



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES  
UNIDAD MORELIA

MATERIALES SUSTENTABLES NANOESTRUCTURADOS  
PARA USO AGRÍCOLA.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADO EN CIENCIA DE MATERIALES  
SUSTENTABLES

PRESENTA:

LUIS ALBERTO DE LEÓN JIMÉNEZ

TUTORES:

DR. ROBERTO LINDIG CISNEROS  
DR. ORLANDO HERNÁNDEZ CRISTÓBAL

ESCUELA  
NACIONAL  
DE ESTUDIOS  
SUPERIORES  
  
UNIDAD MORELIA

Morelia, Michoacán, 2023



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



ESCUELA  
NACIONAL  
DE ESTUDIOS  
SUPERIORES  
UNIDAD MORELIA

10  
años  
(2011-2021)

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO ESCUELA  
NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES UNIDAD MORELIA  
SECRETARÍA GENERAL  
SERVICIOS ESCOLARES

**MTRA. IVONNE RAMÍREZ WENCE**

DIRECTORA

DIRECCIÓN GENERAL DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR

**PRESENTE**

Por medio de la presente me permito informar a usted que en la **sesión ordinaria 03** del **Comité Académico de la Licenciatura en Ciencia de Materiales Sustentables** de la Escuela Nacional de Estudios Superiores (ENES), Unidad Morelia, celebrada el día **25 de octubre de 2023**, se acordó poner a su consideración el siguiente jurado para la presentación del Trabajo Profesional del alumno **Luis Alberto De León Jiménez** de la Licenciatura en **Ciencia de Materiales Sustentables**, con número de cuenta **41812785-4**, con el trabajo titulado: **"Materiales Sustentables Nanoestructurados Para Uso Agrícola"**, bajo la dirección como tutor del **Dr. Roberto Lindig Cisneros** y como co-tutor el **Dr. Orlando Hernández Cristóbal**.

El jurado queda integrado de la siguiente manera:

|                    |   |
|--------------------|---|
| <b>Presidente:</b> | Dra. Alejandra Castro Carranza          |
| <b>Vocal:</b>      | Dr. Víctor Manuel Ruiz García           |
| <b>Secretario:</b> | Dr. Roberto Lindig Cisneros             |
| <b>Suplente:</b>   | Mtra. Sarai Ramos Vargas                |
| <b>Suplente:</b>   | Dr. Francisco Gabriel Granados Martínez |

Sin otro particular, quedo de usted.

Atentamente  
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
Morelia, Michoacán a 15 de enero de 2024.

**DRA. YUNUEN TAPIA TORRES**  
SECRETARIA GENERAL

**CAMPUS MORELIA**

Antigua Carretera a Pátzcuaro N° 8701, Col. Ex Hacienda de San José de la Huerta  
58190, Morelia, Michoacán, México. Tel: (443)689.3500 y (55)5623.7300, Extensión Red UNAM: 80614

[www.enesmorelia.unam.mx](http://www.enesmorelia.unam.mx)

*A mi familia, Conrado, Aide y José, y a aquellos miembros que ya no están con nosotros,  
Laika, Coli y Yesi. Gracias por enseñarme lo que es la ternura y el amor verdadero.*

# Agradecimientos Personales

Quiero empezar por agradecerle a mi familia, gracias por apoyarme en todos los pasos que he dado para llegar a esta etapa profesional.

A mis amigos, quiero agradecerles todo el tiempo que me han dado y lo mucho que me han ayudado a crecer, en específico, quiero agradecerle a Alan Garibay y a Luis Rojas, gracias por siempre darme un espacio en sus hogares para descansar y conversar durante los viajes, a Luis Lara, alias "Dudus", Diego Zarate, Paco Guzman, y a toda "La bandita", gracias por la confianza, el apoyo y tantos momentos amenos que me han dado durante estos años.

Y a todas personas que me han dado su tiempo, su amor y su sabiduría, a las que aún están presentes y a aquellas que han quedado fuera de mi vida durante el paso de los años, gracias por todo.

# Agradecimientos Académicos

Quiero agradecer a mis tutores, el Dr. Roberto Lindig y el Dr. Orlando Hernández, por darme los recursos y todos los apoyos que necesité para desarrollar este proyecto.

Agradezco al Dr. Víctor Ruiz por permitirme acceder al Laboratorio Nacional de Innovación Ecotecnológica para la Sustentabilidad (LANIES), con número de proyecto 321202, y al Laboratorio de Innovación y Evaluación en Bioenergía (LINEB) ya que con los equipos de estos laboratorios se realizaron todos los experimentos de pirólisis.

Gracias a la Mtra. Sarai Ramos por asesorarme y ayudarme a realizar los experimentos a altas temperaturas, y al Dr. Francisco Granados por ayudarme con la parte de caracterización.

También les agradezco a todos por formar parte del jurado en conjunto con la Dra. Alejandra Carranza, gracias por todos los comentarios, sus retroalimentaciones y por ayudarme a terminar este proyecto en tiempo y forma.

# Resumen

Utilizando un marco de trabajo multidisciplinario, se buscó entender a mayor profundidad los elementos fundamentales requeridos para la ocurrencia de nanotubos de carbono (CNTs) en bosques de coníferas productores de resinas en México. El trabajo experimental en laboratorio fue necesario para aislar las variables que se consideraron esenciales para la síntesis de estos nanomateriales en la naturaleza utilizando diferentes reactivos, concentraciones y condiciones de pirólisis. Se identificaron los posibles mecanismos que dan origen a los CNTs en condiciones naturales utilizando la información de la literatura recolectada y del modelo experimental desarrollado en este trabajo. Se descubrió que la presencia de cadenas terpénicas de alto peso molecular, junto con biomasa vegetal, como fuente adicional de carbono, y el uso de hierro como catalizador fueron suficientes para la generación de CNTs en condiciones similares a las que se dan durante incendios forestales. Los remanentes de la matriz de la biomasa utilizada después de los procesos de pirólisis retienen los CNTs, y como tal, todo el material que resulta como producto contiene múltiples regiones de carbono grafitico y amorfo, lo que le confiere características que podrían ser provechosas en su aplicación en la agricultura y la restauración de suelos.

# Abstract

Through a multidisciplinary framework, we sought to get further insight on the fundamental elements required for the occurrence of carbon nanotubes (CNTs) in resin producing coniferous forests in Mexico after wildfires. Experimental work in the laboratory was required in order to isolate as much as possible the variables that were presumed as the most essential for the synthesis of these nanomaterials in nature using different precursors, concentrations and pyrolysis conditions. Possible mechanisms underlying the formation of CNTs in wild conditions were identified with the collected literature and the support of the experimental model developed in this work. It was found that the presence of heavy terpenic chains, with plant biomass, as an additional carbon source, and an iron catalyst were sufficient to generate CNTs under conditions similar to those present in wildfires. The carbon remnant carbon matrix of the biomass after pyrolysis, retains the CNTs alongside multiple graphitic and amorphous carbon regions which could be of benefit for agriculture and soil restoration.



# Índice general

|   |            |
|---|------------|
| <b>Agradecimientos Personales</b>   | <b>II</b>  |
| <b>Agradecimientos Académicos</b>   | <b>III</b> |
| <b>Resumen</b>  | <b>IV</b>  |
| <b>1 Introducción</b>   | <b>1</b>   |
| <b>2 Antecedentes y marco teórico</b>                                       | <b>5</b>   |
| 2.1 Carrizo, fuente de carbono para la producción de biochar . . . . .      | 5          |
| 2.2 Biochar . . . . .   | 6          |
| 2.2.1 Efectos Biológicos . . . . .  | 7          |
| 2.2.2 Propiedades Redox del Biochar . . . . .                               | 9          |
| 2.2.3 Producción . . . . .  | 10         |
| 2.3 Resinas Vegetales . . . . .   | 14         |
| 2.3.1 Colofonia . . . . .   | 14         |
| 2.3.2 Terpenos . . . . .  | 15         |
| 2.3.3 Estructura y generalidades de los terpenos . . . . .                  | 17         |
| 2.4 Catalizadores . . . . .   | 18         |
| 2.4.1 Metales de transición como catalizadores . . . . .                    | 19         |
| 2.5 Microesferas de Carbono . . . . .                                       | 20         |
| 2.5.1 Producción . . . . .  | 21         |
| 2.6 Nanotubos de Carbono . . . . .  | 21         |
| 2.6.1 Efectos sobre la germinación y desarrollo de especies vegetales . . . | 22         |
| 2.6.2 Producción . . . . .  | 23         |

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| 2.7      | La Mintzita, fuente de origen del carrizo . . . . .                    | 24        |
| <b>3</b> | <b>Metodología</b>   | <b>26</b> |
| 3.1      | Obtención y Preparación de la Biomasa para Pirólisis . . . . .         | 26        |
| 3.2      | Selección de Catalizadores . . . . .                                   | 27        |
| 3.3      | Pirólisis de la Biomasa . . . . .                                      | 28        |
| 3.3.1    | Pirólisis a Bajas Temperaturas (Bajas HTTs) . . . . .                  | 28        |
| 3.3.2    | Pirólisis a Altas Temperaturas (Altas HTTs) . . . . .                  | 30        |
| 3.4      | Caracterización de los Productos de la Pirólisis . . . . .             | 32        |
| 3.4.1    | Espectroscopia Raman . . . . .   | 33        |
| 3.4.2    | Difracción de Rayos X (DRX) . . . . .                                  | 33        |
| 3.4.3    | Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) . . . . . | 34        |
| 3.4.4    | Microscopía electrónica de Barrido (SEM) . . . . .                     | 35        |
| <b>4</b> | <b>Resultados y discusión</b>  | <b>36</b> |
| 4.1      | Productos de la pirolisis . . . . .                                    | 36        |
| 4.1.1    | Productos a bajas HTTs . . . . .                                       | 36        |
| 4.1.2    | Productos a altas HTTs . . . . .                                       | 37        |
| 4.2      | Caracterización . . . . .  | 38        |
| 4.2.1    | Espectroscopia Raman . . . . .   | 38        |
| 4.2.2    | Difracción de Rayos X . . . . .  | 42        |
| 4.2.3    | Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier . . . . .        | 45        |
| 4.2.4    | Microscopía electrónica de Barrido . . . . .                           | 47        |
| <b>5</b> | <b>Conclusiones</b>  | <b>53</b> |
| <b>6</b> | <b>Perspectivas</b>  | <b>55</b> |

# Índice de figuras

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 2.1 | Micorriza arbuscular <i>fungus hyphae</i> creciendo en los poros del biochar. Fuente: Ogawa (1994). . . . .   | 8  |
| 2.2 | Desarrollo estructural ideal conforme al aumento de HTT;(a) proporción de C aromáticos aumentada, altamente desordenados en una masa amorfa;(b) crecimiento de capas de carbonos aromáticos conjugados, arreglo turbostrático;(c) la estructura se vuelve gráfica con orden en la tercera dimensión. Fuente: Verheijen et al. (2009). . . . . | 12 |
| 2.3 | Ácido Abiético. Fuente: User:Edgar181 - Own work, Estructura molecular del Isopreno, Public domain, via Wikimedia Commons. . . . .  | 15 |
| 2.4 | Estructura molecular del Isopreno. Fuente: Jynto and Ben Mills, Public domain, via Wikimedia Commons. . . . .   | 16 |
| 2.5 | Clasificación de los terpenos de acuerdo a la regla del isopreno. Fuente: Breitmaier (2006). WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim. . .  | 17 |
| 2.6 | Clasificación de los terpenos de acuerdo a la regla del isopreno. Fuente: Palenzuela et. al (2021). . . . .   | 18 |
| 3.1 | Gasificador EMII-02. . . . .  | 29 |
| 3.2 | (a) Controlador digital de temperatura y (b) Manómetro del Gasificador EMII-02 . . . . .  | 30 |
| 3.3 | Mufla Novatech MD-20 . . . . .  | 31 |
| 3.4 | Proceso de pesado adicionando (a) biomasa de carrizo (b) colofonia y (c) el catalizador de hierro correspondiente. . . . .  | 32 |
| 4.1 | Productos de la pirólisis a bajas HTTs . . . . .  | 36 |

|      |   |    |
|------|---|----|
| 4.2  | Productos de la pirólisis a altas HTTs a) Muestra 1 (800°C, Cat. 1), b) Muestra 2 (1000°C, Cat. 1), c) Muestra 3 (800°C, Cat. 2) y d) Muestra 4 (1000°C, Cat. 2). . . . .   | 37 |
| 4.3  | Espectros Raman de las muestras a altas HTTs. a) Muestra 1 (800°C, Cat. 1), b) Muestra 2 (1000°C, Cat. 1), c) Muestra 3 (800°C, Cat. 2) y d) Muestra 4 (1000°C, Cat. 2). Se indican las posiciones de las bandas D, G y 2D en b). . . . .   | 39 |
| 4.4  | (a) Espectro Raman tomado con una longitud de onda de excitación de 633 nm de múltiples muestras con distintas concentraciones de MWCNTs y Carbón Amorfo, donde 100 % corresponde MWCNTs puros y 0 % corresponde a Carbón Amorfo puro. (b) Espectro Raman con la deconvolución de los picos característicos de los MWCNTs, en donde se indica la presencia de la banda $D''$ , asociada al contenido de Carbón Amorfo. Fuente: Choi et al. (2013) . . . . . | 40 |
| 4.5  | Diagrama esquemático en el que se presentan los efectos del contenido de carbonos $sp^3$ en el grafeno, siendo que la línea punteada representa el cambio de posición que induce en la banda G. Fuente: Ferrari & Robertson (2000). . . . .   | 41 |
| 4.6  | Segmentos del espectro Raman de la a) Muestra 2 y de la b) Muestra 4 en los que se aprecia su banda $2D$ más a detalle. . . . .   | 42 |
| 4.7  | Difractogramas resultantes del DRX de las muestras 1, 2, 3 y 4 a altas HTTs. . . . .  | 43 |
| 4.8  | Difractograma de la muestra 1 con sus fases cristalinas identificadas y sin ajuste de línea basal. . . . .  | 44 |
| 4.9  | Espectro de las muestras de la prueba 1, M1. . . . .  | 45 |
| 4.10 | Espectro de las muestras de la prueba 2, M2. . . . .  | 46 |
| 4.11 | Espectro de las muestras de la prueba 3 Y 4, M3 y M4. . . . .   | 47 |
| 4.12 | Microesferas de carbono identificadas en los materiales a bajas HTTs. . . . .   | 48 |
| 4.13 | Estructuras identificadas en M1, (a) y (b), y M3, (c) y (d). . . . .  | 49 |
| 4.14 | Estructuras identificadas en M4 . . . . .   | 50 |
| 4.15 | Región rica en hierro rodeada de filamentos aglomerados de carbono . . . . .  | 51 |
| 4.16 | Microesferas de hierro cubiertas de CNTs en M2. . . . .   | 52 |
| 4.17 | MWCNTs presentes en M2 con cuantificación de sus diámetros. . . . .   | 52 |

# Índice de tablas

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 2.1 | Porcentaje de humedad de semillas de tomate tratadas con CNTs en medio MS, sin CNTs en medio MS y controles en los que no se realizó ninguno de los dos tratamientos. Fuente: Khodakovskaya et al. (2009). . . . . | 22 |
| 2.2 | Tabla comparativa del aumento en la longitud de distintas secciones de múltiples especies vegetales de interés agrícola. Fuente: Srivastava & Rao (2014). . . . .  | 23 |
| 3.1 | Numeración de las pruebas realizadas de acuerdo a las temperaturas y catalizadores utilizados. . . . .   | 31 |
| 4.1 | Porcentaje de cristalinidad de las pruebas a altas HTTs y las fases identificadas. . . . .   | 43 |

# Capítulo 1

## Introducción

Todo lo que nos rodea es materia, y aquella porción de materia en el universo que puede ser utilizada para satisfacer una necesidad, se denomina material.

Durante la historia de la humanidad, una necesidad fundamental ha sido la producción de alimentos en cantidades suficientes para el sustento de las poblaciones. A través del tiempo, nuestros antepasados fueron generando diversas técnicas y tecnologías para la obtención de sus alimentos, empezando con el uso de materiales como el sílex, el cuarzo, la cuarcita y la obsidiana para crear herramientas. Estas herramientas, en un principio, le permitieron a nuestros ancestros, hace 1.7 millones de años [1], subsistir de sus faenas como cazadores recolectores. Sin embargo, hace aproximadamente 10,000 años [1], el modelo de obtención de alimentos cambia radicalmente con el inicio de las primeras prácticas agrícolas, lo que da pie al establecimiento de las primeras poblaciones humanas en territorios fijos.

El desarrollo de la agricultura permitió la formación de sociedades que pronto se dividieron en sectores y, mientras un sector de la población se dedicó a la producción de alimentos, el resto comenzó a desempeñar otras actividades, entre ellas, el desarrollo de ciencias y tecnologías más sofisticadas que les permitieran subsistir adecuadamente a sus nuevas necesidades sedentarias. Las civilizaciones se volvieron dependientes de la agricultura; por lo que, conforme éstas evolucionaron, los conocimientos y las tecnologías agrícolas también lo hicieron, generando consigo la creación de materiales capaces de cumplir con los desafíos que impone la producción alimentaria para sociedades en constante crecimiento.

La realidad del crecimiento exponencial de las poblaciones humanas no ha estado más presente que en los últimos años. En 1800 la población mundial era de 990 millones, en 1900 aumentó a 1.65 billones y en 2019 llegamos a los 7.7 billones [2]. Este ritmo de incremento en las poblaciones trajo consigo una mayor demanda de recursos, principalmente para su sustento, por lo que múltiples tecnologías debieron ser creadas para generar las cantidades masivas de alimento que se requieren en la actualidad.

Hablando específicamente de los materiales, en 1840 el científico alemán Justus Von Liebig desarrolla el primer abono inorgánico a base de nitrógeno [3], en 1939 el científico suizo Paul Müller demuestra las propiedades insecticidas del diclorodifeniltricloroetano (DDT) [4], durante los 50's la alteración del material genético de las semillas a través de procesos de mutagénesis aleatoria con rayos X produce los primeros organismos genéticamente modificados (GMOs), especies con mayores rendimientos y resistencia, y que produjeron lo que son hoy en día las variedades comerciales de maíz, trigo y cebada [5][6].

A pesar de que estas innovaciones han permitido la subsistencia de las poblaciones humanas alrededor del mundo, su uso intensivo, de la mano de una sobre-explotación del suelo para uso agrícola, han traído consigo una serie de problemas ambientales, en forma de destrucción de suelos, contaminación de mantos acuíferos y pérdida de biodiversidad. Lo anterior exige una enmienda de estos recursos y nuevas tecnologías que puedan proveer los alimentos que requerimos sin comprometer los recursos que restan a futuro, ya que para 2050 se espera que la población sea de 9.73 miles de millones [7].

Ante esta problemática, se propone que algunos materiales compuestos a base de carbono, como el biochar y los nanotubos de carbono (CNTs), podrían representar una parte integral de la solución. Por un lado, el biochar es un material que se utiliza en suelos para secuestrar carbono y mejorar el funcionamiento de los mismos [8], y por otro, se ha demostrado que los CNTs mejoran los procesos de germinación y desarrollo de múltiples semillas que son de importancia para la industria alimentaria, como lo son el tomate, el trigo, el maíz, el cacahuete y el ajo [9][10].

Los nanotubos de carbono, normalmente son sintetizados por procesos altamente controlados, como en la técnica de deposición química de vapores o CVD, por sus siglas en inglés. Sin embargo, en 2017 se descubrió la presencia de CNTs en bosques de pinos con

alta producción de resinas terpenicas tras haber sufrido incendios[11]. Esto podría significar que existe la posibilidad de sintetizar esta clase de materiales a través de procesos de pirólisis, como los que se emplean para la generación de biochar, en conjunto con otros materiales con nanoestructuras grafitizadas.

Por ello, en este trabajo, se sintetizaron y caracterizaron nanotubos de carbono, así como también otras nano y microestructuras, que resultaron como productos secundarios del proceso de síntesis de biochar. Lo anterior, a través de la pirólisis de biomasa proveniente de la especie invasora *Phragmites australis* del manantial de la Mintzita, junto con terpenos, subproductos del procesamiento de resinas de la región, y proponer posibles aplicaciones para estos materiales dentro de la agricultura ecológica y la restauración ambiental.

## Objetivos

### Objetivo general

Sintetizar, caracterizar y sugerir posibles aplicaciones de biochars provenientes de residuos forestales y especies invasoras para el mejoramiento en las condiciones de germinación de plantas de interés para la industria alimentaria.

### Objetivos particulares

- Sintetizar biochar con nanotubos de carbono a partir de materiales forestales y biomasa de especies invasoras.
- Caracterizar de manera integral los materiales obtenidos utilizando las técnicas de RAMAN, DRX, FTIR y SEM.
- De acuerdo a las características identificadas, sugerir posibles aplicaciones e impactos del uso de esta clase de materiales para la agricultura.

## Justificación

Teniendo en cuenta el ritmo actual de crecimiento poblacional, materiales como los CNTs y el biochar aplicados a la agricultura, pueden ser materiales útiles para resolver



problemas ambientales relacionados con esta actividad. Directamente, en forma de una mayor producción de alimento, secuestro y disminución de emisiones de gases de efecto invernadero, así como también, fungiendo como posibles sustitutos de pesticidas y abonos, ayudando a eliminar y/o reducir los riesgos a la salud asociados a estos materiales. De forma indirecta, puede llegar a proveer una mayor calidad en los servicios ecosistémicos de las regiones en las que se implemente, permitiendo un óptimo funcionamiento de los organismos presentes en el suelo, ayudando en la filtración de contaminantes y proveyendo una mayor retención de agua en el suelo, previniendo escorrentías y erosiones.

## Hipótesis

- Los CNTs se forman naturalmente debido a las reacciones que se dan entre los terpenos presentes en las resinas de los pinos, la presencia de metales de transición como el hierro en el suelo y tejidos de la vegetación, y la biomasa circundante, a temperaturas y presiones como las que se generan durante los incendios, por lo cual, es posible sintetizar CNTs, así como otros subproductos, utilizando los elementos mínimos necesarios, biomasa, terpenos y un catalizador, a temperaturas que emulen aquellas que se presentan en los incendios forestales en el laboratorio.
- Habrá presencia de microesferas de carbono en las muestras con temperatura más alta de tratamiento (HTT por sus siglas en inglés) bajas, ya que estos materiales son precursores de los CNTs, debido a que no requieren un suministro energético tan alto como los CNTs, los cuales tienen una alta demanda energética como es común en los materiales altamente grafitizados.
- Se obtendrán biochars con una gran riqueza de morfologías.
- El biochar producto tendrá características que pueden resultar útiles para su implementación en la agricultura.

# Capítulo 2

## Antecedentes y marco teórico

### 2.1. Carrizo, fuente de carbono para la producción de biochar

*Phragmites australis*, mejor conocido como carrizo, es una planta acuática emergente que vive arraigada al suelo en aguas poco profundas, con sus raíces y brotes cubiertos por el agua, y con la mayor parte de sus tallos y hojas emergiendo fuera de esta. Tiende a crecer en humedales alcalinos y es resistente a niveles moderados de salinidad en el agua [12].

Debido a sus condiciones de crecimiento, no sufre de limitaciones de agua y tiene suficiente acceso a la luz solar para realizar sus procesos fotosintéticos. Por otra parte, está adaptada para tolerar las condiciones de falta de oxígeno que se producen en los suelos encharcados, ya que posee canales o zonas de aireación (aerénquimas) que facilitan el paso del oxígeno de las hojas a las raíces [13].

Su condición como planta intermediamente acuática y terrestre, y las adaptaciones biológicas que esto conlleva, la vuelven una planta altamente productiva y resiliente, lo cual puede significar un problema cuando esta se encuentra fuera de su hábitat natural, pues en muchos sitios presenta un comportamiento invasor. Se estima que esta planta fue introducida en América alrededor de los 1800 [14] y se le considera una especie invasora dentro de este continente.

Esta especie es capaz de formar carrizales que llegan a medir más de 1 km<sup>2</sup> de área y cada planta puede llegar a crecer hasta 6 metros de altura [15], lo cual bloquea el acceso a luz solar a otras plantas que se encuentren dentro de esa área, lo anterior tiene como consecuencia el desplazamiento de las especies nativas y el crecimiento de monocultivos de *P. australis*.

Otro mecanismo por el cual desplaza a las especies locales, es la liberación de ácido gálico, que gracias a la acción de la luz ultravioleta, es degradado en ácido mesoxálico [16], y en la mayoría de los casos, ambas sustancias resultan tóxicas a los organismos nativos.

Por todo lo anterior el control de esta especie resulta extremadamente complejo. Uno de los métodos más efectivos para erradicarla es quemarla continuamente en un periodo de dos o tres estaciones (entre 6 y 9 meses) [17], ya que son capaces de sobrevivir a quemas esporádicas. Otro método que también resulta útil es su cosecha [17], aunque cosecharla trae consigo costes económicos. Una manera de reducir el costo de control por cosecha es darle un uso a la materia extraída del humedal y darle valor agregado, como podría ser su utilización para la producción de materiales como el biochar.

## 2.2. Biochar

Es un producto rico en carbono proveniente de la descomposición térmica de biomasa en presencia limitada de oxígeno (O<sub>2</sub>) y a temperaturas relativamente bajas (usualmente <700°C) el cual es aplicado en los suelos de forma deliberada para mejorar sus propiedades [18].

El biochar tiene propiedades químicas y físicas específicas, como alta densidad de carga [19], lo que resulta en una mayor retención de nutrientes [20], y su naturaleza particulada [21] en combinación con una estructura química específica [22] proveen una resistencia mayor a la descomposición microbiana que cualquier otra materia orgánica en el suelo [23][24]. En las últimas décadas se han comenzado a explotar su potencial como enmienda para suelos, trampa de gases de efecto invernadero y fuente renovable para producción de energía.

Estos materiales poseen una alta área superficial gracias al gran conjunto de porosida-

des que contienen en su estructura interna (*micro, meso y macroporos*), lo que les confiere propiedades adsorbentes. Los *microporos* (definidos en ciencia de materiales como todos los poros  $<2nm$  en diámetro) contribuyen a la mayor parte del área superficial del biochar y son responsables de su alta capacidad adsorptiva de moléculas de pequeñas dimensiones como gases y solventes comunes [25]. También, contienen una cantidad importante de *mesoporos* (poros con diámetros de entre 2 y  $50nm$ ) y *macroporos* (poros con un diámetro mayor a los  $50nm$ ), los macroporos son de vital importancia para el funcionamiento del suelo en aspectos como aireación e hidrología [26] y también son importantes para el movimiento de raíces a través del suelo y como hábitats a la vasta variedad de microorganismos que existen en el suelo. Un ejemplo de la gran cantidad de área superficial que pueden contener estos materiales debido a sus porosidades es el biochar producido a partir de madera, el cual, tiene una contribución en su área superficial de  $750-1360 m^2/g$  por microporosidades y de  $51-138 m^2/g$  por macroporosidades.

### 2.2.1. Efectos Biológicos

La estructura porosa del biochar, su alta área superficial interna y su habilidad de adsorber materia orgánica soluble, gases y nutrientes inorgánicos, producen un hábitat apto para la colonización, crecimiento y reproducción de bacterias, actinobacterias, hongos micorrízicos arbusculares, entre otros microorganismos. Entre los servicios ecosistémicos que los microorganismos del suelo otorgan, está la descomposición de materia orgánica, ciclo e inmovilización de nutrientes orgánicos, filtrado y biorremediación de contaminantes del suelo, adsorción y liberación de gases de efecto invernadero y el mejoramiento de la porosidad del suelo y de la agregación e infiltración del agua [27].

Los biochars se pueden producir en un espectro de pH de 4 a 12 dependiendo del tipo de biomasa que se utilice para su producción, los microorganismos prefieren un pH neutro o poco alcalino, por lo que el biochar puede representar un medio importante para balancear el pH del suelo y crear un ambiente más adecuado a los microorganismos. Los biochars pueden llegar a tener una gran capacidad para retener agua y también para contener una cantidad importante de nutrientes, los cuales varían dependiendo de la materia prima y el proceso utilizado para la producción del biochar, entre dichos nutrientes podemos

encontrar nitrógeno (N) (1.8 a 56.4 g/kg de biochar), fósforo (P) (2.7 a 480 g/kg) potasio (K) (1.0 a 58 g/kg) y los contenidos de carbono pueden variar de 172 a 905 g/kg.

Al ser un ambiente ideal para diversos microorganismos, el biochar permite a las plantas interactuar de forma más abundante y efectiva en la rizosfera con bacterias, hongos, protozoarios y nematodos, los cuales influyen fuertemente la habilidad de las plantas de adquirir macro y micronutrientes. Esto tal vez ocurra como resultado directo de asociaciones mutualistas entre las raíces de las plantas y los microorganismos, como en el caso del hongo micorrízico arbuscular [18] o la bacteria rhizobium fijadora de nitrógeno ( $N_2$ ); o a través de interacciones tróficas resultando en la excreción de nutrientes, como en el caso de los protozoarios y nematodos [28].

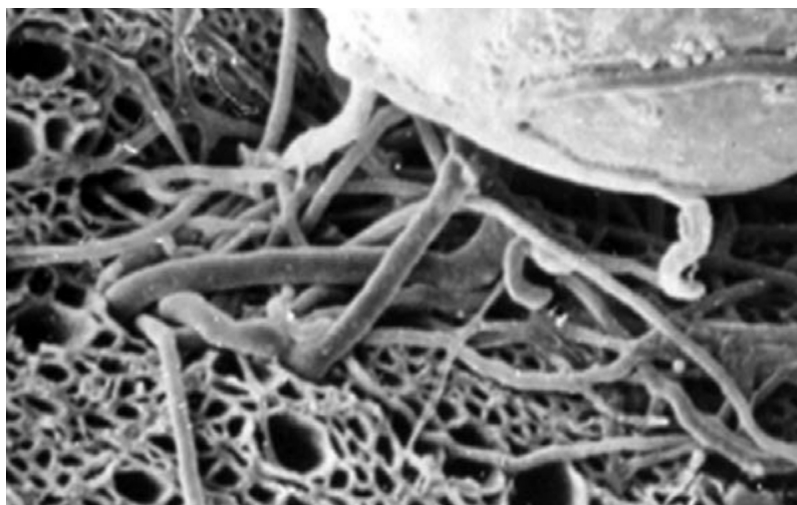


Figura 2.1: Micorriza arbuscular *fungal hyphae* creciendo en los poros del biochar. Fuente: Ogawa (1994).

### **Biochar como conductor de electrones en procesos electroquímicos del suelo**

De acuerdo a un estudio realizado por Kappler et al. [29], se demostró que hay bio-carbones que son capaces de apoyar en procesos de reducción de ferrihidratos (los cuales contienen hierro en su forma Fe (III)) llevados a cabo por la bacteria *Shewanella oneidensis* MR-1. Se ha demostrado también que el contacto directo de la membrana exterior de las bacterias con un material conductor (nanocables, sustancias húmicas, compuestos de azufre, minerales) puede facilitar el transporte de electrones requerido para la reducción de

los ferrihidratos. De acuerdo a los datos de este estudio [29], se sugiere que los biocarbones pueden funcionar como conductores, favoreciendo las reacciones redox entre las bacterias y los minerales Fe (III).

Klupfel, et al. [30] comentan que existen biocarbones que pueden tomar y liberar cientos de micromoles de electrones por gramo, estas propiedades electrónicas se pueden explicar de acuerdo a la composición de los biocarbones, que a mayor cantidad de compuestos aromáticos policíclicos y metales en su estructura, tendrán un mayor potencial para la conducción de electrones necesaria para distintas reacciones electroquímicas que se dan en el suelo, por lo cual, pueden llegar a ser tanto benéficos como nocivos, dependiendo de las condiciones bióticas y abióticas particulares de cada suelo.

### 2.2.2. Propiedades Redox del Biochar

En un artículo realizado por Klüpfel et al. [30] se demostraron las propiedades redox y la efectividad en la transmisión y recepción de electrones de una serie de biochars provenientes de distintas biomásas (el pasto *Festuca arundinacea*, la madera del *Pinus ponderosa*, la cáscara y madera de la avellana *Corylus avellana L. varietas 'Barcelona'*, la madera del abeto *Pseudotsuga menziesii*, paja de arroz *Oryza sativa Arborio* y madera de *Castanea sativa*), con una variedad de tratamientos previos, tratamientos térmicos y con distintos contenidos de gases durante el proceso de pirólisis.

El pasto *Festuca arundinacea* (G) y la madera del *Pinus ponderosa* (W) fueron los únicos materiales que recibieron el mismo tratamiento, y con ellos, se realizaron múltiples muestras de biochar, los cuales fueron resultado de tratamientos térmicos de una hora a temperaturas de 200, 300, 400, 500, 600 y 700 °C. Las capacidades redox de los materiales se midieron utilizando las técnicas de reducción mediada electroquímicamente (MER) y oxidación mediada electroquímicamente (MEO), cuyos valores fueron integrados para obtener las capacidades de aceptación de electrones (EAC) y las capacidades de donación de electrones (EDC) respectivamente.

Se demostró que al incrementar tanto la cantidad de biocarbón de G como de W incrementaron los valores de MER como MEO, y por ende, también las EACs y EDCs, por lo cual se entiende que al aumentar la cantidad de materia se incrementará la cantidad

de electrones que pueden estar en conducción. También, se investigó el efecto de las HTTs en ambas biomásas y se encontró el mismo comportamiento en las dos, siendo que tanto G como W tenían una mayor tendencia donar electrones en las temperaturas de tratamiento más bajas (de los 200 a los 400 °C) y en las temperaturas más altas experimentaron comportamientos más orientados a recibir electrones.

Sin embargo, se demostró que G tiende a tener EACs y EDCs más grandes que W, lo anterior posiblemente se deba a la distinta densidad de los materiales, ya que los pastos al ser menos densos, tienen una mayor exposición a las temperaturas de tratamiento en su estructura interna, por lo que se generan más sitios activos para el intercambio electrónico en comparación a la madera, que debido a su densidad, experimenta una menor formación de sitios activos debido a que su estructura interna tiene una menor exposición a las temperaturas.

En el artículo [30] se propone que, en general, los sitios redox activos formados en HTTs bajos (200 - 300 °C), están dominados por compuestos fenólicos, los cuales tienden a donar electrones, cuando las HTTs van aumentando, se van formando quinonas, que tienden a quitar electrones y tienen un máximo en HTTs medias (alrededor de 400 - 500 °C), en las HTTs altas (alrededor de los 600 - 700 °C) los compuestos redox dominantes son las quinonas y compuestos aromáticos condensados, y de los 700 a los 1000 °C los compuestos aromáticos condensados dominan las estructuras conductoras.

### 2.2.3. Producción

Los biocarbones usualmente se producen por medio de la pirólisis de materia orgánica. Durante el proceso se pierde masa, principalmente en forma de orgánicos volátiles, y ocurre una reducción desproporcionada del volumen. Durante la conversión térmica el esqueleto mineral y de carbono retiene la porosidad rudimentaria y la estructura del material original. La estructura celular residual de origen botánico que está presente y es identificable en biochars de madera de todos los rangos, contribuye a la mayoría de la macroporosidad presente [31]. Estos poros de mayor tamaño sirven como puntos de génesis para poros de menor dimensión (meso y microporos) [32][33][34].

Los parámetros operacionales durante la pirólisis que influyen las propiedades físicas

resultantes del biochar, proveniente de cualquier tipo de biomasa, son rango de calentamiento, temperatura más alta de tratamiento (HTT por sus siglas en inglés), presión, tiempo de residencia en reacción, medio de reacción (orientación, dimensiones, régimen de revoltura, catalizadores, entre otros), tratamientos previos (secado, transformación a polvo, activación química, etc.) y tratamientos posteriores (tamizado, pulverización, activación, etc.), siendo la HTT la más importante.

La composición química de la biomasa utilizada como materia prima, tiene un impacto directo en la naturaleza física del biochar producido, ya que dependiendo del tipo, las sustancias que la componen varían y con ello las que contendrá el biochar como producto final. A temperaturas arriba de  $120^{\circ}\text{C}$ , los materiales orgánicos comienzan a pasar algo de descomposición térmica, perdiendo la humedad atada químicamente. Las hemicelulosas se degradan entre los  $200^{\circ}\text{C}$  hasta los  $260^{\circ}\text{C}$ , la celulosa entre los  $240^{\circ}\text{C}$  hasta los  $350^{\circ}\text{C}$  y la lignina entre los 280 hasta los  $500^{\circ}\text{C}$  [35]. Entonces, dependiendo de las temperaturas utilizadas para la generación del biochar, las proporciones de estos componentes varían así como también el grado de reactividad del material, y a su vez, el grado al que la estructura física es modificada durante el proceso. La proporción de componentes inorgánicos (ceniza) tiene también implicaciones en la estructura física. Algunas condiciones de procesamiento resultan en la fusión o sinterizado de ceniza, el cual puede ser el cambio más dramático en la composición física y estructural del biochar.

Al subir el HTT habrá más espaciados regularmente estructurados entre planos. Las distancias interplanares a su vez se reducen con un crecimiento en el orden y organización de las moléculas, todo lo cual resulta en áreas superficiales más grandes por volumen. Rosalinda Franklin fue la primera en demostrar que algunas variedades de carbono (C) no gráficas pueden convertirse en C gráfico durante la pirólisis, presentando un orden cristalográfico en 3D [36]. La pirólisis de todo el C de cualquier fuente de biomasa finalmente dará como resultado grafeno cuando se calienta a  $3500^{\circ}\text{C}$ ; aunque, algunas materias primas se vuelven grafeno a HTTs menores a  $2000^{\circ}\text{C}$  [37].

Lo anterior probablemente no se consiga bajo condiciones típicas de pirólisis de biomasa ( $<1000^{\circ}\text{C}$ ) para generar biochar, por lo que su estructura, determinada por difracción de rayos X, es esencialmente amorfa por naturaleza, pero contiene algunas estructuras



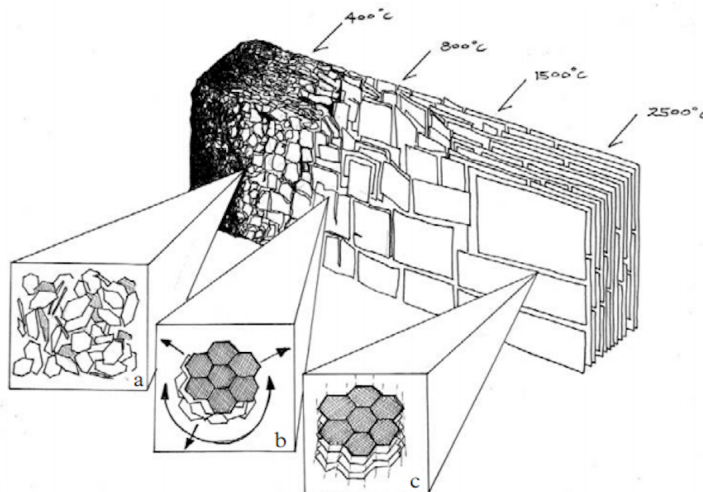


Figura 2.2: Desarrollo estructural ideal conforme al aumento de HTT; (a) proporción de C aromáticos aumentada, altamente desordenados en una masa amorfa; (b) crecimiento de capas de carbonos aromáticos conjugados, arreglo turbostrático; (c) la estructura se vuelve grafítica con orden en la tercera dimensión. Fuente: Verheijen et al. (2009).

cristalinas locales [38] de compuestos aromáticos altamente conjugados. Las áreas cristalinas pueden ser visualizadas como capas aromáticas apiladas aleatoriamente o en arreglos turbostráticos [39]. En el caso del biochar, este tipo de arreglo se debe a los heteroátomos, principalmente oxígeno (O), que se encuentran predominantemente localizados en los bordes de las capas de grafito, formando los componentes de varios grupos funcionales, que a través de efectos estéricos o electrónicos previenen distancias interplanares como las del grafeno (0.335nm), que las capas queden paralelas unas a otras y que las conexiones de estas regiones con otras dentro de material dejen intersticios al azar, formando poros, ya que la estructura molecular fundamental del biochar crea ambos su área superficial y su porosidad.

Estos microcristales o cuasicristales, de manera similar al grafeno, son buenos conductores a pesar de sus pequeñas dimensiones [40]. Por ello, son referidos como la fase conductora. Los otros componentes no conductores que completan la matriz de C son compuestos orgánicos aromáticos-alifáticos de estructura compleja (incluyendo volátiles), y los compuestos minerales (ceniza inorgánica) [41]. Esto se complementa con los vacíos, en forma de poros (macro-, meso y microporos), grietas y las morfologías celulares originales.

Al incrementar la HTT de la pirólisis, aumenta el número de las zonas cristalinas y

las vuelve más ordenadas debido a los cambios físicos fundamentales que ocurren (i.e. la liberación de materiales volátiles, la formación de fundiciones intermedias y la volatilización de las fundiciones intermedias) que son dependientes de la temperatura. Los rangos bajo los cuales estas etapas suceden varían dependiendo de la materia prima. Los rangos de calentamiento y las presiones también son importantes ya que son grandes influencias en la transferencia física de masa y volátiles evolucionando a temperaturas dadas de las partículas en reacción [42][43][44][45].

Aunque normalmente se asume que el biochar es resultado de reacciones de fase sólida en las que la biomasa desvolatilizada deja atrás un residuo de carbono (biochar primario), de hecho, también se forma biochar de la descomposición de vapores orgánicos (alquitranes) para formar coque (biochar secundario). Este biochar secundario es tan químicamente reactivo como el biochar primario a pesar de las diferencias en formación [46]. Es probable que la descomposición de estos vapores sea catalizada por el biochar primario [47]. Varhegyi et al. [48] y después Suuberg et al. [49] fueron capaces de variar las producciones de biochar de la pirólisis de celulosa de 5 % a casi 20 % simplemente controlando la ventilación de vapores durante experimentos de Análisis Termogravimétrico (TGA).

Mok y Antal [50] demostraron que en un reactor de flujo tubular, las producciones de biochar incrementan de 10 a 20 % por peso cuando la presión se eleva de 0.1 MPa a 2.5 MPa. Ellos también descubrieron que el efecto era dependiente de la velocidad a la que el reactor era purgado con gas inerte. Esta observación los llevó a sugerir que la presión tiene un efecto cinético más que termodinámico: altas presiones prolongan los tiempos intra-partícula de residencia de los vapores de pirolización (los tiempos que las partículas de los vapores están dentro de la estructura del biochar), así como también incrementan la velocidad de las reacciones de descomposición que permiten una aproximación más cercana a las expectativas del equilibrio termodinámico. Los gases de barrido remueven los vapores antes de que tengan una oportunidad de descomponerse y depositarse en forma de biochar secundario.

Los investigadores han sugerido que las entalpías de pirólisis pueden variar de endotérmicas [51] a exotérmicas [52]. Mok y Antal [50] utilizaron reactores de flujo tubular equipados con un calorímetro de escaneo diferencial para medir el calor de pirólisis como

una función de presión y flujo de gas de purga. Encontraron que el calor de la pirólisis era endotérmico a presiones bajas y exotérmico a altas presiones. Además, la presión a la cual el proceso hace la transición de endotérmico a exotérmico era dependiente del flujo del gas de purga, con velocidades de flujo más pequeñas la transición se logra a menores presiones. Lo anterior sugiere la habilidad de controlar la pirólisis no solo para aumentar las producciones de biochar, sino también para mejorar el rendimiento energético de los reactores de biochar.

## 2.3. Resinas Vegetales

Las resinas vegetales han sido utilizadas desde las primeras civilizaciones humanas con múltiples propósitos, como lo son el proteger superficies y la decoración de las mismas (un ejemplo de esto es el laque Japonés, utilizado desde el siglo III A.C.), para preservar y momificar cuerpos (como en Egipto), como masilla y adhesivo, para usos medicinales y cosméticos (desinfectante y sellador de heridas), hasta usos en rituales y ceremonias (como el incienso) [53].

A las resinas de origen vegetal se les puede definir como una mezcla soluble en lípidos de terpenos y/o compuestos fenólicos secundarios volátiles y no volátiles que usualmente son secretados en una estructura especializada que se encuentra localizada ya sea en el interior o en la superficie de la planta con un potencial rol en las interacciones ecológicas de la misma [54].

### 2.3.1. Colofonia

La colofonia es la forma sólida de la fracción no volátil de la resina que ha sido separada de la fracción volátil por destilación. La colofonia está conformada principalmente por terpenos de cadena larga comúnmente conocidos como ácidos resínicos, casi todos estos ácidos tienen dentro de su estructura tres anillos fusionados con fórmula empírica  $C_{19}H_{29}COOH$ . El más común de estos ácidos es el ácido abiético.

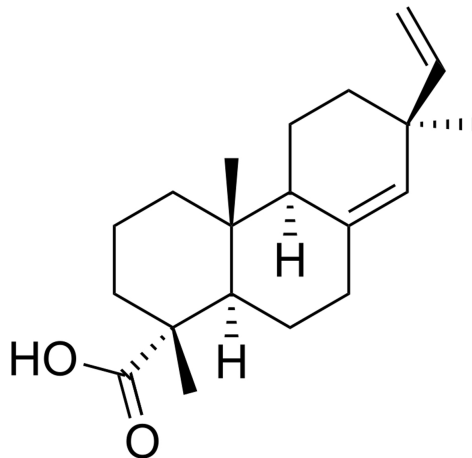


Figura 2.3: Ácido Abiético. Fuente: User:Edgar181 - Own work, Estructura molecular del Isopreno, Public domain, via Wikimedia Commons.

### 2.3.2. Terpenos

Los terpenos son compuestos orgánicos poliméricos cuya unidad estructural es el isopreno (2-metilbuta-1,3-dieno) y reciben su nombre gracias al químico alemán August Kekulé [55]. En seres vivos, esta clase de compuestos derivan del ácido mevalónico, el cual a su vez proviene del acetyl coenzima A, y la variedad de iteraciones de estos compuestos es tan grande que forman casi una tercera parte de todos los compuestos caracterizados presentes en el “Diccionario de Productos Naturales” [56].

Esta clase de compuestos son sintetizados en grandes cantidades por especies vegetales, en forma de metabolitos secundarios, sin embargo, todas las formas de vida conocidas (incluyendo bacterias) biosintetizan sustancias terpénicas, las cuales son esenciales para la formación y funcionamiento de las membranas celulares, y se considera probable que, las moléculas de señalización como las hormonas esteroideas y sus receptores afines, son el producto de la evolución de estos compuestos [55]. Estas sustancias jugaron un papel importante en el desarrollo de la química orgánica durante el siglo XIX [57], y fueron objeto de estudio de algunas de las mentes más grandes de esos tiempos.

La historia de su descubrimiento y caracterización empieza por un primer paper publicado por Michael Faraday en 1826 sobre los productos de la pirólisis del caucho, posteriormente, en 1835 Himley (estudiante del químico alemán Wöhler) propone el nombre “faradayin” para el producto  $C_5H_8$  de dicha pirólisis. En 1860, Williams acuñó el nombre

“isopreno” a ese mismo compuesto. En 1868, Hlasiwetz y Hinterberger producen isopreno a partir de la pirólisis del aceite de trementina. En 1878, Bouchardat produce dipenteno ( $C_{10}H_{16}$ , limoneno ópticamente inactivo) al calentar  $C_5H_8$ . En 1884, Tilden discute las posibles estructuras del isopreno, incluyendo la estructura correcta. En 1897, Ipatiew y Wittorf demuestran la estructura del isopreno de forma concluyente. Y, en 1897, Euler logra dilucidar una ruta de síntesis para obtener isopreno de alta pureza [57].

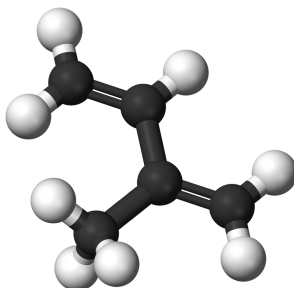


Figura 2.4: Estructura molecular del Isopreno. Fuente: Jynto and Ben Mills, Public domain, via Wikimedia Commons.

Muchos de estos avances dieron pie a que, en 1887, Wallach (químico alemán ganador del Premio Nobel de Química de 1910 por su trabajo en compuestos alicíclicos) propusiera la “regla del isopreno” la cual consiste en considerar que, todos los esqueletos de carbono de los terpenos pueden ser representados como la repetición de unidades de isopreno, y por lo tanto, los terpenos pueden ser clasificados de acuerdo a la cantidad de unidades de isopreno que contienen [55]. Esta regla fue expandida por Ruzicka (laureado del premio nobel de química en 1939 por su trabajo en estructuras moleculares terpénicas de alto orden, incluyendo la primera síntesis artificial de hormonas sexuales masculinas) en 1953 con el nombre de “regla biogenética del isopreno” la cual consiste en declarar que los terpenoides son productos, enzimáticamente ciclados, de cadenas de alquenos como sustrato, las cuales a su vez contienen un número característico de unidades de isopreno condensadas de forma lineal, cada miembro teniendo una orientación “cabeza-cola” (head-to-tail) [55], sin embargo, esto último suele no cumplirse en los terpenos de mayor peso molecular.

Desde la edad media, los alquimistas hicieron investigaciones extensas de los aceites volátiles de hierbas y especias ya que, siguiendo las teorías químicas de los antiguos griegos, las cuales sostenían que toda la materia estaba compuesta por cuatro elementos (tierra,

aire, fuego y agua) y la quinta esencia (ether, de la cual, según sus creencias, los cuerpos divinos están compuestos), buscaban esta última en los compuestos volátiles de las plantas, por lo cual a muchos de ellos, en su mayoría terpenos, aún se les conoce con el nombre de “aceites esenciales” [57].

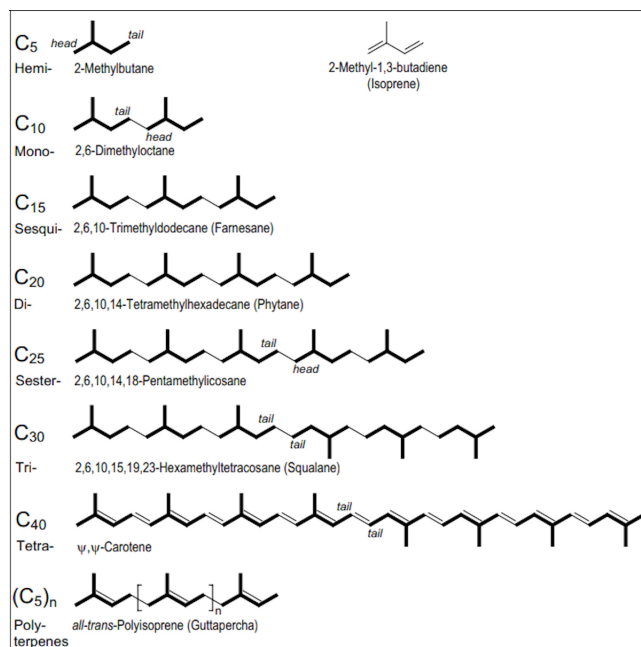


Figura 2.5: Clasificación de los terpenos de acuerdo a la regla del isopreno. Fuente: Breitmaier (2006). WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim.

### 2.3.3. Estructura y generalidades de los terpenos

Los terpenos pueden ser clasificados de acuerdo al número de unidades de isopreno que contengan en su estructura. Dependiendo de la cantidad de unidades, se puede diferenciar entre hemi- (C<sub>5</sub>), mono- (C<sub>10</sub>), sesqui- (C<sub>15</sub>), di- (C<sub>20</sub>), sester- (C<sub>25</sub>), tri- (C<sub>30</sub>), tetra (C<sub>40</sub>, también conocidos como carotenoides) y politerpenos ((C<sub>5</sub>)<sub>n</sub> con n>8).

Junto a la clasificación anterior, los terpenos también pueden ser clasificados como cíclicos o acíclicos, y los cíclicos, a su vez, pueden ser divididos en monocíclicos, bicíclicos y policíclicos.

Los terpenos tienden a ser fácilmente oxidados, por lo que son altamente susceptibles a ataques electrofílicos, especialmente en las regiones que llegan a contener dobles enlaces, lo cual puede ser útil en la formación de estructuras más complejas de carbono con el uso de

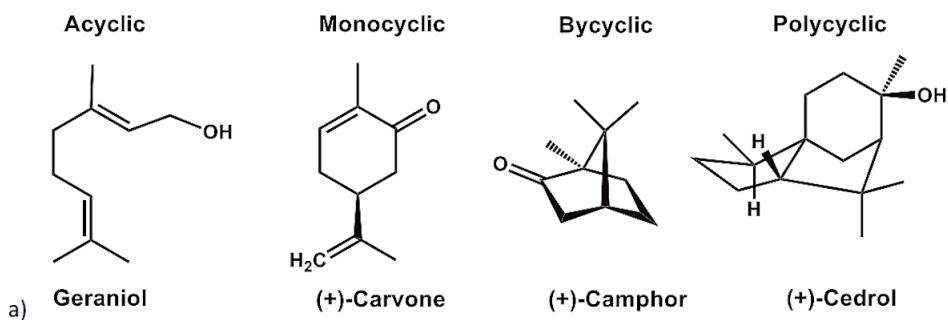


Figura 2.6: Clasificación de los terpenos de acuerdo a la regla del isopreno. Fuente: Palenzuela et. al (2021).

catalizadores adecuados. También cabe mencionar que, bajo condiciones de descomposición térmica, la mayoría de los terpenos dan isopreno como uno de los productos principales.

Algunos autores distinguen entre terpenos y terpenoides, denominando a los terpenos como una estructura de puramente hidrocarburos, y a los terpenoides como derivados de los terpenos que contienen grupos funcionales oxigenados como carbonilos, epóxidos, ésters, éthers o hidróxidos, sin embargo, en este texto no se hace tal distinción y a todos se les nombrará como terpenos.

## 2.4. Catalizadores

Un catalizador es aquella sustancia que hace termodinámicamente más favorable la reacción entre los componentes de un ambiente de reacción determinado y que, idealmente, no es consumido durante las reacciones que dan origen a los productos deseados. En la práctica el uso de catalizadores es un proceso complejo en el que todos los compuestos presentes en el medio de reacción pueden jugar un rol en cómo se desarrollará esta a través del tiempo, facilitándola o deteniéndola completamente. Existen casos en los que las sustancias presentes en el medio quedan fuertemente ligadas al catalizador, inhibiendo sus capacidades catalíticas durante el resto de la reacción, a este fenómeno se le denomina envenenamiento del catalizador.

Las sustancias catalíticas funcionan a través de una variedad de mecanismos, principalmente, por medio de la generación de intermediarios que decrementan los requerimientos

energéticos de la ruta de síntesis y la reducción de distancias interproximales entre reactivos.

En la actualidad los catalizadores más importantes para la industria son invariablemente inorgánicos, e inclusive los catalizadores bioquímicos, como las enzimas, tienden a contener compuestos inorgánicos como iones metálicos en el centro de sus estructuras.

Los catalizadores inorgánicos son utilizados, entre otras cosas, en la producción en masa de químicos orgánicos como aquellos derivados del petróleo (combustibles, plásticos y toda la variedad de petroquímicos que se utilizan en la cotidianidad), en la producción de ácido sulfúrico, compuesto dominante por su uso industrial el cual deriva de la oxidación catalítica del  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$ , y de amonía, esencial en la industria y la agricultura y es producto de la reducción catalítica de  $\text{N}_2$  por  $\text{H}_2$  [58].

Los catalizadores juegan un rol cada vez más importante en los objetivos de sustentabilidad a nivel mundial, ayudando a generar un medio ambiente más limpio, por ejemplo, a través de la destrucción de contaminantes, como se da en los convertidores catalíticos que se encuentran en el sistema de escape de los vehículos, y el desarrollo de procesos industriales más eficientes, con mayores rendimientos y menos productos secundarios no deseados [58].

### 2.4.1. Metales de transición como catalizadores

Los metales de transición pertenecen al bloque d de la tabla periódica, y de acuerdo a la IUPAC son aquellos elementos que en su forma atómica neutral o al convertirse en uno o más iones estables, tienen una subcapa d de sus orbitales sin llenar completamente.

Los metales de transición son excelentes catalizadores, gracias a que sus orbitales d están parcialmente llenos tienen gran facilidad para donar y aceptar electrones, lo cual les permite formar iones complejos, es decir, complejos formados por un ion metálico rodeado por otras moléculas o iones a los cuales se les denomina ligandos. A estos ligandos se les puede considerar como que están unidos al ion central por enlaces de coordinación (covalentes dativos), aunque en algunos casos los enlaces que se presentan en estas estructuras son de naturaleza más compleja.

Las propiedades catalíticas de este tipo de compuestos depende en gran medida del



estado de oxidación del ion metálico y de la naturaleza de los ligandos, ya que los ligandos pueden fungir un rol crucial como intermediarios para facilitar las reacciones deseadas.

Es importante hacer notar que no todos los elementos del bloque d son metales de transición, ya que algunos solo forman iones con su orbital d totalmente vacío (como el Escandio, Sc) o con su orbital d totalmente lleno (como el Zinc, Zn), y por lo tanto no pertenecen a los metales de transición.

## 2.5. Microesferas de Carbono

Las microesferas de carbono son materiales a base de carbono con forma esférica y estructura amorfa, aunque puede llegar a tener regiones altamente grafitizadas, algunas variedades de este material contienen un área superficial de hasta 1341 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) [59] debido a que las estructuras de estos materiales pueden llegar a ser abundantemente porosas en todas las escalas (micro, meso, macroporos), lo cual depende de los reactivos y las condiciones de reacción, y pueden llegar a tener capacitancias de entre 360 F/g [60], sin dopar, hasta 1594 F/g [61], dopadas con Sulfuro de Níquel (II) (NiS).

En la literatura se conocen con múltiples nombres (los nombres se listan en inglés por una mayor practicidad): nanosized carbon spheres, carbon nanobeads[62], carbon spherules[63][64][65], nanoballs[66], carbon pearls[67], carbon microspheres[68]. Este tipo de estructuras recientemente han recibido gran atención gracias a sus propiedades como plataforma estable para descarga voltaica, su alta capacidad de descarga, su gran densidad y pequeña escala lo cual les confiere el potencial para funcionar como electrodos supercapacitores[69][60] que resultan de gran interés para todas las industrias que buscan generar tecnologías para el almacenamiento de energía de formas más eficientes, como la industria automotriz.

Sin embargo, en un principio estas estructuras no eran de gran interés, ya que en la mayoría de los casos, se generaban de forma accidental como producto secundario del proceso de la síntesis de Nanotubos de Carbono por CVD[70].

### 2.5.1. Producción

Las microesferas de carbono pueden sintetizarse utilizando métodos como el CVD, pirólisis convencional o USP (Ultrasonic Spray Pirolisis), tratamiento hidrotérmico, entre otros.

Estos materiales se pueden provenir de una amplia variedad de precursores como el dicloroacetato de litio, bicarbonato de sodio con sacarosa, propilato de potasio con propilato de litio[60], monosacaridos (xilosa, hexosa) con compuestos fenólicos (fenol, resorcinol, floroglucinol) [71], entre otros.

## 2.6. Nanotubos de Carbono

Los nanotubos de carbono son estructuras tubulares de diámetros nanométricos con un gran rango de longitud/diámetro, ya que sus longitudes tienden mayormente al orden de los micrómetros. Los nanotubos pueden estar formados por decenas hasta centenas de capas concéntricas de carbonos con una separación adyacente entre capas de 0.34 nm [72]. Los carbonos de estas estructuras cuentan con una hibridación  $sp^2$  lo que les confiere una red con arreglo hexagonal o en forma de panal, muy parecida al del grafeno. Actualmente, a nivel laboratorio, los nanotubos están siendo utilizados como puntas de equipos de emisión de campos, elementos de equipos nanoeléctricos, contenedores para almacenamiento de gases, nanoreactores, entre otras aplicaciones.

En el marco de las ciencias biológicas, estos materiales han llamado la atención de los investigadores en años recientes ya que, a finales de los 2000's, comienzan a salir publicaciones que demuestran que estas estructuras son capaces de afectar dramáticamente los procesos de germinación y desarrollo en todas las especies vegetales en las que se han estudiado sus efectos hasta el momento.

### 2.6.1. Efectos sobre la germinación y desarrollo de especies vegetales

Los primeros experimentos se realizaron en semillas de tomate, trigo, maíz, cacahuete y ajo [9][10]. Se reporta que las semillas de estos alimentos se colocaron en medios que contenían concentraciones variables de nanotubos de carbono (10-50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) y en todos los casos se demuestra una aceleración en el tiempo de germinación de las semillas a la par que se da un incremento en el porcentaje de las semillas que germinaron en comparación al grupo de control (sin presencia de nanotubos en su medio de germinación, 0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ).

En el caso del tomate, Khodakovskaya et al. [9] reportaron que los medios que fueron tratados con CNTs (en concentraciones de 10, 20 y 40  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) presentaban un proceso de germinación acelerado en comparación al control. El porcentaje de germinación en el control fue de 32 % en el día 12 y de 71 % en el día 20, mientras que en los medios tratados con CNT's los porcentajes fluctuaban entre el 74-82 % en el día 12 y en el día 20 fueron aproximadamente del 90 % para todas las concentraciones de CNTs.

Adicionalmente, las plantas tratadas con CNTs tenían tallos más largos y desarrollados, pero, tenían tamaños similares al control en sus raíces

En otro experimento demostraron que en semillas de tomate, las semillas tratadas con CNTs retienen más agua que el control.

| Tipo de tratamiento                      | Porcentaje de humedad (%) |
|--|---------------------------|
| Incubado en medio MS por 2 días con CNTs | 57.6                      |
| Incubado en medio MS por 2 días sin CNTs | 38.9                      |
| Sin tratamiento                          | 18.4                      |

Tabla 2.1: Porcentaje de humedad de semillas de tomate tratadas con CNTs en medio MS, sin CNTs en medio MS y controles en los que no se realizó ninguno de los dos tratamientos. Fuente: Khodakovskaya et al. (2009).

También, colocaron e incubaron durante 2 días semillas tratadas con CNTs (40  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) y posteriormente las semillas fueron retiradas de los medios, lavadas con agua, abiertas por un corte longitudinal y las superficies recién expuestas fueron analizadas con espectroscopia Raman. Se detectó la presencia de la banda *G* de los CNTs (1569  $\text{cm}^{-1}$ ) en el interior de las semillas tratadas con CNTs mientras que en las semillas que no fueron tratadas no se

encontró ninguna señal inusual.

La banda  $G$ , correspondiente a los CNTs, no fue observada en los tejidos de las plantas crecidas en medios que contenían CNTs (raíces, tallos, hojas), pero al utilizar técnicas de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) para analizar las raíces de plantas tratadas con CNTs se encontró la presencia de nanotubos dentro de sus tejidos, por lo cual se asume que las cantidades de CNTs en los tejidos de las plantas desarrolladas eran insuficientes para que el Raman las detectara.

En un trabajo realizado por Srivastava & Rao [10], se utilizaron semillas de trigo (*Triticum aestivum*), maíz (*Zea mays*), cacahuete (*Arachis hypogaea*) y ajo (*Allium sativum*). Estas semillas fueron tratadas con una mezcla de agua desionizada y nanotubos de carbono (con la concentración máxima y más efectiva siendo de 50  $\mu\text{g/mL}$ ) a la par que se realizó un control. Los resultados muestran una mejora en el desarrollo de las plántulas en comparación al control, como se puede observar en la siguiente tabla:

| Tipo de semilla    | Longitud de la raíz (cm) |                     | Longitud del tallo (cm) |                     |
|--------------------|--------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|
|                    | 0 $\mu\text{g/mL}$       | 50 $\mu\text{g/mL}$ | 0 $\mu\text{g/mL}$      | 50 $\mu\text{g/mL}$ |
| Trigo (día 12)     | 4                        | 8                   | 10                      | 20                  |
| Maíz (día 7)       | 5                        | 6                   | 7                       | 12                  |
| Cacahuete (día 15) | 5                        | 7                   | 8                       | 12                  |
| Ajo (día 20)       | 4                        | 5                   | 12                      | 15                  |

Tabla 2.2: Tabla comparativa del aumento en la longitud de distintas secciones de múltiples especies vegetales de interés agrícola. Fuente: Srivastava & Rao (2014).

En este estudio también se observaron nanotubos en el interior de las plantas (derivadas de las semillas de cacahuete tratadas con CNTs) utilizando técnicas TEM.

### 2.6.2. Producción

Históricamente, el método más antiguo para la obtención de CNTs es la descarga por arco eléctrico (arc discharge). Esta técnica fue adaptada en 1990 por Krätschmer y Huffman para producir fullerenos con buenos rendimientos, y posteriormente fue mejorado y aplicado a la síntesis de nanotubos de carbono de multicapa (MCWNTs) y de pared simple (SWCNTs) [73]. En la actualidad existen múltiples métodos para la síntesis de CNTs

como lo son la ablación láser (laser ablation), la deposición química de vapores (CVD), la electrólisis, la síntesis hidrotérmica, la pirólisis, entre otros [73].

Los nanotubos de carbono provienen de diversos materiales ricos en carbono, desde hidrocarburos gaseosos (como  $C_2H_4$  y  $C_2H_2$ ) y líquidos (como benceno y xileno), hasta hidrocarburos sólidos (como grafito puro y carbones fósiles y vegetales de diversas purezas). Dependiendo del método se pueden utilizar una variedad de catalizadores, ya sean homogéneos o heterogéneos, principalmente, los metales de transición, individualmente o en conjunto, han mostrado ser efectivos en la síntesis de CNTs así como también el uso de óxidos de tierras raras [73].

## 2.7. La Mintzita, fuente de origen del carrizo

La Mintzita se localiza al Suroeste de la ciudad de Morelia, Michoacán, las coordenadas extremas del polígono son  $19^{\circ} 37' 39.4''$  -  $19^{\circ} 40' 1.4''$  de latitud Norte y  $101^{\circ} 15' 22.2''$  -  $101^{\circ} 17' 00''$  de longitud Oeste. Las coordenadas del centro aproximado del sitio son:  $101^{\circ} 16' 26.48''W$  y  $19^{\circ} 38' 44.72''N$  (261548.7620 X, 2173867.7556 Y, en coordenadas UTM) [74].

La Mintzita es el segundo manantial más importante del Estado de Michoacán, ya que este dota de 1041.11 litros por segundo a la capital Michoacana, lo que significa un aporte del 33.09% del agua que se consume en la ciudad [75]. Las aguas que alimentan a este manantial provienen principalmente de la infiltración de agua en las corrientes de lava basáltica circundantes, esta condición promueve que la flora de este humedal sea del tipo acuática flotante, acuática sumergida y de hidrófitas emergentes [76].

La vegetación acuática está constituida por 37 especies, entre las que destacan los pastos sumergidos como el nenúfar (*Nymphaea mexicana*), cola de zorra (*Potamogeton pectinatus*); la vegetación flotante está representada por el lirio acuático (*Eichhornia crassipes*) y lentejilla (*Lemna minor*); mientras que la vegetación arraigada ocupa una mayor extensión y está conformada por el Tule (*Thypha domingensis*), el Junco Gigante (*Shoenoplectus tabernaemontani*), el Junco Espadaña (*Shoenoplectus americanus*), la *Carex comosa*, el Carrizo (*P. australis*), entre otras [76].

La Mintzita se encuentra dentro del polígono de una Área Natural Protegida de jurisdicción estatal, decretada el 31 de enero de 2005 bajo la categoría de Zona Sujeta a Preservación Ecológica. Esta zona tiene vestigios arqueológicos de la cultura Purhépecha, además de que es un sitio de recreación y esparcimiento, ocasionalmente se practica la pesca para autoconsumo, y es una importante zona de refugio y de anidación para aves y peces [76].

# Capítulo 3

## Metodología

### 3.1. Obtención y Preparación de la Biomasa para Pirólisis

La biomasa utilizada como fuente principal de Carbono y al mismo tiempo como soporte y contenedor de las nano y micro estructuras formadas durante los procesos de pirólisis fue carrizo (*P. australis*). El carrizo se obtuvo directamente de las orillas del manantial de la Mintzita. Se cortaron carrizos de una altura de 2 a 3 metros (distancia desde el espejo de agua hasta la punta de su hoja más alta) y en total se reunieron aproximadamente 8 kg del material. Tras la recolección, se cortó en segmentos de aproximadamente 40 cm y posteriormente se dejó secar por dos semanas a la intemperie durante el mes de Junio de 2021.

Posteriormente, el carrizo fue triturado en un molino eléctrico y de este proceso resultó un material no homogéneo que contenía varillas de las fibras del tronco y hojas enteras y/o en partes de distintas longitudes y grosores, esto no representó una limitante para las pruebas de pirólisis a bajas temperaturas (310°C), ya que la recámara del equipo permitía introducir muestras de estas dimensiones, se buscaba que este proceso fuera sencillo y de bajo costo energético, por lo que eliminar pasos adicionales de triturado y tamizado resultó ideal para simplificar el proceso, al mismo tiempo que permitió la obtención de un material más robusto y con una variedad de dimensiones que pueden resultar útiles al usarlo como

enmienda para el suelo.

Para los experimentos a altas temperaturas (800°C y 1000°C), fue necesario utilizar un tamaño de grano homogéneo en los reactivos que se utilizaron, esto con la finalidad de que todas las especies presentes en la muestra pudieran interactuar de forma óptima. Con esto en mente, se introdujeron los productos de la primera etapa de triturado en un molino manual, para posteriormente ser tamizados en una batería de tres tamices (420, 250 y 177 micrones), al finalizar este proceso se obtuvo un polvo homogéneo con un tamaño de grano de 7 milipulgadas.

Respecto a los terpenos que se utilizaron en los experimentos, estos provenían de una muestra de colofonia de la brea del pino *Pinus* spp, la cual se obtuvo de la Comunidad Indígena de Nuevo San Juan Parangaricutiro, Michoacán.

A los cristales de brea de pino que se utilizaron en las pruebas a altas temperaturas se les realizó el mismo proceso de tamizado que con el carrizo, sin necesidad de triturar los cristales, ya que la muestra que se obtuvo en un principio, contaba con la suficiente cantidad de polvos del tamaño de partícula deseado. Para los experimentos a bajas temperaturas no se realizó ningún proceso de tamizado, por lo que se introdujeron cristales de colofonia al reactor sin hacerles ningún tipo de tratamiento.

### 3.2. Selección de Catalizadores

Para seleccionar los catalizadores se tomó en cuenta principalmente la disponibilidad de los compuestos en ecosistemas de bosques de coníferas con pinos resinosos, ya que gran parte de este trabajo está enfocada en demostrar que los CNTs se pueden formar a partir de materiales disponibles en lugares como los estudiados en la investigación de Lara et al. [11], dentro de la cual se sugiere la posibilidad de que el hierro pueda fungir como catalizador de las reacciones que dan origen a los CNTs, sin embargo, no se menciona ningún compuesto en específico dentro de dicha investigación. La posibilidad de que algún compuesto de hierro pueda funcionar como catalizador en la síntesis de CNTs, tiene sentido en el contexto de las reacciones de acoplamiento que se pueden dar en los metales de transición como el hierro [58], ya que gracias a sus capacidades para retener múltiples ligandos al mismo tiempo,



favorecen la proximidad de los mismos y, dependiendo de las condiciones ambientales de la reacción, pueden dar como resultado la unión de los ligandos, formando así compuestos más complejos.

Tomando en cuenta esta información, se optó por seleccionar reactivos con hierro que pudieran funcionar como catalizadores para favorecer las reacciones necesarias para la unión carbono-carbono de hibridación  $sp_2$ , esenciales para la formación de CNTs. El primer compuesto que se tomó en consideración fue el fosfato férrico dihidratado ( $FePO_4 \cdot (H_2O)_2$ ), su amplia disponibilidad en ecosistemas como los descritos por Lara et al. y sus capacidades para catalizar diversas reacciones de cross coupling, lo vuelven un candidato idóneo para los experimentos a realizar. El segundo candidato fue el cloruro férrico ( $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$ ), este, aunque no tan común en la naturaleza como el primero, ha demostrado ser efectivo en reacciones de acoplamiento, principalmente en reacciones Friedel–Crafts, cuya principal característica es la unión de ligandos a anillos aromáticos, lo cual ha demostrado ser útil en la formación de cadenas aromáticas capaces de formar nanotubos en métodos convencionales de síntesis de CNTs como el CVD [77].

### 3.3. Pirólisis de la Biomasa

Para la pirólisis de la biomasa se utilizaron dos métodos, uno a temperaturas relativamente bajas y presiones altas y otro a altas temperaturas pero sin ningún tipo de regulación en la presión. Ambos métodos se describen a detalle en esta sección.

#### 3.3.1. Pirólisis a Bajas Temperaturas (Bajas HTTs)

Para las pruebas a bajas HTTs se utilizó el equipo “Gasificador EMII-02”. El gasificador pertenece al laboratorio LANIES y se encuentra localizado en el laboratorio de Innovación y Evaluación en Bioenergía (LINEB) de la Unidad de Ecotecnologías del IIES (Instituto de Investigaciones en Ecosistemas y Sustentabilidad) de la UNAM Campus Morelia. Este equipo cuenta con múltiples medidores de presión y alcanza presiones de hasta 12 kg/cm<sup>2</sup> y llega a temperaturas de 400 °C, con una precisión de  $\pm 1$  kg/cm<sup>2</sup> y  $\pm 1$  °C respectivamente.

La metodología consistió, en un principio, en colocar 200 g de muestra dentro del



Figura 3.1: Gasificador EMII-02.

reactor, para posteriormente llevarla a 310 °C y a una presión 10 kg/cm<sup>2</sup> por 30 minutos. Sin embargo esta aproximación dio como resultado materiales parcialmente carbonizados, que al ser analizados en SEM no contenían estructuras que estuvieran fuera de lo ordinario en un biochar sintetizado bajo esas condiciones. Por lo anterior, se optó por incrementar el tiempo de residencia a 2 horas. En todas las repeticiones, una vez transcurrido el tiempo deseado de residencia, el equipo se descomprimía completamente y se dejaba enfriar hasta que fuese seguro retirar la muestra. Es importante mencionar que el tiempo se comenzaba a cronometrar una vez alcanzada la temperatura y presión deseada.

Además de experimentar con los tiempos de reacción, también se experimentó con las proporciones de los reactivos. Las primeras pruebas se hicieron con una proporción de reactivos que buscaba simular la biomasa de un pino con resinas terpénicas, estableciendo ensayos con muestras que contenían un porcentaje en peso de 80-70 % biomasa de carrizo, 10-20 % colofonia y 10 % catalizador, pero, al observar los productos de estas síntesis en SEM y descubrir que las estructuras no diferían significativamente de aquellas que se presentaban utilizando solo biomasa de carrizo, se optó por determinar empíricamente una proporción de reactivos que resultara más adecuada a la síntesis de biocarbones con micro y nanoestructuras de carbono de mayor complejidad con los reactivos disponibles.

Tras una serie de pruebas se concluyó que las proporciones más óptimas eran 50 %

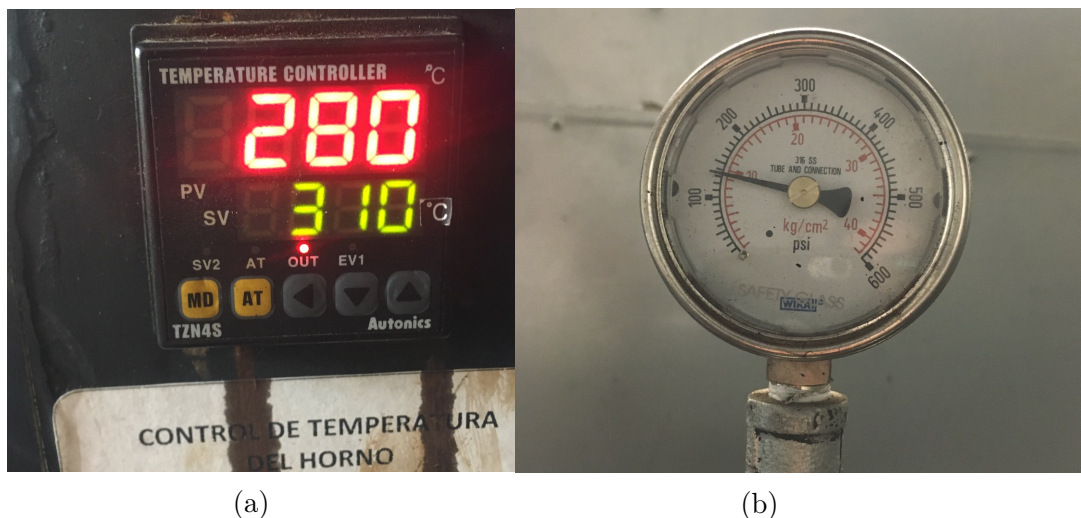


Figura 3.2: (a) Controlador digital de temperatura y (b) Manómetro del Gasificador EMII-02

biomasa, 40 % colofonia y 10 % catalizadores, ya que la estructura fibrosa y porosa del carrizo daba soporte estructural a los productos al mismo tiempo que retenía con efectividad la colofonia fundida que a su vez disolvía el catalizador, con todo eso se llevaban a cabo las reacciones deseadas con mayor efectividad ayudando a mantener un mayor grado de homogeneidad en las propiedades del biocarbón producto, al mismo tiempo que se obtenía un material robusto y que era más fácil de remover del portamuestras del equipo. En estas pruebas solo se utilizó el catalizador de  $(\text{FePO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2)$ .

### 3.3.2. Pirólisis a Altas Temperaturas (Altas HTTs)

Tras haber realizado las pruebas a bajas HTTs, se hicieron una serie de ensayos utilizando ambos catalizadores, estableciendo temperaturas máximas de tratamiento de 800 y 1000 °C en distintas pruebas, intentando emular las temperaturas maximas que se pueden presentar durante incendios forestales.

Las pruebas se realizaron en el laboratorio de Innovación y Evaluación en Bioenergía (LINEB) de la Unidad de Ecotecnologías de la UNAM, y se utilizó el equipo “Novatech MD-20”, una mufla de altas temperaturas diseñada principalmente para procesos pruebas gravimétricas, determinación de sólidos volátiles en suspensión y calcinación. El equipo llega a una temperatura pico de 1200 °C, tiene una sensibilidad de 1 °C y una estabilidad



Figura 3.3: Muffla Novatech MD-20

de  $\pm 2$  °C.

Los reactivos utilizados fueron biomasa de carrizo, colofonia y el catalizador que correspondiera (dependiendo de la prueba) en los mismos porcentajes en peso que se utilizaron en las pruebas a bajas HTTs, pero con el proceso de tamizado que se menciona en 3.1. Como recipientes para ingresar los reactivos a la muffla se utilizaron crisoles de porcelana parcialmente sellados con una tapa del mismo material, lo cual brindaba protección contra los gases medio ambientales y al mismo tiempo permitía la expulsión de presión excesiva y de algunos volátiles generados durante las reacciones. Se colocaron 2 g de muestra por crisol con un contenido de 1 g de biomasa, 0.8 g de colofonia y 0.2 g de catalizador. Para hacer mediciones precisas de los pesos cada uno de los reactivos, se utilizó la balanza analítica Citizen CX 265 que también pertenece a LINEB.

Las pruebas se numeraron de acuerdo a la temperatura y catalizador utilizados como se muestra en la siguiente tabla:

| Catalizador   | Temperatura (°C) |         |
|---|------------------|---------|
|   | 800 °C           | 1000 °C |
| $\text{FePO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ (Cat. 1) | 1                | 2       |
| $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Cat. 2)   | 3                | 4       |

Tabla 3.1: Numeración de las pruebas realizadas de acuerdo a las temperaturas y catalizadores utilizados.

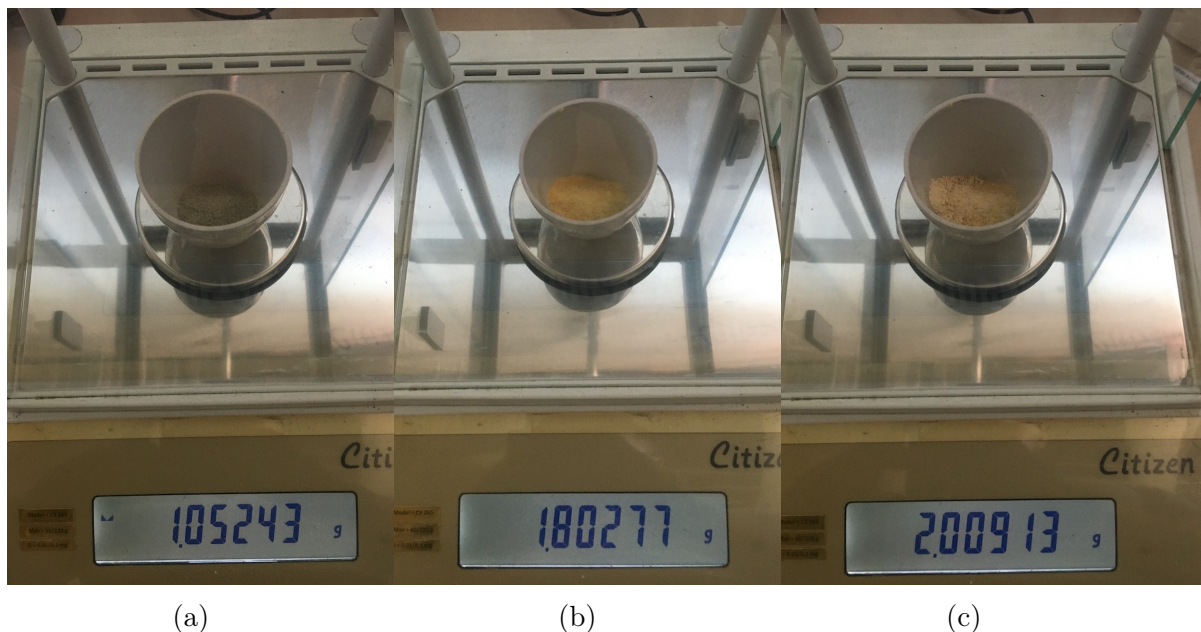


Figura 3.4: Proceso de pesado adicionando (a) biomasa de carrizo (b) colofonia y (c) el catalizador de hierro correspondiente.

El procedimiento que se siguió durante estas pruebas consistió en calentar el horno a una temperatura intermedia de 463 °C, una vez alcanzada esta temperatura se colocaban 3 crisoles dentro de la recámara de la mufla, todos con los mismos reactivos, para lograr un total de 3 repeticiones por prueba. Una vez colocados los crisoles se sellaba la recámara y se elevaba su temperatura hasta llegar a la HTT deseada, tras haberse alcanzado la temperatura, se dejaba que los materiales reaccionaran por 10 minutos.

Al terminar el tiempo de reacción, se suspendía el suministro de energía al horno y los crisoles eran retirados de la mufla para ser colocados en una recámara disipadora de calor con compuerta hermética. Tras haberse enfriado, los productos se colocaban en frascos de vidrio que fueron marcados con etiquetas que corresponden al número de prueba.

### 3.4. Caracterización de los Productos de la Pirólisis

Primero se caracterizaron los productos a bajas temperaturas por Microscopía Electrónica de Barrido. Una vez identificadas las estructuras precursoras de los materiales deseados se procedió a la síntesis de materiales a altas temperaturas.

Para la caracterización de los productos a altas temperaturas, se realizaron análisis por SEM, y tras dilucidar las estructuras existentes en los materiales, se realizó un análisis detallado con Espectroscopia Raman de cada una de las muestras junto con sus triplicados para identificar las bandas características de los materiales y esta información se complementó con Difracción de Rayos X, para caracterizar cualquier estructura cristalina presente, y por último se realizó Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier para encontrar los grupos funcionales presentes en la estructuras de los materiales.

Tras procesar y analizar los datos se optó por acomodar los resultados empezando por el Raman y terminando con el SEM, lo anterior con el propósito primero dilucidar a detalle las propiedades generales del material, para posteriormente concluir con las morfologías específicas de las micro y nanoestructuras que se formaron en los productos.

### 3.4.1. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman se hizo en las cuatro muestras de las pruebas a altas temperaturas utilizando el equipo “Thermo Scientific DXR Raman microscope” del IGUM (Instituto de Geofísica Unidad Morelia) de la UNAM Campus Morelia. Los parámetros en las mediciones fueron acorde a los recomendados por la literatura especializada en MWCNTs y materiales altamente grafitizados, estableciendo la frecuencia del láser de excitación a 532 nm [78] y a una energía de 2.3 eV. Se realizaron 4 mediciones por muestra y algunas mediciones adicionales para estudiar a fondo sitios de interés en la superficie del material.

### 3.4.2. Difracción de Rayos X (DRX)

Las cuatro muestras a altas HTTs fueron analizadas utilizando la técnica de Difracción de Rayos X con el equipo “Bruker D2 PHASER” del Instituto de Investigaciones en Materiales Unidad Morelia (IIM Unidad Morelia), UNAM Campus Morelia. Se utilizó un  $2\theta$  inicial de  $10^\circ$  y un  $2\theta$  final de  $90^\circ$ , se hizo una medición por cada muestra.

El porcentaje de cristalinidad se obtuvo mediante el método de sustracción de la fase amorfa desarrollado por Park, S., et al. [79], y para la identificación de las fases se utilizó la

base de datos Crystallography Open Database (COD) [80] en la cual se pueden consultar de forma gratuita las tarjetas utilizadas. Sin embargo, la base de datos anteriormente mencionada está limitada en cuanto a la cantidad de tarjetas cristalográficas disponibles, por lo cual algunas de las fases identificadas están referidas a reportes de la literatura, principalmente para las fases  $\text{Fe}_3\text{C}$  y  $\text{Fe}_4\text{C}$  presentes en las muestras 3 y 4 [81], y de grafito en sus distintas fases [82].

### 3.4.3. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier fueron recopilados mediante la técnica de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) empleando un espectrómetro “FTIR Nicolet iS10 de Thermo Scientific” equipado con un accesorio de muestreo ATR Thermo Scientific Smart iTR™ con un cristal de diamante del Instituto de Investigaciones en Materiales Unidad Morelia (IIM Unidad Morelia), UNAM Campus Morelia. Los datos fueron recopilados por una computadora adjunta que ejecuta el software OMNIC. Las muestras sólidas se adicionaron directamente al cristal para su análisis a temperatura ambiente sin aplicar presión. Se obtuvieron y co-adicionaron 32 espectros para cada muestra cubriendo un rango de  $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$  a una resolución espectral de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Se obtuvo un espectro de fondo recolectando 32 escaneos co-adicionados y posteriormente se efectuó la limpieza del cristal de diamante con acetona.

El procesamiento de los espectros obtenidos se hizo en Software “OriginPro 2023b”. A los espectros se les hizo un tratamiento de ajuste de línea basal utilizando el método ALS (Asymmetric Least Squares) que viene precargado en el programa. También se le realizó un suavizado utilizando método de Savitzky-Golay con 100 puntos de ventana, sin condiciones de frontera y utilizando un orden polinomial de 4. La identificación de los picos principales se hizo manualmente y la interpretación se hizo utilizando una Tabla de Espectro de Infrarrojos por Intervalo de Frecuencia de la página web de Sigma Aldrich.

#### 3.4.4. Microscopía electrónica de Barrido (SEM)

Los análisis en SEM se realizaron en un equipo “JEOL JSM IT300LV” del Laboratorio de Microscopía de la Escuela Nacional de Estudios Superiores (ENES) Unidad Morelia de la UNAM, en condiciones de alto vacío y utilizando el haz de electrones a 15 kV. En un principio ninguna de las muestras fue recubierta, tanto las de bajas como las de altas HTTs, para poder identificar la existencia de fases conductoras que pudiesen estar presentes en las muestras.



# Capítulo 4

## Resultados y discusión

### 4.1. Productos de la pirólisis

#### 4.1.1. Productos a bajas HTTs



Figura 4.1: Productos de la pirólisis a bajas HTTs

Los productos de la pirólisis a bajas temperaturas se caracterizaron principalmente por retener, en mayor medida, la estructura de la biomasa del carrizo. Sin embargo, al fondo del porta muestras del gasificador, se encontraba un material que al ser extraído de la

recámara a temperaturas de alrededor de 200°C, mostraba ser altamente viscoso y denso, pero que al enfriarse a temperatura ambiente, presentaba una gran dureza y un aspecto opaco.

Es razonable asumir que este material es el resultado de la acumulación de la resina, que al derretirse por las temperaturas bajo al fondo de la recámara, en conjunto con el catalizador y los trozos de carrizo que se encontraban en esa región durante la mayor parte del tiempo de reacción, y es probable que sean las porciones del material que contengan las estructuras más complejas y de mayor interés para este estudio.

#### 4.1.2. Productos a altas HTTs

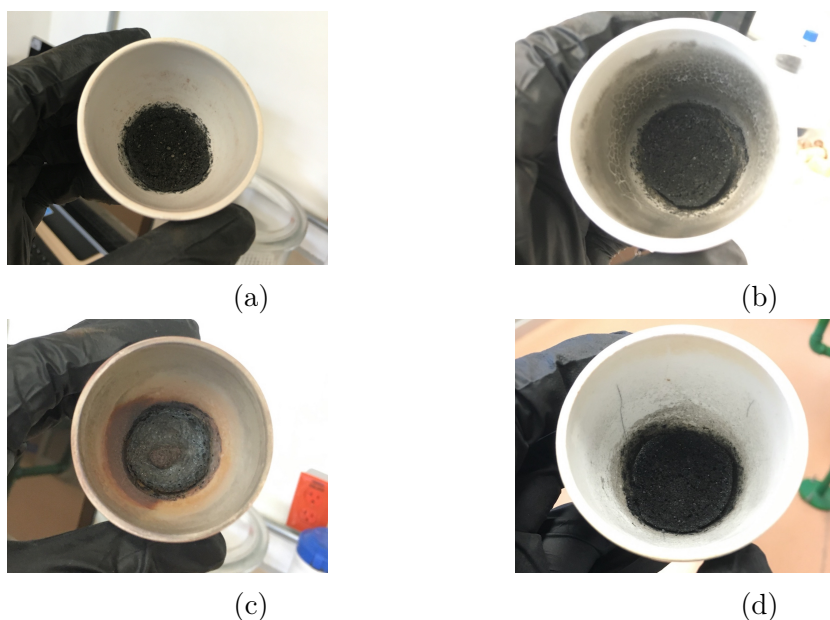


Figura 4.2: Productos de la pirólisis a altas HTTs a) Muestra 1 (800°C, Cat. 1), b) Muestra 2 (1000°C, Cat. 1), c) Muestra 3 (800°C, Cat. 2) y d) Muestra 4 (1000°C, Cat. 2).

Los materiales que resultaron de estas pruebas fueron una serie de pastillas de coloración negra, con regiones brillantes en la parte superior (especialmente en 3) y mayormente opacas en sus partes inferiores y laterales, las cuales estuvieron en contacto con los crisoles durante la síntesis. Los productos fueron prácticamente homogéneos entre los triplicados de cada ensayo, aunque las características de los materiales de cada prueba difirieron en múltiples factores.

Las muestras generadas a 800°C eran visible y físicamente más robustas que las que fueron generadas a 1000°C. La muestra 3 destacó por su dureza, ya que en ella se formó una costra suave al tacto y con aspecto lustroso, lo cual contrastaba con el resto con el resto de las muestras, ya que estas presentaban una estructura visiblemente porosa con aspecto opaco y con algunos gránulos brillantes.

Las pruebas a 800°C resultaron menos frágiles y de consistencia más sólida que las muestras a 1000°C, que eran fácilmente fracturadas y de consistencia más bien esponjosa. Lo anterior podría explicarse por la acción de la energía suministrada en los procesos de síntesis, ya que los materiales a 800°C debieron conservar más masa de los reactivos que los que fueron sintetizados a 1000°C, por lo que su estructura resultó efectivamente más densa y menos proclive al rompimiento.

Aunque, en las muestras a 1000°C es probable que el contenido de estructuras más complejas de carbono, como el grafeno, en su interior sea mayor debido al aumento energético, y puede que este mismo aumento haya generado una mayor cantidad de intersticios dentro del material, por lo cual se aprecia que estos son relativamente más blandos que los de 800°C, y puede que las estructuras altamente gráficas, con esos intersticios grandes entre ellas, sean lo que le esté dando esa textura esponjosa al material.

## 4.2. Caracterización

### 4.2.1. Espectroscopia Raman

Se aprecia dentro de todos los espectros Raman colectados la presencia de las bandas *D* y *G*, bandas características de los materiales altamente grafitizados [83][84][78][85]. En principio, la banda *G* (tangential mode;  $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ ) [86] da información de la cantidad relativa de carbón en configuración planar con hibridación  $sp^2$  presente en la muestra [78][87]. La banda *D* (disorder-induced;  $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ ) [86] por otro lado, da una idea de la cantidad de defectos que existen respecto a lo que sería la conformación perfecta del grafeno [78][87].

En el caso del grafeno, se atribuye el origen de la banda *D* principalmente a defectos

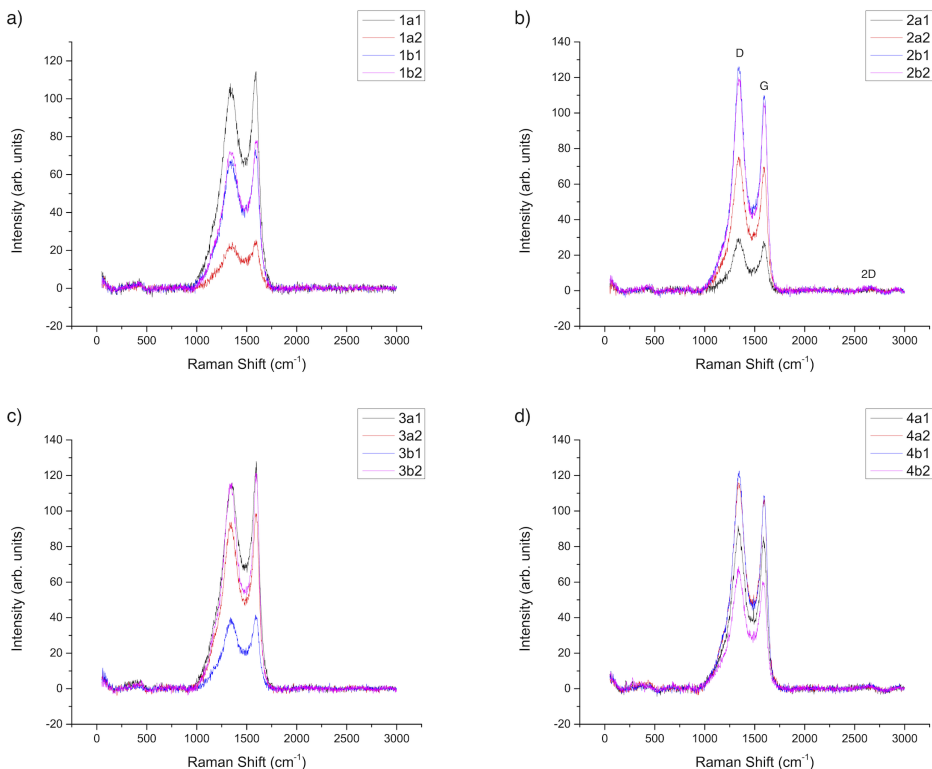


Figura 4.3: Espectros Raman de las muestras a altas HTTs. a) Muestra 1 (800°C, Cat. 1), b) Muestra 2 (1000°C, Cat. 1), c) Muestra 3 (800°C, Cat. 2) y d) Muestra 4 (1000°C, Cat. 2). Se indican las posiciones de las bandas D, G y 2D en b).

que pueden ocurrir en las orillas de su estructura [87][78], sin embargo, cuando se habla de materiales de mayor complejidad como lo son CNTs, MWCNTs, carbones minerales y biocarbones, la banda *D* da mucha más información respecto a la estructura del material que se está analizando.

La banda *D* es sensible a una diversidad de “defectos”, y refleja múltiples rasgos estructurales, como arreglos turboestráticos de grafeno, defectos presentes dentro y alrededor de esas capas de grafeno superpuestas, y muy particularmente aplicable a los CNTs, son su sensibilidad al doblamiento de capas de grafeno, a la cantidad de capas que contienen y su dominio cristalino (en el caso de los MWCNTs) y a las estructuras que se pueden presentar en los bordes de las aberturas que existen al final de los nanotubos [85][86][83][78][87].

Sin embargo, una banda que resulta tener aún mayor sensibilidad tanto a la cantidad de capas de grafeno, como a las tensiones y esfuerzos que se ejercen sobre las mismas, es la banda *2D* (también conocida como *G* prima, two-phonon scattering;  $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ ) [88][86][87].

La banda  $2D$ , es una banda resonante de la banda  $D$ , pero a diferencia de esta, la banda  $2D$  si se encuentra en espectros de grafeno perfecto, siendo que esta incrementa con la cristalinidad del carbón, mientras que la banda  $D$  aumenta con el contenido de carbón amorfo [87][89]. Ambas bandas se presentan en carbonos con hibridación  $sp^2$ .

En un trabajo realizado por Choi et al. [85], se demuestra esta ausencia de la banda  $2D$  en muestras de carbono amorfo, pero se encuentra la presencia de las bandas  $G$  y  $D$ . Las bandas  $G$  y  $D$  del carbón amorfo tienen picos poco definidos y presentan un valle entre el pico  $G$  y  $D$  muy alto comparado con los espectros de MWCNTs puros. En un trabajo realizado por Jawhari et al. [84], se presenta que el inflamiento de este valle en los carbonos amorfos se debe a la presencia de una banda adicional entre los  $1500-1550\text{ cm}^{-1}$  (la cual se presenta en el trabajo de Choi et al. como la banda  $D''$ ), asociada a carbonos con hibridación  $sp^3$ . Por lo anterior, es probable que entre más inflado se encuentre el valle entre las bandas  $G$  y  $D$ , mayor cantidad de carbón amorfo con hibridación  $sp^3$  se encontrara en la muestra [85].

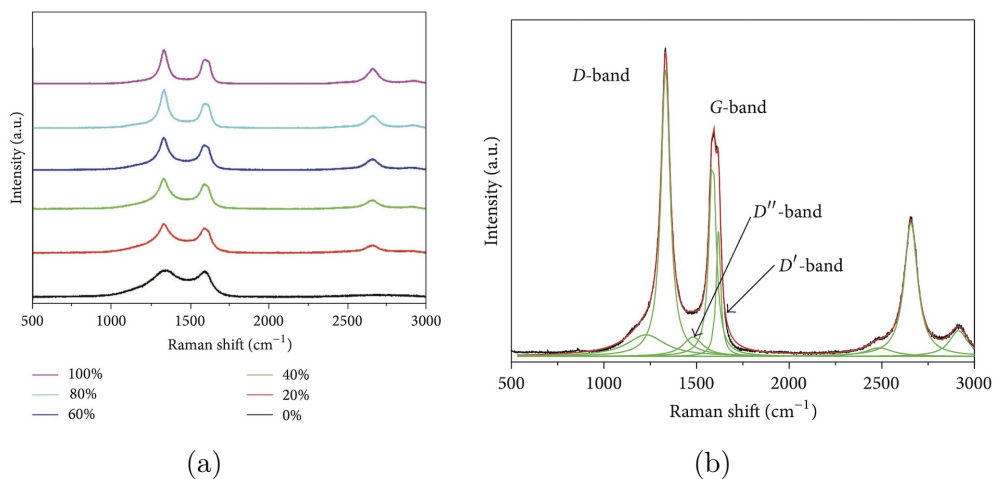


Figura 4.4: (a) Espectro Raman tomado con una longitud de onda de excitación de 633 nm de múltiples muestras con distintas concentraciones de MWCNTs y Carbón Amorfo, donde 100 % corresponde MWCNTs puros y 0 % corresponde a Carbón Amorfo puro. (b) Espectro Raman con la deconvolución de los picos característicos de los MWCNTs, en donde se indica la presencia de la banda  $D''$ , asociada al contenido de Carbón Amorfo. Fuente: Choi et al. (2013)

Otro efecto importante, es el desplazamiento de la banda  $G$  con respecto al valor esperado ( $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ ). En un estudio realizado por Ferrari & Robertson [83], se muestra

la dependencia de las bandas  $G$  y  $D$  en defectos como desórdenes en el ángulo de enlace, en la longitud de enlace y en la hibridación de los carbonos presentes en una estructura de grafeno. Específicamente se menciona que la posición de la banda  $G$  se verá afectada conforme incrementa la concentración de carbonos con hibridación  $sp^3$  en los arreglos de grafeno, llenándolo de defectos que corren la banda  $G$  a la derecha [83].

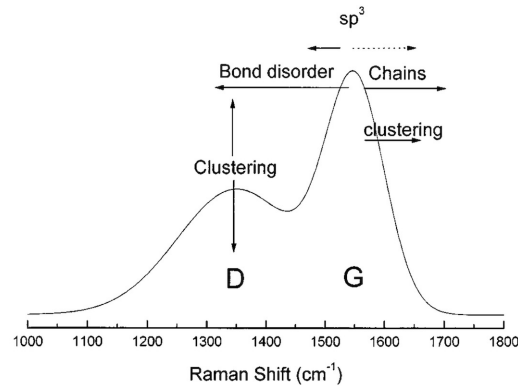


Figura 4.5: Diagrama esquemático en el que se presentan los efectos del contenido de carbonos  $sp^3$  en el grafeno, siendo que la línea punteada representa el cambio de posición que induce en la banda  $G$ . Fuente: Ferrari & Robertson (2000).

En los espectros 1 y 3, que corresponden a las pruebas a 800 °C, los picos  $G$  y  $D$  se encuentran poco definidos, acorde a lo estipulado por los trabajos de Choi y Jawhari [85][84], se concluye que estos materiales presentan una alta presencia de carbón amorfo con hibridación  $sp^3$  en su estructura. En cambio los espectros 2 y 4, de las pruebas a 1000 °C, presentan picos más definidos y con un inflamamiento menor en el valle entre los picos  $G$  y  $D$ , en comparación a las muestras 1 y 3, esto indica una mayor cantidad de estructuras gráficas con una menor cantidad de carbón amorfo con hibridaciones  $sp^3$  [85][84].

Un aspecto notorio es una señal débil pero visible de la banda  $2D$  en los espectros 2 y 4, la cual no es visible en las muestras 1 y 3. Se concluye que, aunque la señal sea débil, en las muestra 2 y 4 tenemos la presencia de arreglos cristalinos de grafeno que se encuentran en capas y/o están sufriendo alguna tensión en su estructura [87]. Adicionalmente, los hombros de la banda  $2D$  están más definidos en la muestra 2, lo cual podría traducirse a un mayor grado de cristalinidad en comparación a la muestra 3. Estos resultados dan evidencias que apuntan a la posibilidad de que se hayan podido formar CNTs en estos

materiales.

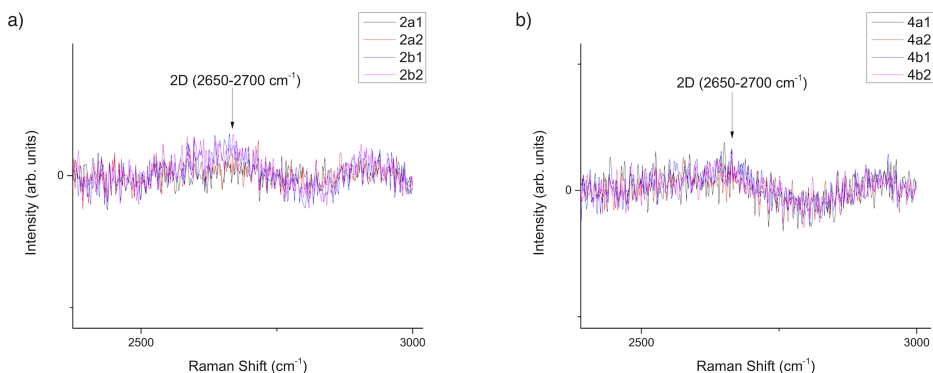


Figura 4.6: Segmentos del espectro Raman de la a) Muestra 2 y de la b) Muestra 4 en los que se aprecia su banda  $2D$  más a detalle.

Es visible en todos los espectros de las distintas muestras que existe un corrimiento de la banda  $G$ , lo cual se puede explicar con el trabajo de Ferrari[83], y se puede concluir que todas las muestras, adicionalmente al carbón amorfo con hibridación  $sp^3$ , presentan carbonos  $sp^3$  como defectos en sus estructuras gráficas [83].

Al comparar los espectros de las muestras 1 y 3 con los de las muestras 2 y 4, existe un incremento de la capa  $D$  con respecto a la  $G$ . Se podría teorizar que, al incrementar las temperaturas de tratamiento, se elimina o se transforma, lo que sería carbón amorfo con hibridación  $sp^3$ , en carbón gráfico, pero en el proceso se inducen una serie de defectos puntuales a los que la banda  $D$  es sensible, como arreglos turboestráticos de grafeno, defectos en sus terminaciones, entre otros.

#### 4.2.2. Difracción de Rayos X

En los 4 difractogramas obtenidos se identificó la presencia de fases amorfas y de fases cristalinas. Las muestras sintetizadas a  $1000^\circ\text{C}$  presentan el porcentaje más alto de cristalinidad en comparación a las muestras a  $800^\circ\text{C}$ , lo cual era esperado, ya que conforme se elevan las temperaturas máximas de tratamiento en materiales con alto contenido de carbono, la estructura de estos tenderá a la del grafito cristalino perfecto. De las 2 muestras a  $1000^\circ\text{C}$ , las muestras de la prueba 2 destacan por su porcentaje de cristalinidad, que resulta superior al de las muestras de la prueba 4, esto puede ser atribuido principal-

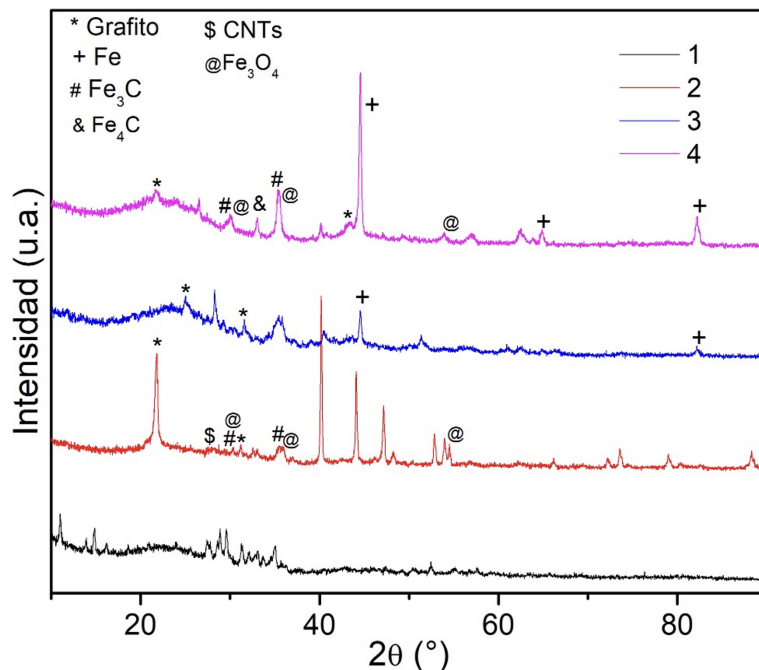


Figura 4.7: Difractogramas resultantes del DRX de las muestras 1, 2, 3 y 4 a altas HTTs.

mente a una mayor formación de grafito cristalino en 2, aunque otros materiales también contribuyen a esta mayor cristalinidad, como algunas de las especies de hierro formadas.

| Muestra | Cristalinidad (%) | Fases presentes  |
|---------|-------------------|--|
| 1       | 39.8              | $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , Grafito, $\text{Fe}_5\text{Si}_4\text{O}_{16}$                             |
| 2       | 60.5              | Grafito, $\text{Fe}_3\text{C}$ , $\text{Fe}_4\text{C}$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Nanotubos de carbono (CNTs) |
| 3       | 34.6              | Grafito, $\text{Fe}_3\text{C}$ , $\text{Fe}_4\text{C}$ , Fe, $\text{Fe}_3\text{O}_4$                           |
| 4       | 41.2              | Grafito, $\text{Fe}_3\text{C}$ , $\text{Fe}_4\text{C}$ , Fe, $\text{Fe}_3\text{O}_4$                           |

Tabla 4.1: Porcentaje de cristalinidad de las pruebas a altas HTTs y las fases identificadas.

De los reactivos y las condiciones utilizadas entre las pruebas 2 y 4, lo único que varía es el catalizador, por ello se puede inferir que el aumento en la cristalinidad de 2 se debe principalmente al uso del catalizador de  $\text{FePO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ . Este comportamiento en la cristalinidad también se cumple en las muestras 1 y 3, sin embargo la diferencia en la cristalinidad entre estos dos materiales no es tan grande en comparación a las de  $1000^\circ\text{C}$ , por lo que también se entiende que entre el intervalo de aumento de la temperatura máxima de tratamiento, de  $800^\circ$  a  $1000^\circ\text{C}$ , se confiere la energía necesaria para una generación óptima de estructuras altamente grafitizadas, y en el caso de 2, la síntesis de CNTs.



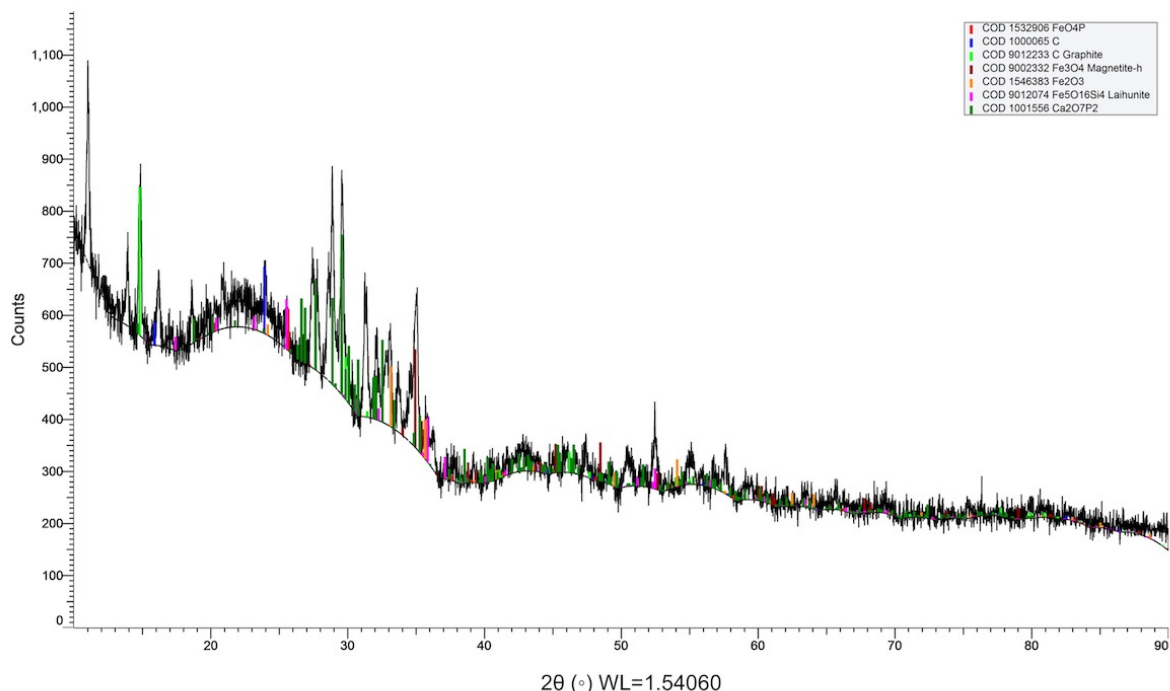


Figura 4.8: Difractograma de la muestra 1 con sus fases cristalinas identificadas y sin ajuste de línea basal.

Lo anterior se puede comprobar al verificar que los picos de 1 no tienen la misma definición e intensidad que los de 2, y que el pico de grafito es apenas visible en 1 en comparación a 2.

Es razonable proponer que el catalizador de  $\text{FePO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ , al interactuar con el resto de los reactivos, crea especies que están facilitando la formación de nanoestructuras de carbono cristalinas, haciendo uso de los suministros de carbono provenientes, tanto de los compuestos cíclicos de los terpenos, como de los compuestos ricos en carbono de la biomasa.

A pesar de que los materiales de la prueba 1 no contienen una gran cantidad de carbono cristalino, si contienen una serie de compuestos que pueden ser clave para entender cómo funcionan los mecanismos de síntesis de CNTs dentro de este modelo de estudio. En la Figura 4.7, se observa que el difractograma 1 tiene una serie de compuestos de fosfato y hierro, se presume que estos compuestos fueron formados por el catalizador, y puede que estos sean los precursores de las estructuras catalíticas finales de hierro, y de los

intermediarios, que dan origen a los CNTs de los materiales de la prueba 2.

En las muestras 3 y 4, aunque el catalizador de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  sea capaz de formar especies de cloro altamente reactivas, puede que estas no sean idóneas para la formación de CNTs en el ambiente de reacción generado, principalmente se podría pensar que hubo un envenenamiento de las estructuras catalíticas de hierro, y que en el caso del  $\text{FePO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ , esto no ocurrió, probablemente por la acción de los grupos fosfato en el ambiente de reacción.

### 4.2.3. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

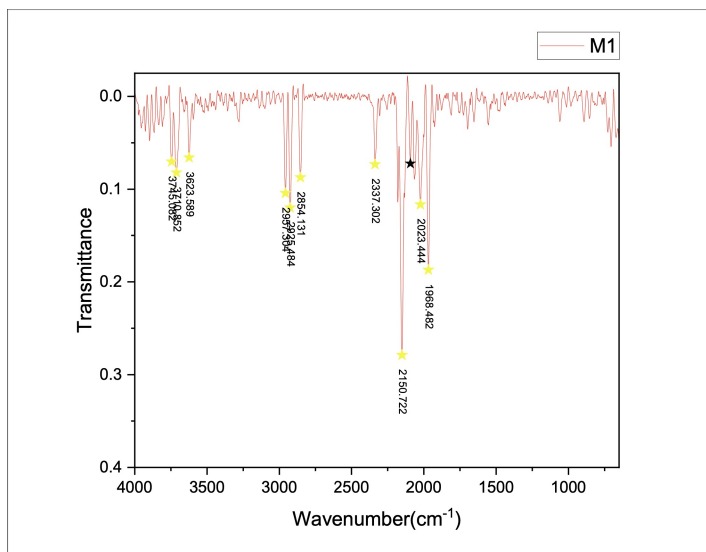


Figura 4.9: Espectro de las muestras de la prueba 1, M1.

En el espectro de las muestras de la prueba 1, podemos apreciar tres picos bien definidos y de intensidad mediana entre el intervalo de frecuencia de  $3600\text{-}3800 \text{ cm}^{-1}$ , estos picos están asociados a la tensión de O-Hs libres, lo cual puede indicar que la muestra fue contaminada con alcohol antes o durante su colocación en el porta muestras, entre los  $2840\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$  existen tres picos agudos de intensidad media asociados a la tensión C-H de carbonos  $\text{sp}^3$ . A  $2150 \text{ cm}^{-1}$ , se encuentra un pico que está bien definido y es el de mayor intensidad en todo el espectro, esta clase de picos están asociados a la tensión de grupos ceteno, de forma  $\text{C}=\text{C}=\text{O}$ . El pico identificado con una estrella negra se encuentra entre los intervalos  $2140\text{-}2100 \text{ cm}^{-1}$  y está asociado a tensión de enlaces triples CC monosustituidos,

puede que se hayan formado carbonos  $sp^1$  durante los procesos de pirólisis, pero de existir, deben ser poco prevalentes en la estructura de este material. El pico en  $1968\text{ cm}^{-1}$  está asociado a la tensión de grupos aleno ( $C=C=C$ ), y los picos débiles que se alcanzan a apreciar en el intervalo de  $2000\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$  están asociados a la flexión de enlaces C-H como sobretonos de compuestos aromáticos.

Estos datos indican la presencia de compuestos gráficos, pero también la prevalencia de carbonos  $sp^3$  en estas muestras.

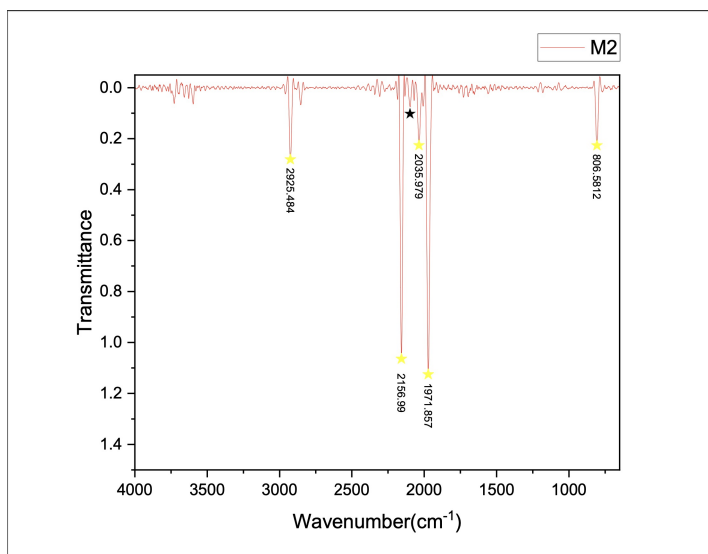


Figura 4.10: Espectro de las muestras de la prueba 2, M2.

En las muestras de la prueba 2, se identificó a  $2925\text{ cm}^{-1}$  un pico de intensidad media y bien definido, asociado a la prevalencia de carbono  $sp^3$ , a  $2156\text{ cm}^{-1}$  tenemos un pico agudo de intensidad fuerte que puede ser asociado a la tensión de un tiocianato ( $S-CN$ ) o de una azida ( $N=N=N$ ), ambos grupos son altamente electrofílicos, entre  $2140\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$  tenemos una señal débil y bien definida, los que indica la presencia de carbonos  $sp^1$ , a los  $1971\text{ cm}^{-1}$  esta presente un pico agudo, el de mayor intensidad del espectro, y se relaciona a una alta presencia de carbonos con hibridación  $sp^2$ , y al igual que M1, existe la presencia de sobretonos de compuestos aromáticos entre  $2000\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ . Por último, a  $806\text{ cm}^{-1}$ , en la región de huella dactilar, tenemos una banda de intensidad media que está asociada a la flexión  $C=C$  de carbonos  $sp^2$  trisustituidos.

Los espectros de las muestras de la prueba 3 y 4 son casi totalmente idénticos a los de

M2 incluyendo el pico en  $1970\text{ cm}^{-1}$ , pero, estos espectros no tienen presencia del pico a  $806\text{ cm}^{-1}$  ni de los sobretonos  $2000\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ , por lo cual, la prevalencia de estructuras gráficas en estas dos estructuras es mucho menor que en M1 y M2.

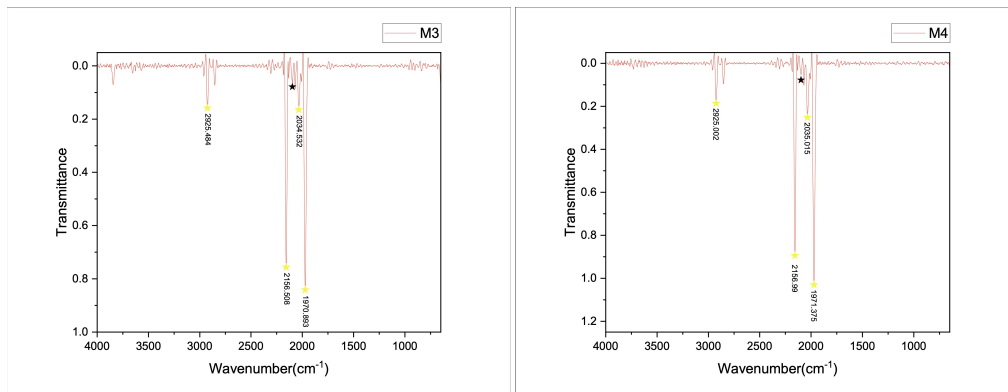


Figura 4.11: Espectro de las muestras de la prueba 3 Y 4, M3 y M4.

#### 4.2.4. Microscopía electrónica de Barrido

Las muestras de biochar a bajas temperaturas se llevaron en primera instancia a SEM. Durante los análisis, se detectaron estructuras de escala microscópica ( $50\ \mu\text{m}$ ) de forma esférica conformadas principalmente de carbono y hierro, en las cuales se puede identificar directamente sus propiedades conductoras, puesto que estas muestras no fueron recubiertas con ningún material previo a su análisis, al observar que no existió ningún tipo de estática o carga al momento de observarlas con el haz de electrones, se concluye las regiones conformadas por carbono son altamente gráficas, y en conjunto con el hierro, tienen el potencial de ser excelentes centros catalíticos. Estos materiales identificados eran microesferas de carbono. Como se describe en la sección de antecedentes, las microesferas de carbono son precursores de CNTs. Su descubrimiento en las muestras a bajas HTTs fue el primer indicio de la posibilidad de sintetizar los CNTs a partir de los reactivos seleccionados.

Tras la obtención de los resultados anteriores, se procedió a los ensayos a altas HTTs. Al caracterizar los productos de dichas síntesis en SEM, no se encontraron en las muestras sintetizadas a  $800\text{ °C}$  (M1 y M3) pruebas que indicaran la presencia de CNTs. Sin embargo, no se descartó la posibilidad de su existencia en estas dos muestras en un inicio,

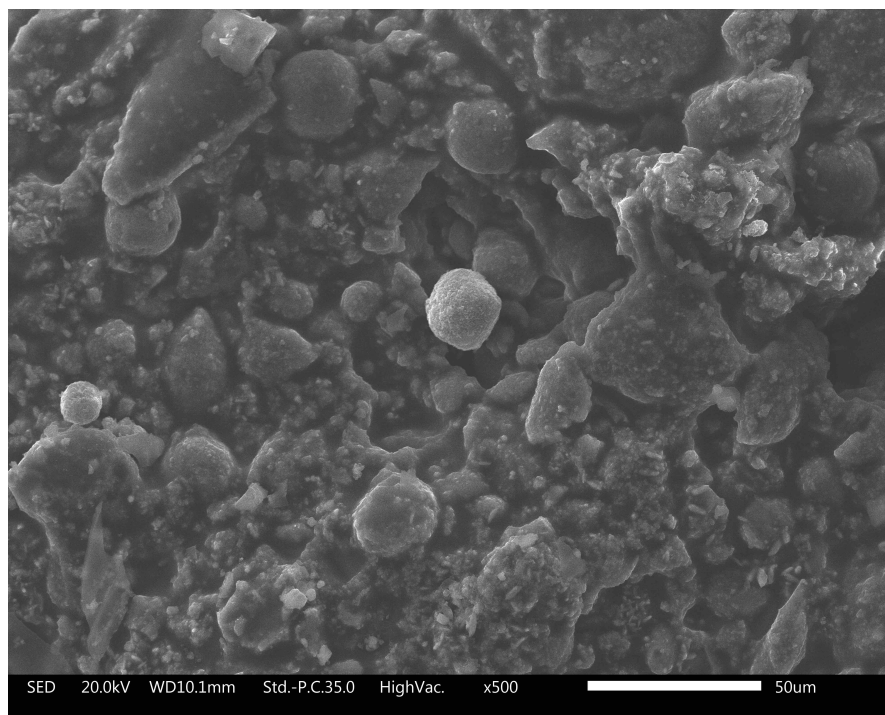


Figura 4.12: Microesferas de carbono identificadas en los materiales a bajas HTTs.

y se especuló que, de estar presentes, su contenido no era muy prevalente. Estas ideas fueron posteriormente descartadas gracias a la información obtenida por los estudios hechos con Raman y DRX, que demostraron que las condiciones en M2 eran las únicas con los elementos suficientes para dar origen a la síntesis de CNTs dentro de todas las muestras sintetizadas.

Se aprecia que tanto en las muestras M1 y M3 (Figura 4.12, (b) y (d)) quedaron vestigios de las fibras de carrizo, por lo que se entiende conclusivamente que las temperaturas, y/o los tiempos de tratamiento utilizados, no fueron suficientes para transformar la totalidad de la estructura del material original, sin embargo, esta característica no es necesariamente indeseable, ya que contribuye a la riqueza de morfologías dentro del material y puede que tenga ventajas para su aplicación como enmienda para suelos. Otro aspecto a resaltar es la aparición de microesferas de hierro muy visibles en M1 (Figura 4.12, (a)), se sospecha a partir de los resultados obtenidos de DRX que esta clase de estructuras son el soporte catalítico final que da origen a los CNTs presentes en M2, y se teoriza que funcionan como catalizadores heterogéneos.

En las pruebas a 1000 °C, no se encontró ninguna evidencia de la presencia de CNTs

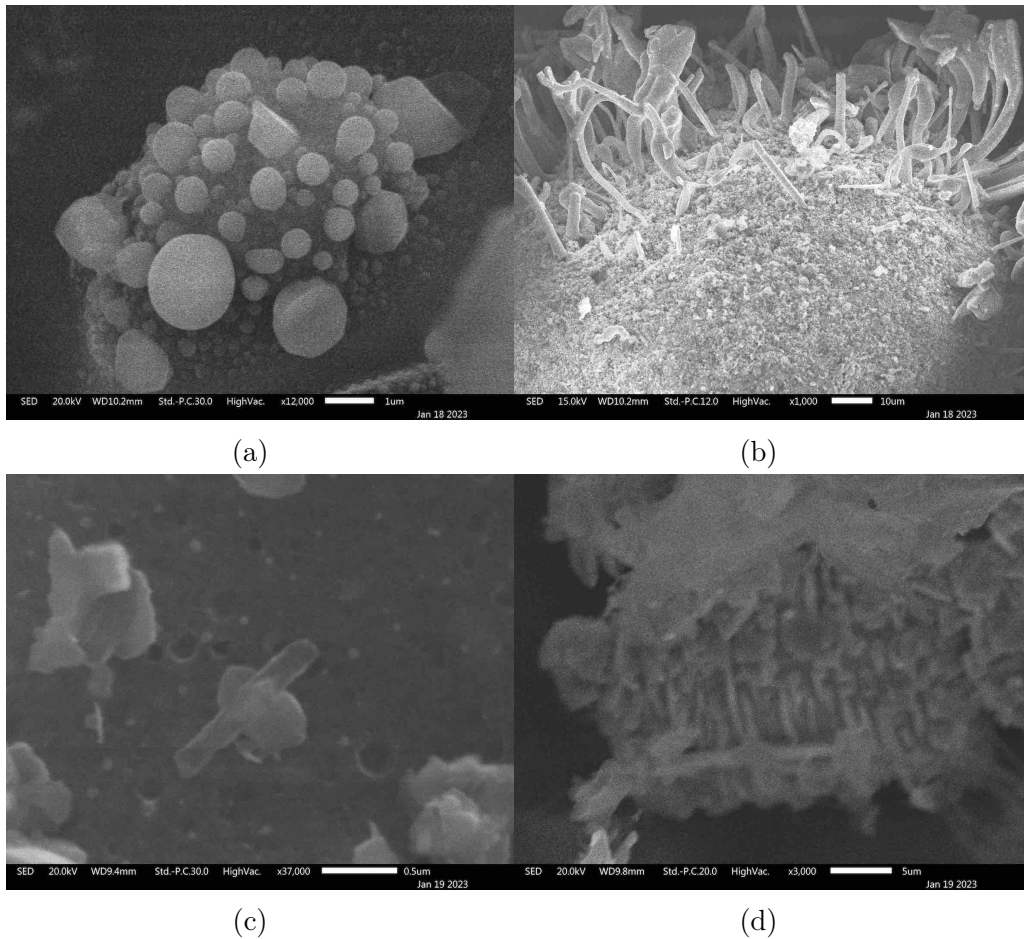


Figura 4.13: Estructuras identificadas en M1, (a) y (b), y M3, (c) y (d).

en las muestras sintetizadas con el segundo catalizador ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , M4), sin embargo se encontró una gran riqueza de morfologías esféricas tanto de carbono como de hierro, así como también algunos nanocables de hierro, esto nos da una idea muy visual de cómo la complejidad de las estructuras presentes en un material de esta clase pueden evolucionar al administrarles más energía en su procesos de síntesis. En la figura 4.14, se pueden apreciar estas estructuras de hierro claramente, ya que al incidir el haz de electrones del SEM en las regiones con estas estructuras de hierro, se generan una gran cantidad de electrones retrodispersados, ya que el nivel de organización y los núcleos pesados del hierro, no permiten que los electrones incidentes generen un cambio dentro de las estructuras con tanta facilidad, ya sea integrándolos en algún orbital o rompiendo algún enlace, por lo que muchos de ellos colisionan e inmediatamente regresan con una gran cantidad de su energía original al detector, permitiendo la generación de imágenes claras sin necesidad de

recubrimiento.

Vale la pena mencionar que a pesar de que tenemos la formación de microesferas de hierro, de forma similar a las presentes en M1, la falta de presencia de CNTs nos indica que estas estructuras pueden estar contaminadas con algún compuesto que inhibe su capacidad catalítica, lo cual va acorde a los resultados y la discusión en DRX.

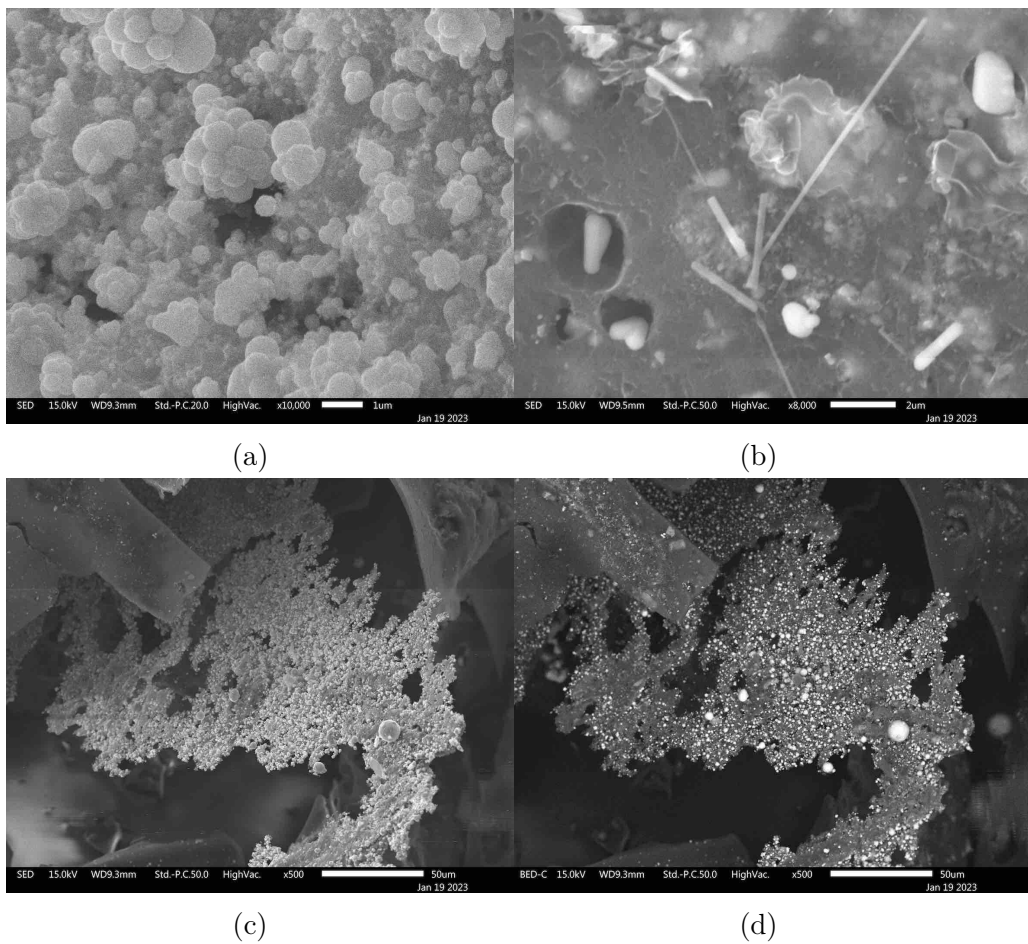


Figura 4.14: Estructuras identificadas en M4

En las muestras que se obtuvieron a 1000 °C y que contenían el primer catalizador ( $\text{FePO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ , M2), se dilucidaron complejos de estructuras ricas en hierro, en las cuales se podían apreciar, especialmente en sus bordes, estructuras filamentosas de carbono aglomeradas, se sabe que los CNTs tienden a formar esta clase de agregados debido a la acción de interacciones débiles, principalmente Van der Waals [90][91].

Conforme se aumentó la magnificación del equipo, era más apreciable la presencia de microesferas de hierro, las cuales se encontraban rodeadas de estructuras tubulares

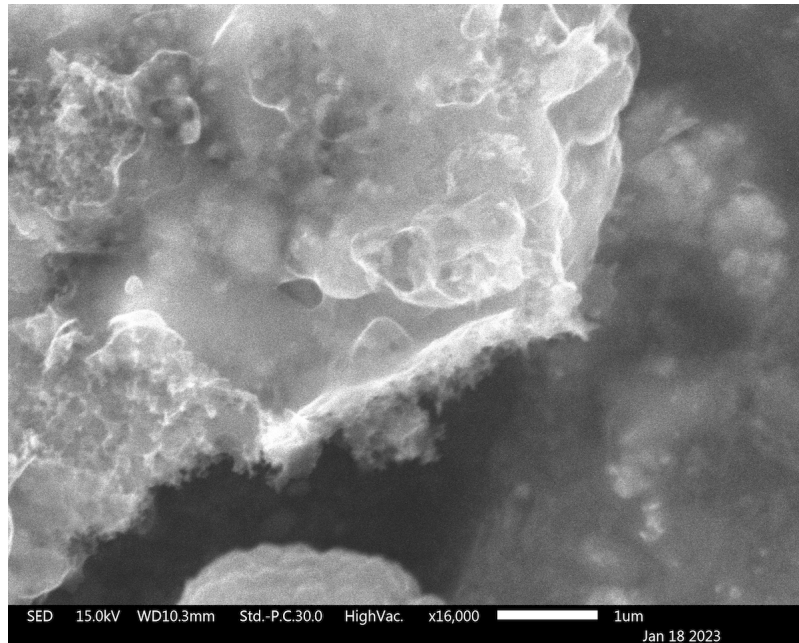


Figura 4.15: Región rica en hierro rodeada de filamentos aglomerados de carbono

conductoras de carbono, éstas eran los CNTs que se detectaron en los DRX. Aunque su prevalencia en el material era relativamente escasa, se puede apreciar que en las regiones donde se han podido formar, los CNTs cubren la mayor parte del área visible en las muestras (Figura 4.15).

Haciendo la mayor magnificación posible sin perder resolución, se determinaron los diámetros de múltiples tubos, y se obtuvieron medidas entre los 42 y 52 nm. Por la morfología y los diámetros que poseen estos nanotubos, deben ser CNTs de multicapa con una gran cantidad de defectos en sus paredes. Esta noción es apoyada por un trabajo realizado por Wu & Cheng [92], en el que se analizaron MWCNTs sintetizados a distintas HTTs, y en él se encontraron MWCNTs con diámetros de las mismas magnitudes, y se concluyó que esta clase de dimensiones se deben principalmente al número de capas y a los defectos que contenían las mismas, debido a las HTTs suministradas, ya que al incrementar la temperatura, las dimensiones de los diámetros decrecen debido al aumento en el orden de las estructuras gráficas.

Una gran cantidad de defectos en MWCNTs resultan indeseables para generar dispositivos electrónicos, sin embargo, para su uso en entes biológicos, estos atributos son deseables, ya que la funcionalización de estos materiales permite que puedan interactuar



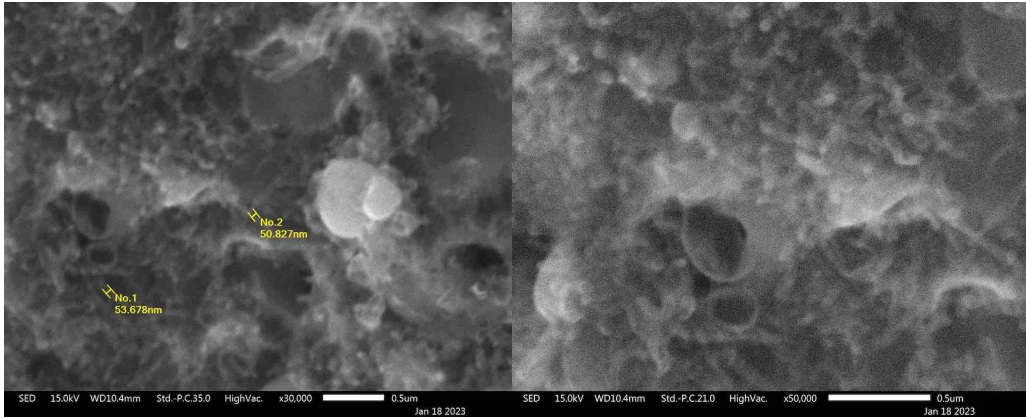


Figura 4.16: Microesferas de hierro cubiertas de CNTs en M2.

con los compuestos y la maquinaria celular de los organismos, ya que de otra manera estos materiales serían inertes y podrían agregarse y aglomerarse en los tejidos provocando fallos que podrían resultar letales [93].

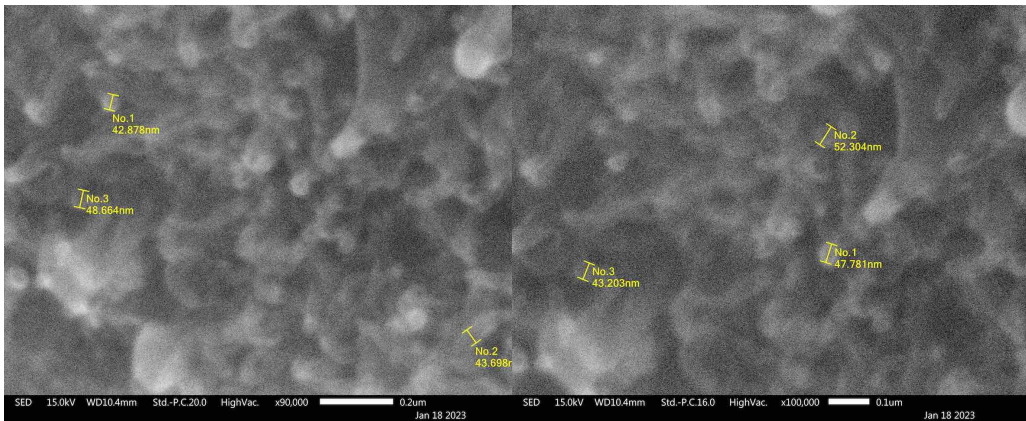


Figura 4.17: MWCNTs presentes en M2 con cuantificación de sus diámetros.

# Capítulo 5

## Conclusiones

Se demostró que es posible la síntesis de CNTs utilizando métodos que emulan las condiciones que están presentes durante los incendios forestales en bosques de pinos con alta producción de resinas terpénicas. De la misma forma, se identificó que los elementos principales que actúan en esta síntesis de nanomateriales, son las resinas terpénicas, los metales de transición, presentes en la biomasa y en el suelo, y las matrices ricas en carbono de la biomasa. Lo anterior trajo consigo la creación de una metodología, sencilla y fácilmente replicable, para la síntesis de estos materiales en condiciones de pirólisis controlada en laboratorio.

El hallazgo de las microesferas de carbono en las pruebas a bajas HTTs fue fundamental para determinar que, efectivamente, era factible la síntesis de CNTs. Adicionalmente, el hecho de que estos materiales también son conductores, y el que no requieren un coste energético tan grande como los productos de las síntesis a altas HTTs, permite que sus propiedades electrónicas puedan ser aprovechadas de forma más inmediata en suelos con deficiencias de sustancias conductoras, necesarias para que se lleven a cabo las reacciones redox de forma eficiente en los mismos.

Las microesferas de carbono también se suman a la riqueza de micro y nano morfologías encontradas en los materiales sintetizados, junto con los CNTs, las microesferas de hierro y los nanocables de hierro. Todas estas estructuras fueron caracterizadas directamente en SEM, esto se complementó con las técnicas de Raman, DRX y FTIR, lo que permitió un entendimiento detallado de las propiedades que poseían los materiales creados.

Con toda esta información, se acepta que las hipótesis formuladas en un inicio son correctas.

Está claro que los procesos de síntesis que dieron origen a los CNTs con este modelo experimental, solo han sido aplicados a la biomasa de *P. australis*, pero es importante destacar que esta especie fue utilizada, no para aprovechar sus propiedades químicas y estructurales, sino para darle un uso útil a esta especie invasora de altos rendimientos de biomasa. Por ello, es razonable proponer que los tratamientos utilizados puedan ser aplicados a una amplia variedad de biomásas de otras especies vegetales con los mismos resultados.

# Capítulo 6

## Perspectivas

La posibilidad de elaborar biochar con presencia de micro- y nanoestructuras de carbono, incluyendo CNTs, al imitar uno de los posibles mecanismos de síntesis de CNTs que se dan en la naturaleza es relevante por sus aplicaciones potenciales, en particular, para la agricultura y la restauración de suelos. Se ha mostrado que el biochar tiene efectos positivos en la agricultura porque facilita la absorción de nutrientes por las plantas [94].

Josheph et al. [95], concluyen que los efectos dependen tanto de la naturaleza del material con el que se elaboró el biocarbón como de las condiciones de pirólisis, esto coincide con los resultados obtenidos, porque en ellos se muestra la importancia de las temperaturas de tratamiento en la complejidad de las estructuras que se formaron en los materiales, y como la proporción y la selección de los mismos juega un papel fundamental en los productos finales.

Los biochars generados presentaron propiedades conductoras evidentes en sus micro y nanoestructuras caracterizadas por SEM (microesferas de carbono y hierro y CNTs), se predice una buena conductividad en el resto de la matriz que contiene estas estructuras, gracias a los resultados obtenidos por DRX y Raman, que demuestran que los materiales presentan grados significativos de cristalinidad y carbonos  $sp^2$ .

Con todo esto en mente, se predice que el estudio y la aplicación de estos materiales en suelos con deficiencias de hierro y sustancias conductoras ayudará, de la mano de otros métodos de manejo, a volver a estos útiles para la producción de alimentos. Para ello será imprescindible el análisis de las capacidades oxido-reductoras y de los pHs de estos

materiales, junto con ensayos experimentales de los impactos del uso de estos materiales en la germinación y desarrollo de especies vegetales de interés agrícola.

Es importante entender que toda sustancia puede ser contaminante y/o tóxica, primero, por estar en un ambiente en el cual no se puede aprovechar o utilizar correctamente, y segundo, porque la cantidad de esta sustancia es mayor a la que puede soportar el sistema sin perder el equilibrio de sus funciones habituales, es decir su homeostasis.

El uso de nanomateriales para productos de consumo y procesos industriales es cada vez más común, y esto ha propiciado que el entendimiento de los riesgos a la salud y al medio ambiente que estos materiales pueden traer consigo sea una necesidad [96], en particular porque se cuenta con poca información sobre el destino de diversos nanomateriales una vez que son liberados al ambiente [97].

En el caso particular de los CNTs, la investigación hasta el momento indica que los riesgos para el ambiente y los organismos vivos son relativamente bajos al estar funcionalizados y encontrarse en pequeñas dosis [93], sin embargo, estas conclusiones se ven limitadas por los métodos analíticos disponibles y la falta de organismos bioindicadores utilizados hasta el momento [98], por lo que se requieren más estudios en esta área para que la aplicación de esta clase de materiales se dé de forma segura y responsable con el medio ambiente.

Por último, el hecho de que se hayan encontrado CNTs en ambientes naturales junto con la posibilidad de sintetizarlos a partir de biomasa, terpenos y metales de transición como el hierro, así como también su poder para potenciar la germinación y el desarrollo vegetal, sugiere que, al menos en ciertos ecosistemas, la biota ha estado expuesta a nanoestructuras de carbono de forma natural, y puede que estos materiales hayan tenido una relación ancestral con diversas especies a través del tiempo, por lo que la generación de una línea de investigación que ahonde en estas relaciones podría ser fructífero tanto para el área de materiales como para múltiples áreas biológicas.

# Bibliografía

- [1] Marcel Mazoyer and Laurence Roudart. *A history of world agriculture: from the neolithic age to the current crisis*. NYU Press, 2006.
- [2] Hannah Ritchie Max Roser and Esteban Ortiz-Ospina. World population growth. *Our World in Data*, 2013. <https://ourworldindata.org/world-population-growth>.
- [3] Charles J Brand. A modern visit to liebig's laboratory. *Journal of chemical education*, 18(5):221, 1941.
- [4] The Nobel Price Foundation. Paul müller – biographical. *NobelPrize.org*, 2022. <https://www.nobelprize.org/prizes/medicine/1948/muller/biographical/>.
- [5] LJ Stadler and GF Sprague. Genetic effects of ultra-violet radiation in maize: I. unfiltered radiation. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 22(10):572, 1936.
- [6] Paul Berg and Maxine Singer. George beadle, an uncommon farmer: The emergence of genetics in the 20th century. *Journal of the History of Biology*, 38(2), 2005.
- [7] Ahmad Mukhtar. Balancing the global food security equation: T3/c3. *Trade and Food Security Insights*, 2020.
- [8] Roop Chand Bansal and Meenakshi Goyal. *Activated carbon adsorption*. CRC press, 2005.
- [9] Mariya Khodakovskaya, Enkeleda Dervishi, Meena Mahmood, Yang Xu, Zhongrui Li, Fumiya Watanabe, and Alexandru S Biris. Carbon nanotubes are able to penetrate

- plant seed coat and dramatically affect seed germination and plant growth. *ACS nano*, 3(10):3221–3227, 2009.
- [10] Anita Srivastava and DP Rao. Enhancement of seed germination and plant growth of wheat, maize, peanut and garlic using multiwalled carbon nanotubes. *European Chemical Bulletin*, 3(5):502–504, 2014.
- [11] Javier Lara-Romero, Jesús Campos-García, Nabanita Dasgupta-Schubert, Salomón Borjas-García, DK Tiwari, Francisco Paraguay-Delgado, Sergio Jiménez-Sandoval, Gabriel Alonso-Nuñez, Mariela Gómez-Romero, Roberto Lindig-Cisneros, et al. Biological effects of carbon nanotubes generated in forest wildfire ecosystems rich in resinous trees on native plants. *PeerJ*, 5:e3658, 2017.
- [12] Rose M Martin and Serena Moseman-Valtierra. Greenhouse gas fluxes vary between phragmites australis and native vegetation zones in coastal wetlands along a salinity gradient. *Wetlands*, 35:1021–1031, 2015.
- [13] Isaura Martín Martínez. *Depuración de aguas con plantas emergentes*. Number 16489/B. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentacion, 1989.
- [14] Kristin Saltonstall. Cryptic invasion by a non-native genotype of the common reed, phragmites australis, into north america. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99(4):2445–2449, 2002.
- [15] Thomas S Elias and Peter A Dykeman. *Edible wild plants: a North American field guide to over 200 natural foods*. Sterling Publishing Company, Inc., 2009.
- [16] University of Delaware. Changing climate may make 'super weed' even more powerful, Jun 2009.
- [17] María Elena Páramo Pérez, Roberto Lindig-Cisneros, and Patricia Moreno-Casasola. Potencial de invasión de phragmites australis en comunidades dominadas por especies nativas ante disturbios por fuego en condiciones controladas. *Hidrobiológica*, 28(2):201–207, 2018.

- [18] Stephen Joseph and Johannes Lehmann. *Biochar for environmental management: science and technology*. Number 631.422 B615bi. London, GB: Earthscan, 2009.
- [19] Biqing Liang, Johannes Lehmann, Dawit Solomon, James Kinyangi, Jonathan Grossman, BJOJFJJEG O’Neill, Jan O Skjemstad, J Thies, Flávio Jesus Luizão, J Petersen, et al. Black carbon increases cation exchange capacity in soils. *Soil science society of America journal*, 70(5):1719–1730, 2006.
- [20] WIM Sombroek, Maria De Lourdes Ruivo, Philip M Fearnside, Bruno Glaser, and Johannes Lehmann. Amazonian dark earths as carbon stores and sinks. *Amazonian dark earths: origin properties management*, pages 125–139, 2003.
- [21] Jan O Skjemstad, P Clarke, JA Taylor, JM Oades, and Stuart G McClure. The chemistry and nature of protected carbon in soil. *Soil Research*, 34(2):251–271, 1996.
- [22] Jeffrey A Baldock and Ronald J Smernik. Chemical composition and bioavailability of thermally altered pinus resinosa (red pine) wood. *Organic Geochemistry*, 33(9):1093–1109, 2002.
- [23] Haruo Shindo. Elementary composition, humus composition, and decomposition in soil of charred grassland plants. *Soil science and plant nutrition*, 37(4):651–657, 1991.
- [24] Chih-Hsin Cheng, Johannes Lehmann, Janice E Thies, and Sarah D Burton. Stability of black carbon in soils across a climatic gradient. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 113(G2), 2008.
- [25] Françoise Rouquerol, Jean Rouquerol, and Kenneth Sing. Chapter 6—assessment of surface area. *Adsorption by Powders and Porous Solids; Academic Press: London, UK*, pages 165–189, 1999.
- [26] Frederick R Troeh and Louis M Thompson. *Soils and soil fertility*, volume 489. Blackwell Oxford, 2005.
- [27] Janice E Thies and Matthias C Rillig. Characteristics of biochar: biological properties. In *Biochar for environmental management*, pages 117–138. Routledge, 2012.



- [28] L Brussaard, LA Bouwman, M Geurs, J Hassink, and KB Zwart. Biomass, composition and temporal dynamics of soil organisms of a silt loam soil under conventional and integrated management. *Netherlands Journal of Agricultural Science*, 38(3A):283–302, 1990.
- [29] Andreas Kappler, Marina Lisa Wuestner, Alexander Ruecker, Johannes Harter, Maximilian Halama, and Sebastian Behrens. Biochar as an electron shuttle between bacteria and Fe(III) minerals. *Environmental Science & Technology Letters*, 1(8):339–344, 2014.
- [30] Laura Klupfel, Marco Keiluweit, Markus Kleber, and Michael Sander. Redox properties of plant biomass-derived black carbon (biochar). *Environmental science technology*, 48(10):5601–5611, 2014.
- [31] Joe Wildman and Frank Derbyshire. Origins and functions of macroporosity in activated carbons from coal and wood precursors. *Fuel*, 70(5):655–661, 1991.
- [32] Katsuya Fukuyama, Yasutoshi Kasahara, Naoto Kasahara, Asao Oya, and Keiko Nishikawa. Small-angle x-ray scattering study of the pore structure of carbon fibers prepared from a polymer blend of phenolic resin and polystyrene. *Carbon (New York, NY)*, 39(2):287–290, 2001.
- [33] Marcela Lilian Martinez, Myriam Mariela Torres, Carlos Alberto Guzman, and DM Maestri. Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells. *Industrial crops and products*, 23(1):23–28, 2006.
- [34] A Zabaniotou, G Stavropoulos, and V Skoulou. Activated carbon from olive kernels in a two-stage process: Industrial improvement. *Bioresource technology*, 99(2):320–326, 2008.
- [35] Eero Sjöström. Wood chemistry. *Fundamental and applications*, 1993.
- [36] Rosalind E Franklin. Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 209(1097):196–218, 1951.

- [37] Rakesh Behari Mathur, Bhanu Pratap Singh, and Shailaja Pande. *Carbon nanomaterials: synthesis, structure, properties and applications*. Taylor & Francis, 2016.
- [38] R Qadeer, J Hanif, M Saleem, and M Afzal. Characterization of activated charcoal. *Journal-Chemical Society Of Pakistan*, 16:229–229, 1994.
- [39] Roop Chand Bansal, Jean-Baptiste Donnet, Fritz Stoeckli, and M Dekker. *Active carbon*, 1988. *Nueva York: Marcel Dekker*, 1998.
- [40] F Carmona and P Delhaes. Effect of density fluctuations on the physical properties of a disordered carbon. *Journal of Applied Physics*, 49(2):618–628, 1978.
- [41] FG Emmerich, JC De Sousa, IL Torriani, and CA Luengo. Applications of a granular model and percolation theory to the electrical resistivity of heat treated endocarp of babassu nut. *Carbon*, 25(3):417–424, 1987.
- [42] Michael Jerry Antal and Morten Grønli. The art, science, and technology of charcoal production. *Industrial & engineering chemistry research*, 42(8):1619–1640, 2003.
- [43] E Biagini and Leonardo Tognotti. Characterization of biomass chars: Reactivity and morphology of chars obtained in different conditions. *International Journal of Energy for a Clean Environment*, 6(4), 2005.
- [44] Aik Chong Lua, Ting Yang, and Jia Guo. Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 72(2):279–287, 2004.
- [45] AA Boateng. Characterization and thermal conversion of charcoal derived from fluidized-bed fast pyrolysis oil production of switchgrass. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(26):8857–8862, 2007.
- [46] Guanxing Chen, Qizhuang Yu, and Krister Sjöström. Reactivity of char from pyrolysis of birch wood. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 40:491–499, 1997.
- [47] LR Radovic and Ch Sudhakar. Carbon as a catalyst support: production, properties and applications. *Introduction to carbon technologies*, page 103, 1997.

- [48] Gabor Varhegyi, Michael J Antal Jr, Tamas Szekeley, Ferenc Till, and Emma Jakab. Simultaneous thermogravimetric-mass spectrometric studies of the thermal decomposition of biopolymers. 1. avicel cellulose in the presence and absence of catalysts. *Energy & fuels*, 2(3):267–272, 1988.
- [49] Eric M Suuberg, Ivan Milosavljevic, and Vahur Oja. Two-regime global kinetics of cellulose pyrolysis: the role of tar evaporation. In *Symposium (International) on Combustion*, volume 26, pages 1515–1521. Elsevier, 1996.
- [50] William S-L Mok and Michael J Antal Jr. Effects of pressure on biomass pyrolysis. ii. heats of reaction of cellulose pyrolysis. *Thermochimica Acta*, 68(2-3):165–186, 1983.
- [51] Hsiang-Cheng Kung and Ashok S Kalelkar. On the heat of reaction in wood pyrolysis. *Combustion and flame*, 20(1):91–103, 1973.
- [52] AF Roberts. A review of kinetics data for the pyrolysis of wood and related substances. *Combustion and flame*, 14(2):261–272, 1970.
- [53] Klemens Fiebach and Dieter Grimm. Resins, natural. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000.
- [54] Jean H Langenheim. *Plant resins: chemistry, evolution, ecology, and ethnobotany*. Number 620.1924 L275p. Oregon, US: Timber Press, 2003.
- [55] Stephen G Hillier and Richard Lathe. Terpenes, hormones and life: isoprene rule revisited. *Journal of Endocrinology*, 242(2):R9–R22, 2019.
- [56] David W Christianson. Structural and chemical biology of terpenoid cyclases. *Chemical reviews*, 117(17):11570–11648, 2017.
- [57] W DAVID LOOMIS and RODNEY CROTEAU. Biochemistry of terpenoids. In *Lipids: structure and function*, pages 363–418. Elsevier, 1980.
- [58] Peter Atkins and Tina Overton. *Shriver and Atkins' inorganic chemistry*. Oxford University Press, USA, 2010.

- [59] Jingui Jiang, Hao Chen, Zhao Wang, Luke Bao, Yiwei Qiang, Shiyu Guan, and Jianding Chen. Nitrogen-doped hierarchical porous carbon microsphere through koh activation for supercapacitors. *Journal of colloid and interface science*, 452:54–61, 2015.
- [60] Ho Kim, Maria E Fortunato, Hangxun Xu, Jin Ho Bang, and Kenneth S Suslick. Carbon microspheres as supercapacitors. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(42):20481–20486, 2011.
- [61] Xuetao Zhang, Qifang Lu, Hao Liu, Kang Li, and Mingzhi Wei. Nature-inspired design of nis/carbon microspheres for high-performance hybrid supercapacitors. *Applied Surface Science*, 528:146976, 2020.
- [62] ZC Kang and ZL Wang. On accretion of nanosize carbon spheres. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(13):5163–5165, 1996.
- [63] Qing Wang, Hong Li, Liquan Chen, and Xuejie Huang. Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores. *Carbon*, 39(14):2211–2214, 2001.
- [64] Vilas Ganpat Pol, Menachem Motiei, Aharon Gedanken, Jose Calderon-Moreno, and Masahiro Yoshimura. Carbon spherules: synthesis, properties and mechanistic elucidation. *Carbon*, 42(1):111–116, 2004.
- [65] Fengbo Li, Qingli Qian, Fang Yan, and Guoqing Yuan. Nitrogen-doped porous carbon microspherules as supports for preparing monodisperse nickel nanoparticles. *Carbon*, 44(1):128–132, 2006.
- [66] Xin-Ying Liu, Bi-Chun Huang, and Neil J Coville. The fe (co) 5 catalyzed pyrolysis of pentane: carbon nanotube and carbon nanoball formation. *Carbon*, 40(15):2791–2799, 2002.
- [67] Laszlo P Biró, GI Márk, ZE Horváth, K Kertész, Jozsef Gyulai, Janos B Nagy, and Ph Lambin. Carbon nanoarchitectures containing non-hexagonal rings:“necklaces of pearls”. *Carbon*, 42(12-13):2561–2566, 2004.

- [68] Ma Aili, Wang Xiaomin, Li Tianbao, Liu Xuguang, and Xu Bingshe. Characteristics of carbon microspheres and study on its adsorption isotherms. *Materials Science and Engineering: A*, 443(1-2):54–59, 2007.
- [69] Xiaomei Ma, Lihua Gan, Mingxian Liu, Pranav K Tripathi, Yunhui Zhao, Zijie Xu, Dazhang Zhu, and Longwu Chen. Mesoporous size controllable carbon microspheres and their electrochemical performances for supercapacitor electrodes. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(22):8407–8415, 2014.
- [70] SD Mhlanga, KC Mondal, N Naidoo, N Kunjuzwa, MJ Witcomb, and NJ Coville. Synthesis and study of carbon microspheres for use as catalyst support for cobalt. *South African Journal of Science*, 105(7):304–308, 2009.
- [71] Jihye Ryu, Young-Woong Suh, Dong Jin Suh, and Dong June Ahn. Hydrothermal preparation of carbon microspheres from mono-saccharides and phenolic compounds. *Carbon*, 48(7):1990–1998, 2010.
- [72] Abd El-Moez A Mohamed and Mohamed A Mohamed. Carbon nanotubes: Synthesis, characterization, and applications. In *Carbon Nanomaterials for Agri-Food and Environmental Applications*, pages 21–32. Elsevier, 2020.
- [73] Andrea Szabó, Caterina Perri, Anita Csató, Girolamo Giordano, Danilo Vuono, and János B Nagy. Synthesis methods of carbon nanotubes and related materials. *Materials*, 3(5):3092–3140, 2010.
- [74] Yazmín Escutia-Lara, Sabina Lara-Cabrera, and Roberto A Lindig-Cisneros. Efecto del fuego y dinámica de las hidrófitas emergentes en el humedal de la mintzita, michoacán, México fire and dynamics of the emergent hydrophytes of the mintzita wetlands, michoacán, México. 2009.
- [75] Ayuntamiento de Morelia. Programa de desarrollo urbano del centro de población morelia. 2004.
- [76] Arnulfo Marín Togo, María Consuelo Blanco García. Ficha informativa de los humedales de Ramsar, la mintzita.

- [77] Yoku Inoue, Kazuyuki Kakihata, Yusaku Hirono, Toshinori Horie, Akihiro Ishida, and Hidenori Mimura. One-step grown aligned bulk carbon nanotubes by chloride mediated chemical vapor deposition. *Applied physics letters*, 92(21):213113, 2008.
- [78] Joe Hodkiewicz. Rapid quality screening of carbon nanotubes with raman spectroscopy. *Thermal Fischer Scientific, Application Note*, 51947, 2010.
- [79] Sunkyu Park, John O Baker, Michael E Himmel, Philip A Parilla, and David K Johnson. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. *Biotechnology for biofuels*, 3:1–10, 2010.
- [80] Saulius Gražulis, Daniel Chateigner, Robert T Downs, AFT Yokochi, Miguel Quirós, Luca Lutterotti, Elena Manakova, Justas Butkus, Peter Moeck, and Armel Le Bail. Crystallography open database—an open-access collection of crystal structures. *Journal of applied crystallography*, 42(4):726–729, 2009.
- [81] Linrui Hou, Zhiyi Chen, Zhiwei Zhao, Xuan Sun, Jinyang Zhang, and Changzhou Yuan. Universal fecl<sub>3</sub>-activating strategy for green and scalable fabrication of sustainable biomass-derived hierarchical porous nitrogen-doped carbons for electrochemical supercapacitors. *ACS Applied Energy Materials*, 2(1):548–557, 2018.
- [82] Ahmed I Osman, Charlie Farrell, Ala’a H Al-Muhtaseb, John Harrison, and David W Rooney. The production and application of carbon nanomaterials from high alkali silicate herbaceous biomass. *Scientific reports*, 10(1):2563, 2020.
- [83] Andrea C Ferrari and John Robertson. Interpretation of raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical review B*, 61(20):14095, 2000.
- [84] T Jawhari, A Roid, and J Casado. Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials. *Carbon*, 33(11):1561–1565, 1995.
- [85] Young Chul Choi, Kyoung-In Min, and Mun Seok Jeong. Novel method of evaluating the purity of multiwall carbon nanotubes using raman spectroscopy. *Journal of Nanomaterials*, 2013:2–2, 2013.

- [86] Vladimir L Kuznetsov, Sofya N Bokova-Sirosh, Sergey I Moseenkov, Arcady V Ishchenko, Dmitry V Krasnikov, Mariya A Kazakova, Anatoly I Romanenko, Evgeniy N Tkachev, and Elena D Obraztsova. Raman spectra for characterization of defective cvd multi-walled carbon nanotubes. *physica status solidi (b)*, 251(12):2444–2450, 2014.
- [87] Yucheng Lan, Mobolaji Zondode, Hua Deng, Jia-An Yan, Marieme Ndaw, Abdellah Lisfi, Chundong Wang, and Yong-Le Pan. Basic concepts and recent advances of crystallographic orientation determination of graphene by raman spectroscopy. *Crystals*, 8(10):375, 2018.
- [88] Yi Liu, Yafang Shi, Wenguang Zhou, Wei Shi, Wei Dang, Xiaoli Li, and Baolai Liang. The split-up of g band and 2d band in temperature-dependent raman spectra of suspended graphene. *Optics & Laser Technology*, 139:106960, 2021.
- [89] Duhee Yoon, Young-Woo Son, and Hyeonsik Cheong. Strain-dependent splitting of the double-resonance raman scattering band in graphene. *Physical review letters*, 106(15):155502, 2011.
- [90] Rodney S Ruoff, J Tersoff, Donald C Lorents, Shekhar Subramoney, and Bryan Chan. Radial deformation of carbon nanotubes by van der waals forces. *Nature*, 364(6437):514–516, 1993.
- [91] XQ He, S Kitipornchai, and KM Liew. Buckling analysis of multi-walled carbon nanotubes: a continuum model accounting for van der waals interaction. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 53(2):303–326, 2005.
- [92] FY Wu and HM Cheng. Structure and thermal expansion of multi-walled carbon nanotubes before and after high temperature treatment. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38(24):4302, 2005.
- [93] Manfredi Allegri, Dimitrios K Perivoliotis, Massimiliano G Bianchi, Martina Chiu, Alessandra Pagliaro, Malamatenia A Koklioti, Aikaterini-Flora A Trompeta, Enrico Bergamaschi, Ovidio Bussolati, and Constantinos A Charitidis. Toxicity determinants

- of multi-walled carbon nanotubes: The relationship between functionalization and agglomeration. *Toxicology Reports*, 3:230–243, 2016.
- [94] Rubén Forján, Alfonso Rodríguez-Vila, Beatriz Cerqueira, Emma F Covelo, Purificación Marcet, and Verónica Asensio. Comparative effect of compost and technosol enhanced with biochar on the fertility of a degraded soil. *Environmental monitoring and assessment*, 190:1–12, 2018.
- [95] Stephen Joseph, Annette L Cowie, Lukas Van Zwieten, Nanthi Bolan, Alice Budai, Wolfram Buss, Maria Luz Cayuela, Ellen R Graber, James A Ippolito, Yakov Kuzyakov, et al. How biochar works, and when it doesn't: A review of mechanisms controlling soil and plant responses to biochar. *Gcb Bioenergy*, 13(11):1731–1764, 2021.
- [96] Muhammad Sajid. Nanomaterials: types, properties, recent advances, and toxicity concerns. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 25:100319, 2022.
- [97] Graeme E Batley, Jason K Kirby, and Michael J McLaughlin. Fate and risks of nanomaterials in aquatic and terrestrial environments. *Accounts of chemical research*, 46(3):854–862, 2013.
- [98] Elijah J Petersen, Liwen Zhang, Nikolai T Mattison, Denis M O'Carroll, Andrew J Whelton, Nasir Uddin, Tinh Nguyen, Qingguo Huang, Theodore B Henry, R David Holbrook, et al. Potential release pathways, environmental fate, and ecological risks of carbon nanotubes. *Environmental science & technology*, 45(23):9837–9856, 2011.