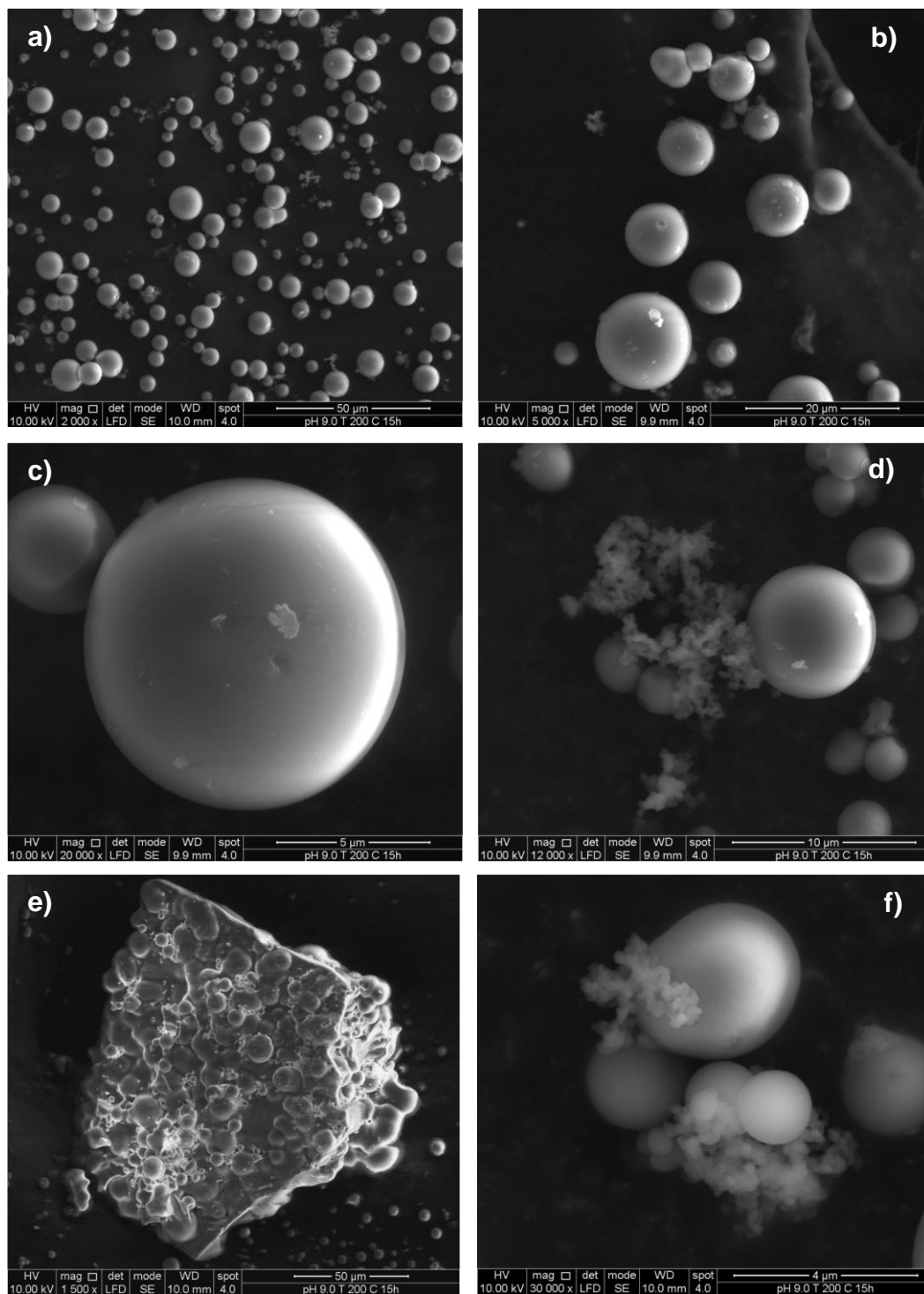


Figura A15. Micrografías de las partículas sintetizadas a pH 9, 200°C y 16 horas de reacción.

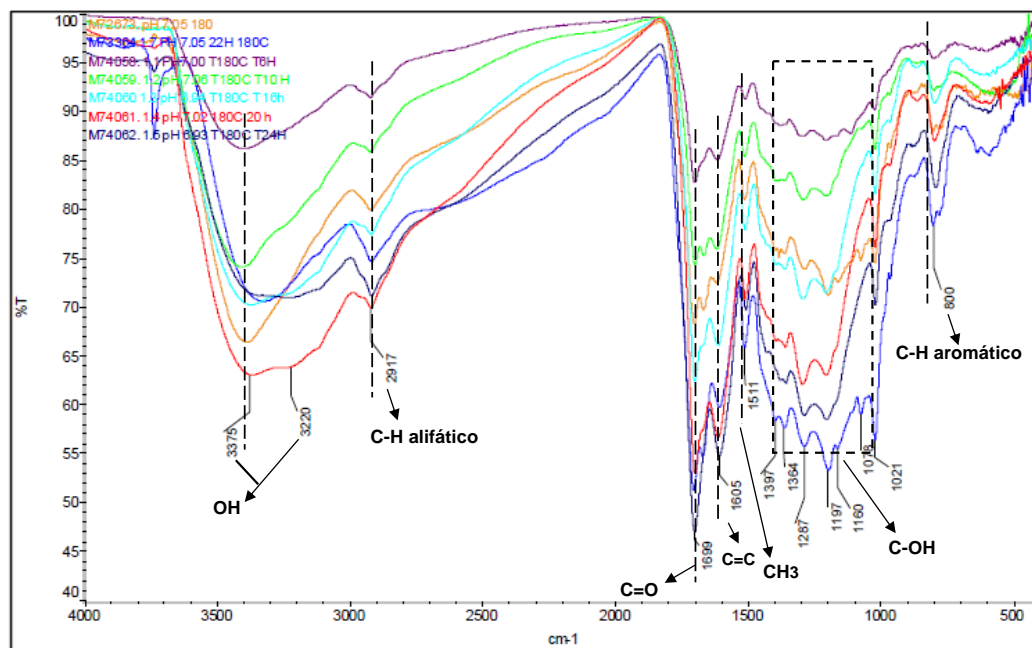


Figura A16. Espectro IR de las partículas carbonáceas sintetizadas a diferentes tiempos de reacción, temperatura de 180°C y pH 7.

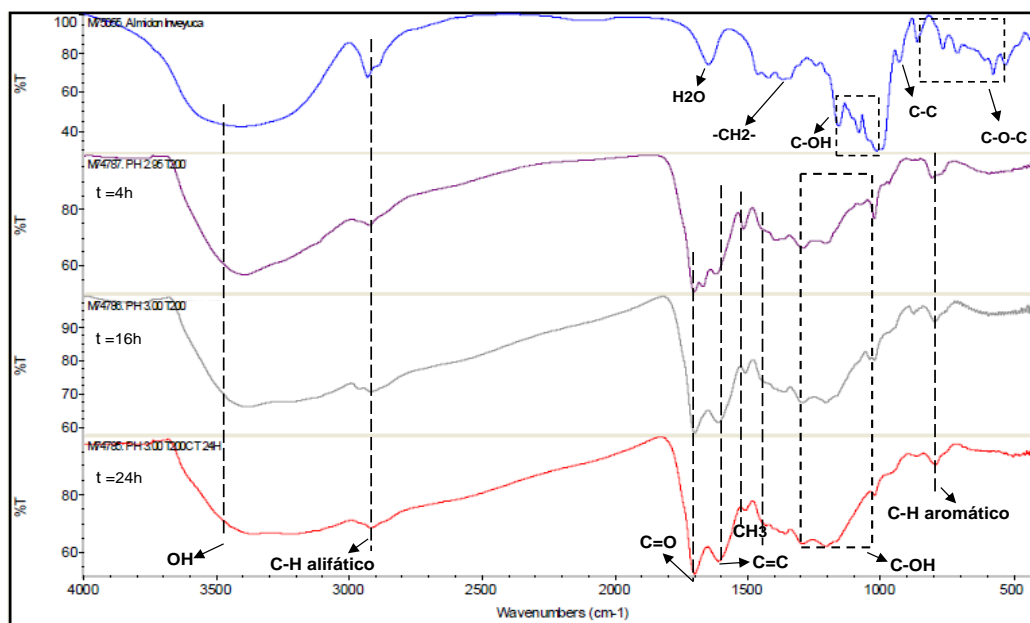


Figura A17. Espectro IR de las partículas carbonáceas sintetizadas a diferentes tiempos de reacción, temperatura de 200°C y pH 3.

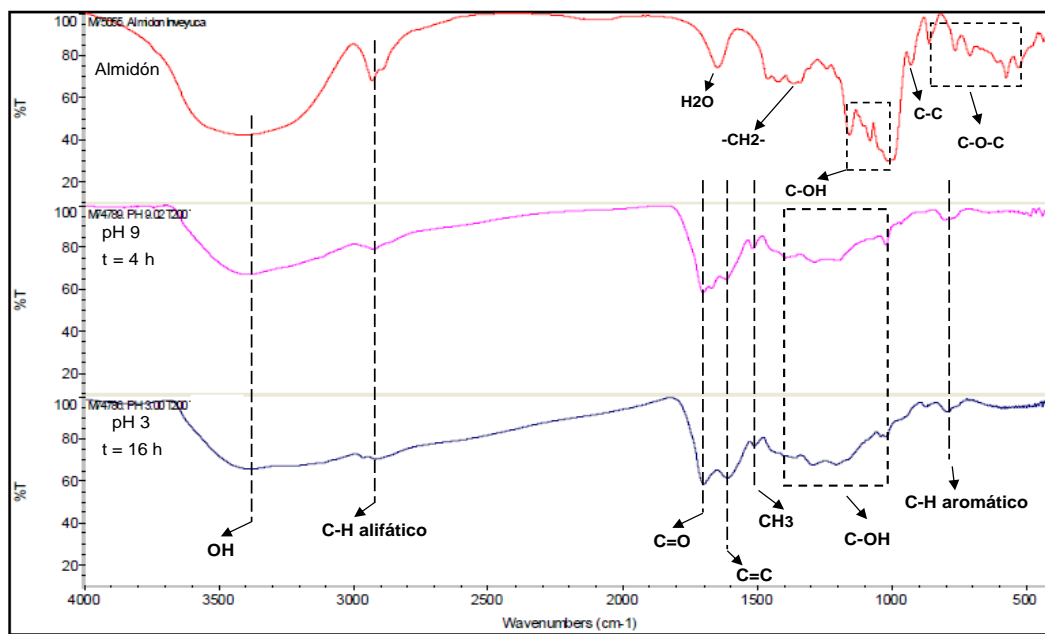


Figura A18. Espectro IR de las partículas carbonáceas sintetizadas a pH 3 y 9, diferentes tiempos de reacción a temperatura de 200°C.

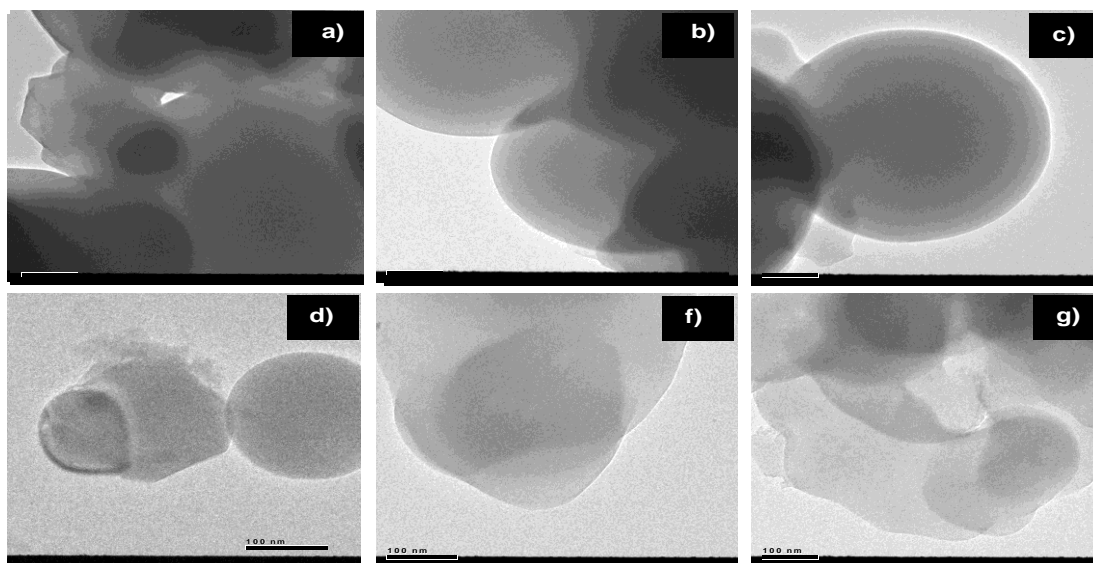


Figura A19. Micrografías MET de las partículas carbonáceas sintetizadas bajo condiciones de pH 7 a 24 horas y temperatura de 200°C.

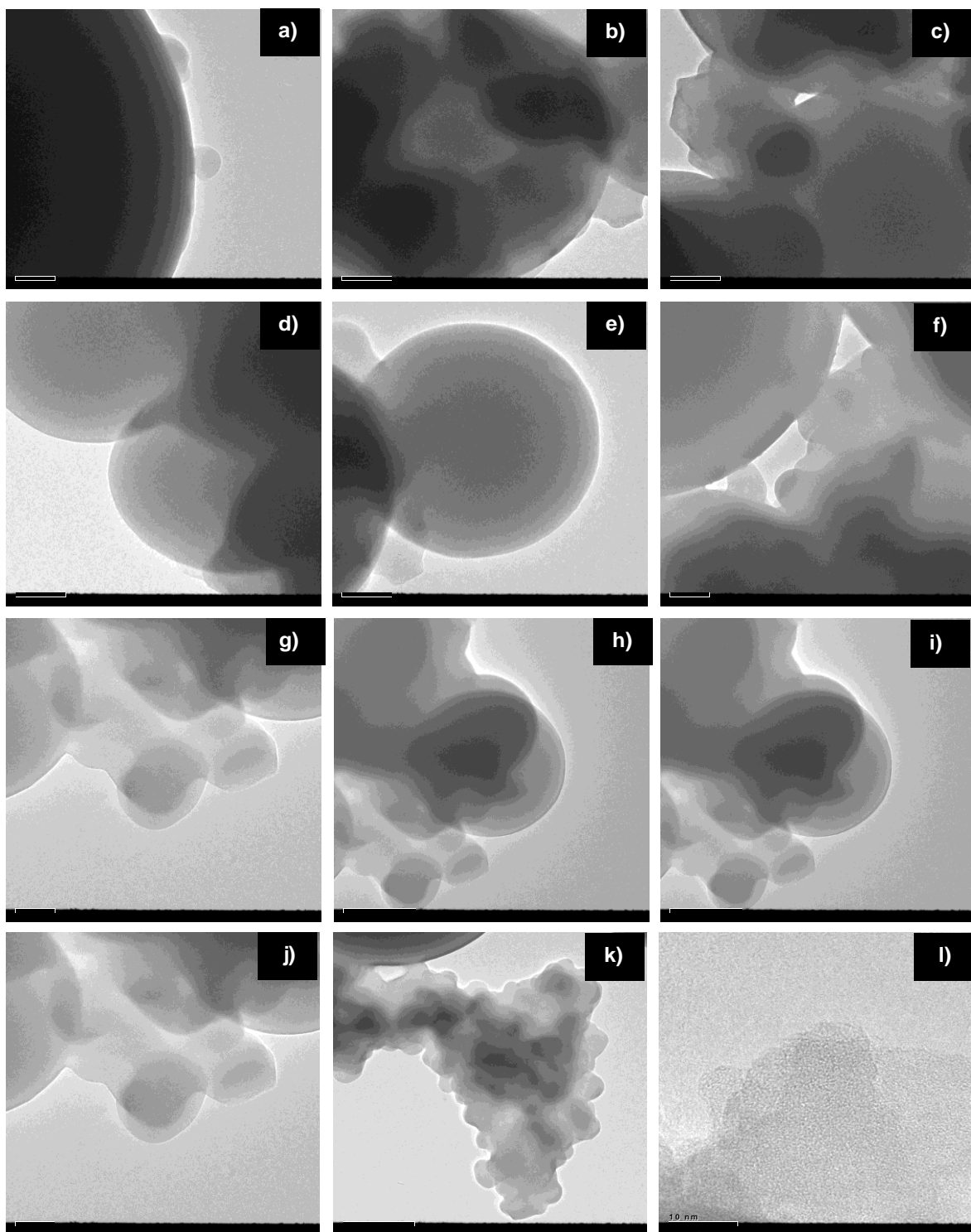


Figura A20. Micrografías MET de las partículas carbonáceas sintetizadas bajo condiciones de pH 7 a 24 horas y temperatura de 200°C.

Tabla A4. Resultados del análisis químico elemental del material obtenido por tratamiento hidrotérmico de almidón nativo de yuca.

| Muestra | Condiciones de Síntesis | | | | Composición Química | | | | | |
|---------|-------------------------|--------|------------------------|-------|---------------------|------|-------|-------|------|------|
| | pH | T (°C) | C (g.L ⁻¹) | t (h) | %C | %H | %O | C/H | C/O | O/H |
| D-1 | 3 | 200 | 100 | 4 | 60,43 | 5,16 | 34,41 | 11,71 | 1,76 | 6,67 |
| D-2 | 3 | 200 | 100 | 16 | 61,91 | 5,52 | 32,57 | 11,22 | 1,90 | 5,90 |
| D-3 | 3 | 200 | 100 | 24 | 63,64 | 5,46 | 30,90 | 11,66 | 2,06 | 5,66 |
| F-1 | 9 | 200 | 100 | 4 | 63,88 | 5,54 | 30,58 | 11,53 | 2,09 | 5,52 |
| F-2 | 9 | 200 | 100 | 16 | 65,32 | 5,59 | 29,09 | 11,68 | 2,24 | 5,20 |
| F-3 | 9 | 200 | 100 | 24 | 67,96 | 5,32 | 26,72 | 12,77 | 2,54 | 5,02 |

Tabla A5. Patrón certificado de asfalteno As-F146 empleado en la determinación de C e H por análisis orgánico elemental.

| Estándar | Deriva | Masa mg | Certificado | Calculado | Error % | Error ante % | Pico | Área del pico | Ponderación |
|----------|-------------------------------------|---------|-------------|-----------|----------|--------------|--------|---------------|-------------|
| ASF146 | <input checked="" type="checkbox"/> | 1.3910 | 8.1500 | 7.8059 | -4.2216 | -4.2216 | 357.48 | 2.4032 | 88.209 |
| ASF146 | <input type="checkbox"/> | 1.4280 | 8.1500 | 8.3208 | 2.0959 | 2.0959 | 387.41 | 2.6948 | 85.924 |
| ASF146 | <input checked="" type="checkbox"/> | 2.3780 | 8.1500 | 8.0280 | -1.4965 | -1.4965 | 635.50 | 4.7472 | 51.598 |
| ASF146 | <input type="checkbox"/> | 2.0640 | 8.1500 | 8.3200 | 2.0853 | 2.0853 | 558.94 | 4.2010 | 59.447 |
| ASF146 | <input checked="" type="checkbox"/> | 4.8010 | 8.1500 | 8.2159 | 0.80802 | 0.80802 | 1400.1 | 10.542 | 25.557 |
| ASF146 | <input type="checkbox"/> | 3.9940 | 8.1500 | 8.1784 | 0.34870 | 0.34870 | 1146.0 | 8.6119 | 30.721 |
| ASF146 | <input type="checkbox"/> | 3.0120 | 8.1500 | 8.3176 | 2.0564 | 2.0564 | 848.62 | 6.4446 | 40.737 |
| ASF146 | <input type="checkbox"/> | 3.5030 | 8.1500 | 8.2518 | 1.2489 | 1.2489 | 977.05 | 7.5418 | 35.027 |
| ASF146 | <input checked="" type="checkbox"/> | 4.5860 | 8.1500 | 8.0911 | -0.72302 | -0.72302 | 1282.5 | 9.8763 | 26.755 |
| ASF146 | <input type="checkbox"/> | 5.1480 | 8.1500 | 7.9705 | -2.2021 | -2.2021 | 1452.0 | 10.994 | 23.834 |

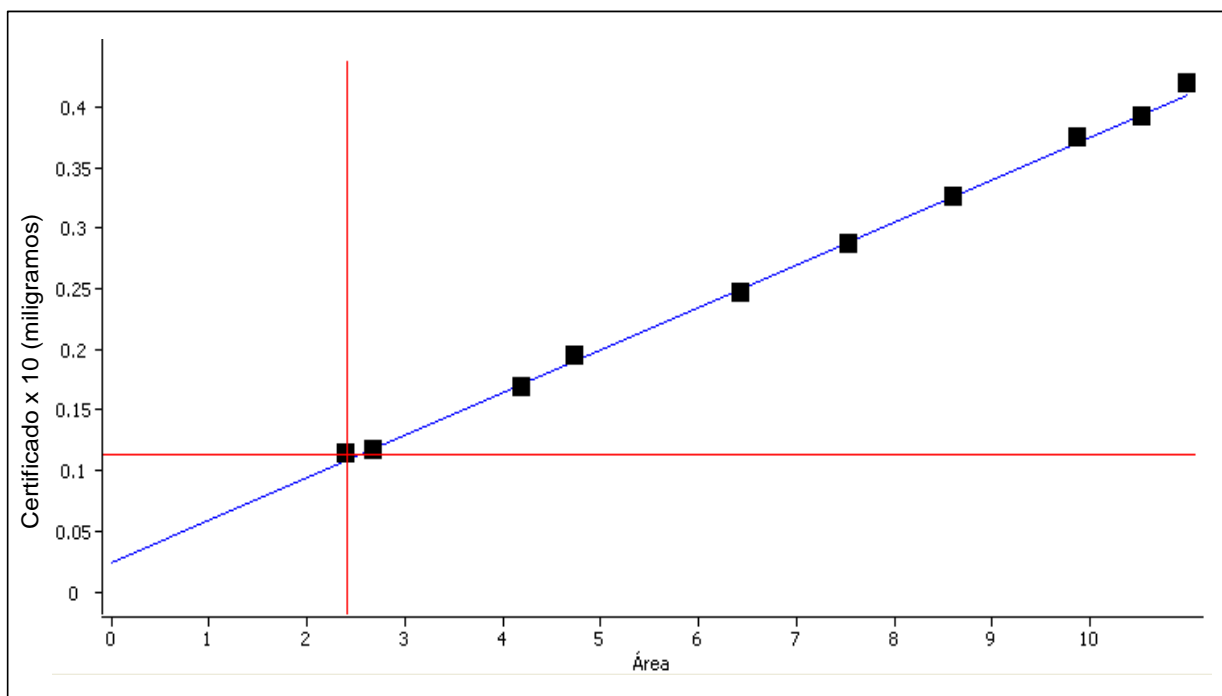


Figura A21. Curva de calibración del patrón de asfalteno As-F146 empleada en el análisis orgánico elemental de C e H.

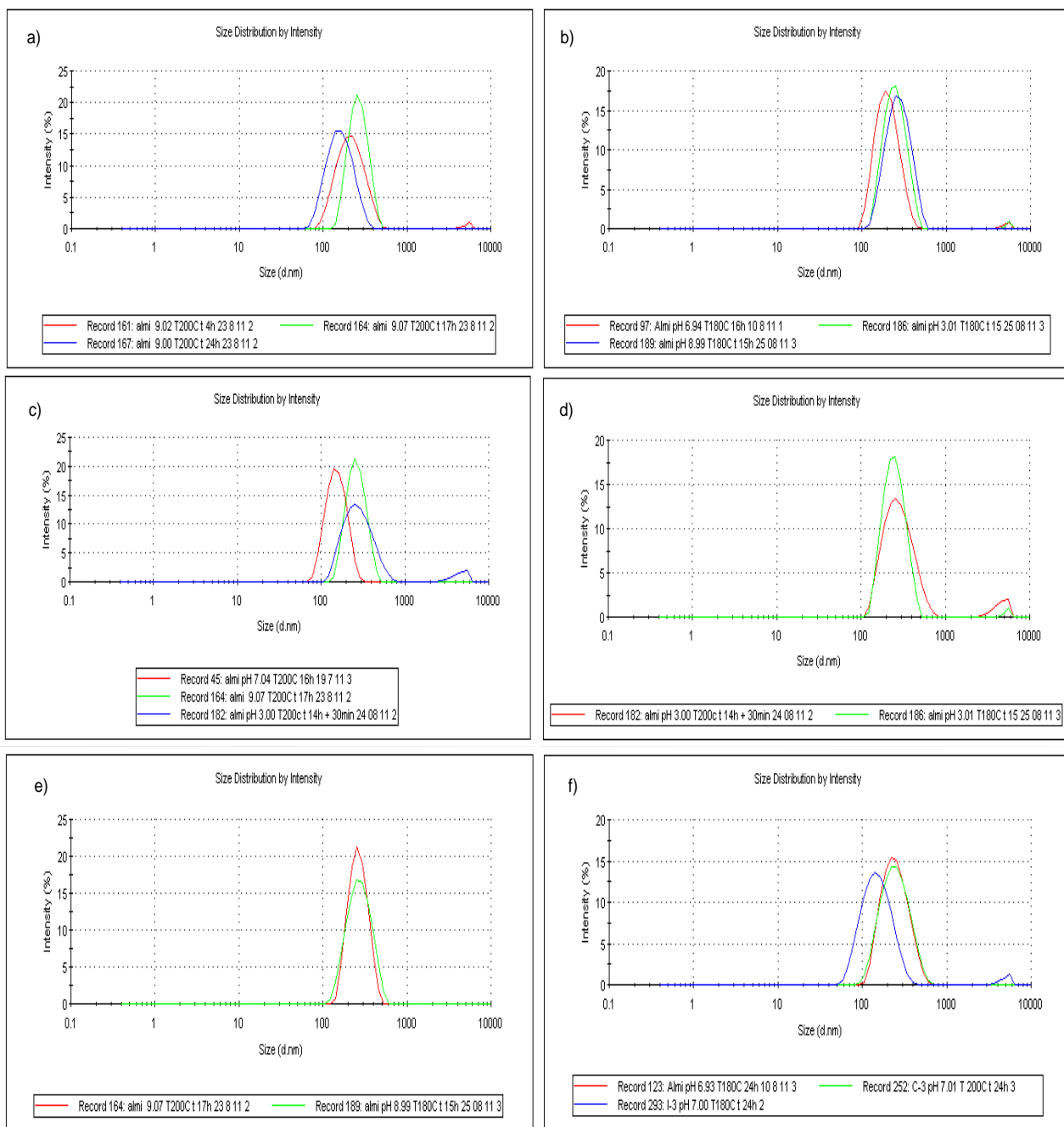


Figura A22. Distribución de tamaño de las partículas carbonáceas suspendidas en la solución acuosa debida a) Influencia del tiempo de reacción a pH 9 a 200°C b) Influencia de la temperatura, 16 horas de reacción a 200°C c) Influencia del pH, 16 horas de reacción a 200°C d) Influencia de la temperatura, pH 3 a 16 horas de reacción e) Influencia de la temperatura, pH 9 a 16 horas de reacción y f) influencia de la temperatura a pH 7 y 24 horas de reacción.

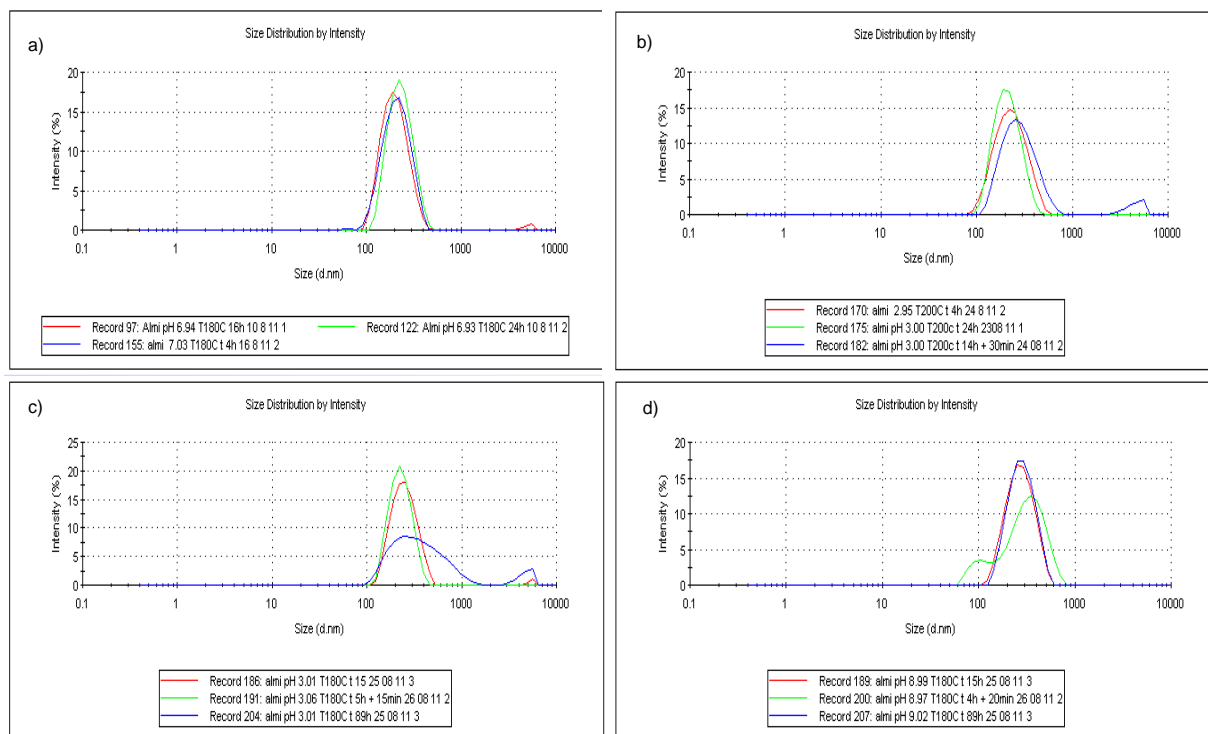


Figura A23. Distribución de tamaño de las partículas carbonáceas suspendidas en la solución acuosa debida a) Influencia del tiempo de reacción a pH 7 180°C b) Influencia del tiempo de reacción a pH 3 200°C c) Influencia del tiempo de reacción a pH 3 180°C d) Influencia del tiempo de reacción a pH 9 180°C

- Ecuación empleada en la determinación del número de sitios ácidos mediante titulaciones Boehm:

$$n_{Fsa} = \frac{[B]V_B - [HCl]V_{HCl}}{V_A} \quad (1-A)$$

Donde n_{FSA} es el número de moles de funcionalización superficial ácida y B es la solución básica empleada para la neutralización de los sitios ácidos en la superficie del material carbonoso, V_B es el volumen de solución de NaOH y V_A es el volumen de la

alícuota de muestra tomada para la titulación, por lo cual esta relación es igual a 1. Las cantidades entre corchetes representan la concentración de las soluciones ácida y básica empleadas. El n_{FSA} determinado se normalizó en función del volumen al dividir por la cantidad de solución carbonosa agregada, obteniendo así el $n_{\text{FSA}} \cdot \text{L}^{-1}$, correspondiente a la concentración de sitios ácidos en ese volumen de solución producto de la carbonización hidrotérmica del almidón nativo de yuca. El error de la determinación viene dado por la desviación estándar de las medidas, y por su bajo valor no se observa en la escala manejada en las figuras donde se presenta el valor de Funcionalización Superficial Ácida (FSA) [45].

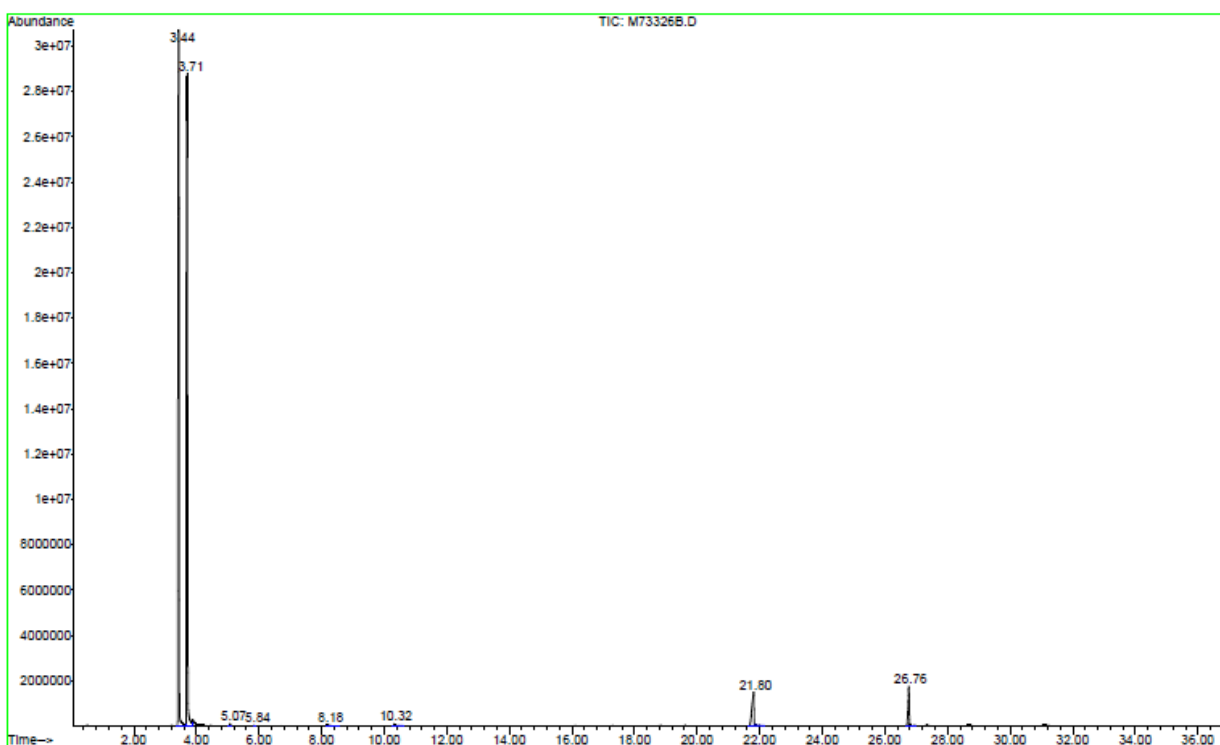


Figura A24. Cromatograma obtenido de los compuestos disueltos en la fracción líquida producto de la carbonización hidrotérmica del almidón nativo de yuca a pH 7, 4 horas a 200°C.

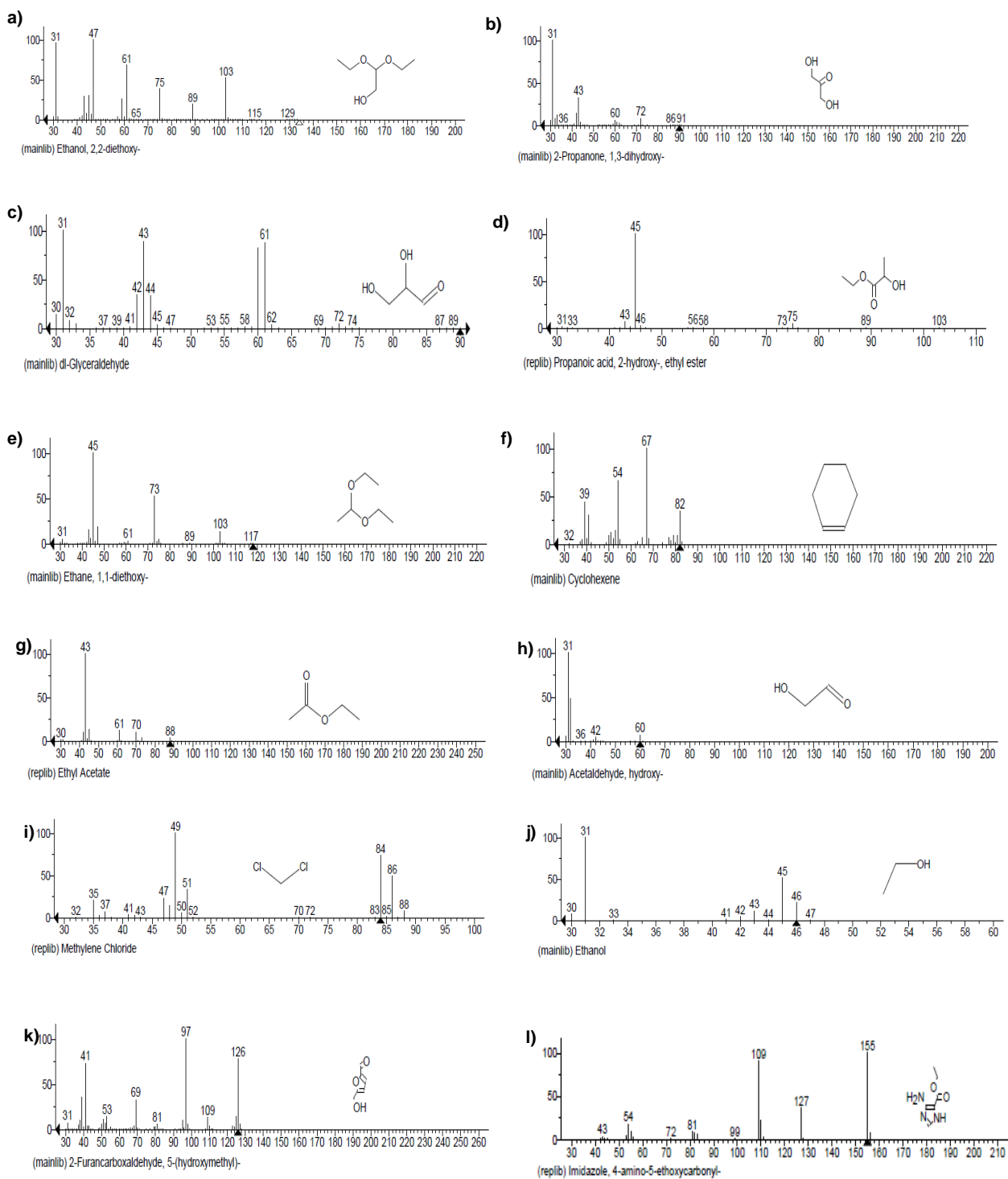


Figura A25. Espectros de masas de los compuestos identificados en la solución acuosa producto de la carbonización hidrotérmica del almidón nativo de yuca.