

00362



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

8
zey

FACULTAD DE CIENCIAS
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE CARBURO
DE SILICIO A PARTIR DE CASCARILLA DE ARROZ

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE
MAESTRO EN CIENCIAS (FISICA)

P R E S E N T A :
VENTURA RODRIGUEZ LUGO



DIRECTOR DE TESIS: DR. VICTOR MANUEL CASTAÑO MENESES.
CO-DIRECTOR DE LA TESIS: DR. JOSE MANUEL SANIGER BLESA.

1995

FALLA DE ORIGEN



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 está 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.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE CARBURO DE SILICIO
A PARTIR DE CASCARILLA DE ARROZ

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE
MAESTRO EN CIENCIAS (FISICA)
PRESENTA

VENTURA RODRIGUEZ LUGO

DIRECTOR DE TESIS: Dr. VICTOR MANUEL CASTAÑO MENESES.

CO-DIRECTOR DE LA TESIS: DR. JOSE MANUEL SANIGER BLESA.

Dedico este trabajo muy en especial a dos personas a quienes les debo ser como soy, y a quienes considero fundamentales en mi desarrollo y formación, por todo el amor, respeto y admiración que siento por ellos por siempre:

A MIS PADRES

ALICIA LUGO DE RODRIGUEZ
VENTURA RODRIGUEZ REYNAGA

Por todo su cariño, amor y comprensión que me han brindado.
Por sus Enseñanzas.
Por todos su sacrificios durante toda una vida de trabajo
Por su apoyo durante toda la vida.
Por ser como son, lo cual los hace únicos y muy especiales.

Ventura Rodríguez Lugo

A MIS HERMANOS:

Victor, David, Ricardo, Concepción,
Alicia y Francisco.

A MIS SOBRINOS:

Lupita y Toñito.

A MIS CUÑADOS:

Carlos y Juan.
Azucena, Esmeralda y Cristian.

A GLORIA OLVERA

Por tú apoyo, por el amor que me has brindado y principalmente por ser como eres.

A MIS AMIGOS:

Por la gran amistad que me han brindado durante todo este tiempo, de manera desinteresada.

AGRADECIMIENTOS

Como consecuencia del carácter multidisciplinario del presente trabajo, tuve la necesidad de interaccionar con un gran número de personas que siempre estuvieron dispuestas a ayudarme de manera desinteresada, por tal razón en estas páginas deseo expresarles mi agradecimiento como un reconocimiento a la excelente labor que desempeñan, ya que en la mayoría de los casos fué de gran importancia su colaboración.

Primeramente deseo agradecer de manera muy especial al Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses, por la dirección de la presente tesis, así como por el apoyo ilimitado que me ha brindado en diversas actividades académicas en las que me he visto involucrado, permitiendo adquirir gran cantidad de conocimientos relacionados con el área de investigación en la que trabajamos, así como la interacción con investigadores especializados en este campo, pero mas que nada por su confianza comprensión, tiempo y gran amistad que me ha brindado desde que lo conozco.

Al Dr. José Saniger Blesa co-director de este trabajo, por haberme permitido llevar a cabo parte del desarrollo experimental en el laboratorio a su cargo, así como por sus valiosas sugerencias y por la ayuda que me brindó siempre que me surgieron dudas, mostrando su gran capacidad como científico y maestro, además por su paciencia, tiempo y por la gran amistad que me ha brindado.

Al Dr. Octavio Peñalosa, director del Instituto de Física de la UNAM, por haberme brindado la oportunidad de ser estudiante asociado de este instituto.

A los sinodales, Dr. David Ríos Jara, Dr. Gustavo A. Vázquez Polo, Dra. María Elena Villafuerte Castrejón, Dr. Miguel José Yacamán, M en C Raúl W. Gómez González, por su paciencia en la lectura de este trabajo, así como por sus valiosos comentarios.

A la M en C Jaqueline Cañetas por el manejo y la ayuda que me proporcionó en la obtención de los resultados en el microscopio electrónico de barrido.

Al Sr. Edilberto Hernández por su apoyo técnico en el uso del difractor, para la obtención de resultados de difracción de rayos X.

A la Dra. María Antonieta Mondragón, por su ayuda en la obtención de resultados en espectroscopía Infrarroja.

Al Sr. Pedro Mexia, por su ayuda técnica en el laboratorio de fotografía.

A las Ing. Quím. Lidia Ortiz y Margarita Ortiz por su apoyo ilimitado, así como su ayuda técnica en la obtención del material fotográfico correspondiente a microscopía electrónica de barrido.

Al M. en C. Luis Miguel Apátiga, por su apoyo en el diseño del horno empleado en la primera etapa de la pirólisis de la cascarilla.

Al Sr. Edgar Méndez, por su apoyo en la construcción del horno, así como por su ayuda en diversos aspectos técnicos.

Al Dr. Fernando Alba, por haberme proporcionado el material empleado en la construcción del horno.

Al Sr. Juan Caire por su apoyo técnico en la construcción de diversos dispositivos experimentales.

Al Sr. Rafael Puentes Márquez por su valioso apoyo en fotocopiado del material del presente trabajo.

Al Sr. Alfredo Sánchez por su apoyo en todo lo relacionado al trabajo de fotografía.

A la Sra. Martha Romero, por su ayuda en el aspecto secretarial en este y otros trabajos.

Al M. en C. Alberto Alvarez, por haberme proporcionado la materia prima utilizada en este trabajo (la cascarilla de arroz), así como su apoyo en el análisis en la composición elemental de la cascarilla.

Al Quím. José Ocotlán y a la Fis. María Esther Mata por su apoyo técnico en los dispositivos que utilicé en el centro de Instrumentos, tales como el horno, usado para la síntesis del SiC, y el ATG.

Al Sr. Pablo Carrasco por su apoyo en la búsqueda bibliográfica en este y otros trabajos.

A todos los estudiantes quienes con quienes he trabajado en el desarrollo de sus proyectos de tesis.

Al Fis. Salvador Viquez por su valiosas sugerencias en el presente trabajo, así como por su apoyo en la mayoría de colaboraciones que hemos realizado, pero sobre todo por la gran amistad que me ha brindado.

A todos mis amigos y compañeros por su apoyo durante este y otros trabajos: Javier Padilla, Gilberto Mondragón, Rodolfo Estrada, Demetrio Mendoza, Ana Leonor Rivera, Daniel Peña, José Guadalupe Bafuelos, Luis Flores, Eric Rivera, Irene Árita, Lauro Bucio, Jorge Ascencio.

Al Departamento de Física Aplicada y Tecnología Avanzada del IFUNAM, por haberme brindado la oportunidad de desarrollar este trabajo y por todo su apoyo.

Al CONACYT por el apoyo económico que brindo como becario durante el tiempo en el que realicé la maestría.

Finalmente quiero agradecer a mi querida Universidad la UNAM por haberme permitido terminar otra etapas mas de mi vida académica, y muy en especial a la Facultad de Ciencias.

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE CARBURO DE SILICIO
A PARTIR DE CASCARILLA DE ARROZ

CONTENIDO

| | |
|--|----|
| INTRODUCCION. | 1 |
| CAPITULO I: CARACTERISTICAS Y PROPIEDADES DE LA CASCARILLA DE ARROZ. | |
| I.1 La cascarilla de arroz. | 5 |
| I.2 Propiedades y Caracteristicas de la cascarilla de arroz. | 6 |
| I.3 Composición Química de la cascarilla de arroz. | 13 |
| I.4 Usos y aplicaciones de la cascarilla de arroz | 15 |
| I.5 Características y utilización de las cenizas de la cascarilla de arroz. | 17 |
| CAPITULO II: LA IMPORTANCIA DE LAS CERAMICAS Y LOS MATERIALES COMPUESTOS (COMPOSITES) | |
| II.1 Ventajas y desventajas del uso de materiales compuestos cerámica-cerámica. | 20 |
| II.2 Las cerámicas y sus carterísticas. | 21 |
| II.3 Reforzamiento con fibras. | 25 |
| II.4 Fibras de Carburo de Silicio. | 26 |
| II.5 El carburo de Silicio | 28 |
| a).- Procesos de obtención del carburo de silicio. | 29 |
| b).- Obtención del β -SiC a partir de la cascarilla de arroz. | 30 |
| CAPITULO III: OBTENCION DEL CARBURO DE SILICIO | |
| III.1 Características de la cascarilla utilizada. | 32 |
| III.2 Síntesis del carburo de silicio a partir de la cascarilla de arroz. | 34 |

| | |
|--|----|
| III.3 Resultados. | 38 |
| III.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). | 42 |
| a) Preparación de muestras. | 42 |
| b).- Caracterización por SEM. | 42 |
| c).- Discusión de los resultados. | 56 |
| III.3.2 Análisis por Difracción de Rayos X (DRX). | 57 |
| a) Preparación de muestras. | 57 |
| b).- Caracterización por DRX. | 58 |
| c).- Discusión de los resultados. | 69 |
| III.3.3 Espectroscopía Infrarroja (FTIR) | 70 |
| a) Preparación de muestras. | 70 |
| b).- Caracterización por FTIR. | 71 |
| c).- Discusión de los resultados. | 81 |
| III.4 Condiciones para la formación de SiC. | 82 |
| III.5 Análisis de la cinética de formación de SiC en el sistema estudiado | 84 |
| CAPITULO V CONCLUSIONES | 87 |
| APENDICE I | 91 |
| APENDICE II | 95 |
| Referencias. | 96 |

INTRODUCCION

A través de la comprensión de las relaciones estructura-propiedades de los materiales, es posible sentar las bases para el desarrollo de nuevos materiales, ya que el conocimiento de sus características, como por ejemplo el arreglo o disposición de sus átomos constituyentes (estructura espacial), proporciona información relevante para aplicaciones potenciales. Un ejemplo específico es el caso de los metales, en los que un ordenamiento da al material gran ductibilidad, mientras que otro le puede proveer gran resistencia. Este conocimiento permite modificar la microestructura, generando de esta manera nuevos materiales, como lo son la gran variedad de polímeros, las aleaciones metálicas y gran cantidad de cerámicas, creando materiales con características específicas y obteniendo un máximo aprovechamiento en cuanto a costos, energía y tiempo.

Actualmente, uno de los conceptos que permite obtener materiales con mejores propiedades y características, que no se pueden obtener a partir de los materiales tradicionales, como son los polímeros, los metales y las cerámicas, es el de los materiales compuestos (composites), que han permitido, en gran medida, el mejoramiento de las propiedades mecánicas de los materiales de ingeniería.

Específicamente, los materiales compuestos cerámica-cerámica específicamente, resultan muy interesantes, ya que presentan características tales como una alta resistencia a la temperatura, lo que permite darles gran cantidad de

aplicaciones al mejorar también sus propiedades mecánicas.

Por las razones anteriormente expuestas, estos materiales constituyen una de las principales áreas de investigación en la actualidad, lo que hace posible escoger combinaciones que se producen de manera selectiva, obteniéndose un conjunto de propiedades óptimas que no se pueden alcanzar con los materiales por separado. Por lo regular, las propiedades que se obtienen no son necesariamente un promedio de sus constituyentes, sino procesos sinérgicos de enorme interés, entendiendo por sinérgico, ese efecto de reforzamiento mecánico que no puede explicarse como la simple superposición de las propiedades mecánicas de la matriz y de la fibra por sí misma.

Sin embargo, algunos de los procesos de obtención de las fibras resultan bastante costosos. Tal es el caso del β -SiC, que es una fibra cerámica utilizada en el reforzamiento de materiales, y cuyos procesos de obtención [como la deposición química en fase de vapor (CVD) y la de vapor-líquido sólido (VLS)], se caracterizan por un alto costo, como consecuencia de la naturaleza y pureza de los materiales utilizados en su obtención, así como de los sistemas de procesamiento utilizados.

Por lo anterior, el objetivo de este trabajo es el de presentar una alternativa que permita obtener esta cerámica a un bajo costo y que, por otra parte, ayude a disminuir cierto problema de contaminación al medio ambiente, que explicaremos más adelante. El material usado en la síntesis del β -SiC que se

describe en estas páginas es la cascarilla de arroz.

El presente trabajo tiene como propósito fundamental sintetizar carburo de silicio a partir de cascarilla de arroz y sentar las bases para usar, en un trabajo posterior, el producto obtenido para mejorar las propiedades físicas de cerámicas.

La cascarilla de arroz es un subproducto agroindustrial que en México no se ha utilizado de manera adecuada, por lo que resulta ser un desperdicio, debido a las características que presenta, tales como su naturaleza abrasiva, bajas propiedades nutritivas, resistencia a la degradación, alto contenido de cenizas y grandes volúmenes de producción.

El arroz representa la tercera parte de la producción de cereales en México y el 20% del total de la cosecha corresponde a la cascarilla, convirtiéndose ésta en uno de los principales contaminantes agrícolas de los ríos.

Dependiendo de la subespecie de que se trate, el contenido de SiO_2 en la cascarilla de arroz, corresponde aproximadamente a un 95% de las cenizas.

La obtención del SiC a partir de la cascarilla de arroz se realiza a través de dos procesos de pirólisis. La primera etapa consiste en un proceso de carbonización. En la segunda etapa se lleva a cabo la síntesis del carburo de silicio.

En el Capítulo I se describen las características y propiedades de la cascarilla de arroz, así como sus posibles aplicaciones, haciendo énfasis en las propiedades y composición química de las cenizas de la cascarilla, debido a que éstas se

utilizan en la obtención del SiC.

En el Capítulo II se pretende revisar someramente la importancia que tienen los materiales compuestos (composites) cerámica-cerámica, describiendo las principales características y propiedades de las cerámicas y de las fibras cerámicas, así como la utilización y ventajas que éstas últimas presentan en el reforzamiento de materiales.

En el Capítulo III se presenta la síntesis y caracterización del SiC, mostrando los resultados obtenidos, así como una discusión de las técnicas utilizadas en la caracterización de las muestras. Las técnicas de caracterización empleadas en el presente trabajo son Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), para la determinación de la morfología y tamaño que presentan las estructuras que se originaron en el proceso de síntesis del SiC; difracción de rayos X (DRX) para la determinación de las estructuras y fases cristalinas; y espectroscopía Infrarroja (FTIR), que nos sirvió para corroborar la información obtenida a partir de DRX; en la determinación del contenido de SiO_2 en la cascarilla se empleó análisis termogravimétrico (ATG).

Finalmente, en el capítulo V se presentan las principales conclusiones obtenidas durante la síntesis y caracterización del SiC presentadas en este trabajo.

CAPITULO I

CARACTERISTICAS Y PROPIEDADES DE LA CASCARILLA DE ARROZ

En el presente capítulo se realiza una descripción de las características, propiedades y aplicaciones normales de la cascarilla de arroz, ya que a partir del conocimiento de su constitución es posible obtener materiales a un bajo costo y con propiedades adecuadas para usos específicos en la industria, así como posibles aplicaciones de alta tecnología.

I.1 LA CASCARILLA DE ARROZ.

A partir de la transformación de la cascarilla de arroz, mediante los procesos adecuados, se obtienen productos de potencial aplicación y de bajo costo para la industria. De esta manera también se contribuye a evitar la contaminación del medio ambiente, resultante de este tipo de productos, que por lo regular son únicamente desechos de las cosechas y que, en el caso de la cascarilla de arroz, adquieren gran importancia debido a sus grandes volúmenes, como se muestra en la Tabla I.1. La cascarilla constituye del 16 al 26% del total del peso de la cosecha del grano de arroz, a pesar de lo cual en nuestro país no se le ha dado prácticamente ninguna aplicación, debido a las características que presenta, tales como un bajo contenido de proteínas y carbohidratos, un alto contenido en fibras, cenizas crudas, silicio, con un bajo contenido de nutrientes digeribles, menor del 10%, presentando por otro lado propiedades abrasivas y una gran resistencia a la

biodegradación, lo que dificulta su manejo.

Sin embargo, a pesar de estas características, es posible explotar de manera comercial la cascarilla, si se conocen los procedimientos adecuados para su transformación, por lo que resulta necesario el conocimiento de las características y propiedades, que se describen en la siguiente sección.

1.2 PROPIEDADES Y CARACTERISTICAS DE LA CASCARILLA DE ARROZ.

En general la mayoría de la información que se tiene sobre las características de la cascarilla de arroz está relacionada esencialmente con el medio en el que se desarrollan y con la especie de la cual se trate, por lo que la información que presentamos varía de acuerdo con el origen de la cascarilla.

La cascarilla podrá presentar los siguientes colores dependiendo de su origen⁽¹⁾: oro, pajizo, café, grisáceo, rojizo, sombreado de púrpura y hasta negro. La dimensión mayor de la cascarilla es de 5-7 mm, como se muestra en la Fig.1.1.

La estructura de la cascarilla se ha estudiado por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)⁽²⁾, con la cual se observa que la parte exterior de la cascarilla está formada por arreglos rectangulares perfectamente alineados, generalmente esponjosos, alargados y tubulares, con el contorno ondulado. En la Fig. 1.2 se presentan algunos de estos arreglos, que presentan una forma rectangular cuyas dimensiones varían (de acuerdo a la zona observada) de alrededor de 50µm en la parte central y aproximadamente 25µm en la parte final (Fig. 1.3).

TABLA I.1

Superficie, producción y rendimiento anual promedio de arroz en México durante 1971-1990 (Promedio de 20 años).^(3,4)

| REGIONES Y ENTIDADES | SUPERFICIE COSECHADA (ha) | PRODUCCION (Ton) | RENDIMIENTO MEDIO (Kg/ha) |
|--------------------------|---------------------------|------------------|---------------------------|
| I. NORDESTE | | | |
| SINALOA | 51 851 | 206 834 | 3 989 |
| NAVARIT | 4 850 | 16 473 | 3 317 |
| II. NORESTE | | | |
| TAMAULIPAS | 1 687 | 6 322 | 3 664 |
| SAN LUIS POTOSI | 226 | 846 | 3 905 |
| III. PACIF. CENT. | | | |
| JALISCO | 2 356 | 9 003 | 3 890 |
| COLIMA | 3 656 | 13 092 | 3 556 |
| MICHOACAN | 5 511 | 22 618 | 4 497 |
| GUERRERO | 3 682 | 12 834 | 3 632 |
| IV. CENTRO | | | |
| MORELOS | 5 246 | 31 023 | 6 115 |
| PUEBLA | 1 747 | 6 872 | 4 448 |
| MEXICO | 528 | 6 872 | 3 807 |
| V. SURESTE | | | |
| VERACRUZ | 24 438 | 76 134 | 3 039 |
| TABASCO | 9 286 | 19 478 | 2 118 |
| CANPECHE | 29 502 | 66 947 | 2 182 |
| QUINTAN ROO | 5 177 | 16 370 | 2 109 |
| OAXACA | 10 037 | 19 686 | 2 445 |
| CHIAPAS | 5 752 | 12 026 | 2 133 |
| TOTALES | 166 631 | 643 531 | 3 462 |

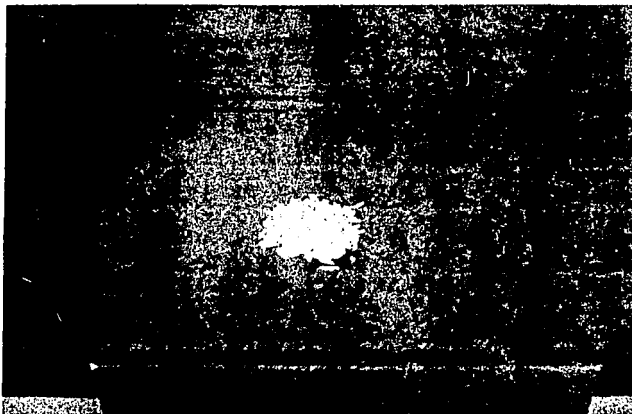


Figura 1.1.- Se muestra la forma que presenta la cascarilla de arroz, la variedad que se presenta es la Morelos II cultivada en el estado de Morelos, México.

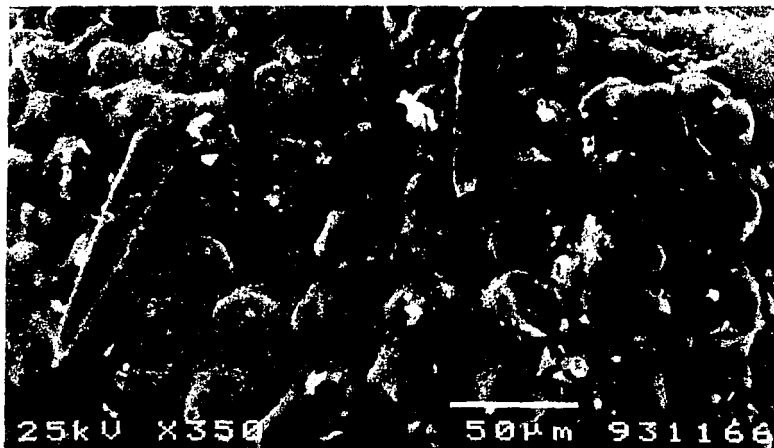


Figura 1.2.- Micrografía de SEM en la que se observa la estructura característica de la superficie exterior de la cascarilla de arroz, del orden de $25\mu\text{m}$ en los extremos, notando la presencia de "pelos" (de acuerdo a la nomenclatura biológica consultada) en el extremo superior derecho, que son característicos de las subespecies Japonesas.

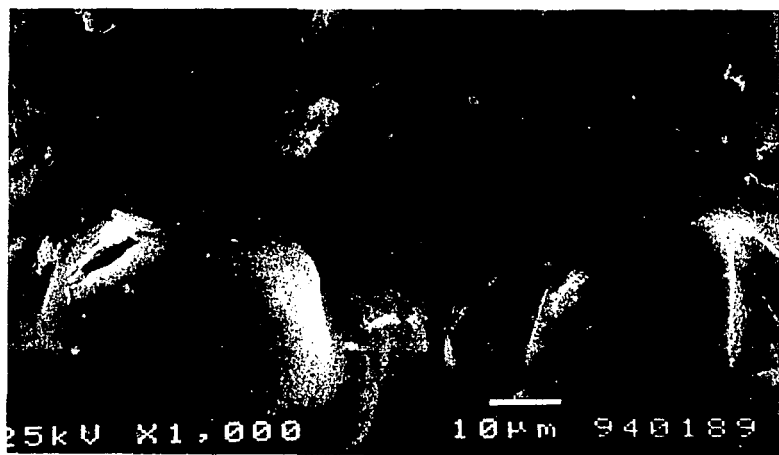


Figura 1.3.- Micrografía de SEM de la superficie exterior, en la que se muestra la parte central de la cascarilla, donde notamos que existe una diferencia en el tamaño, del orden de 50µm, comparándolas con las estructuras que se observan en los extremos, Fig. 1.2

Algunos autores⁽⁵⁾ describen estas estructuras como formas dentadas, o paredes que presentan ondulaciones con bastante linealidad. En contraste, la superficie interna de la cascarilla está formada por células anchas, generalmente isodiametrales, lo que da lugar a superficies internas completamente planas, como se muestra en la Fig. 1.4.

La cascarilla de arroz tiene una densidad entre 0.1 g/cm^3 y 0.75 g/cm^3 , variable en función de la especie de la cascarilla. La densidad de sus cenizas es de alrededor de 0.1 a 0.2 g/cm^3 , conservando su estructura tridimensional durante la pirólisis, es decir, que no existe un rompimiento o resquebrajamiento del material. Presenta una dureza en función de la resistencia relativa al rayado de 6 a 6.5 en la escala de Mohs, lo que le permite ser un excelente abrasivo. La humedad absorbida por la cascarilla de arroz es escasa; del 9% al 14-15%, cuando la humedad relativa del aire es del 50% y del 90%, respectivamente. Su poder calorífico es de 3.300 a 3.600 kcal/kg, cantidad que corresponde a la mitad del poder calorífico del carbón natural. La temperatura de combustión de la cascarilla es de 800 a 1000°C ⁽⁶⁾.

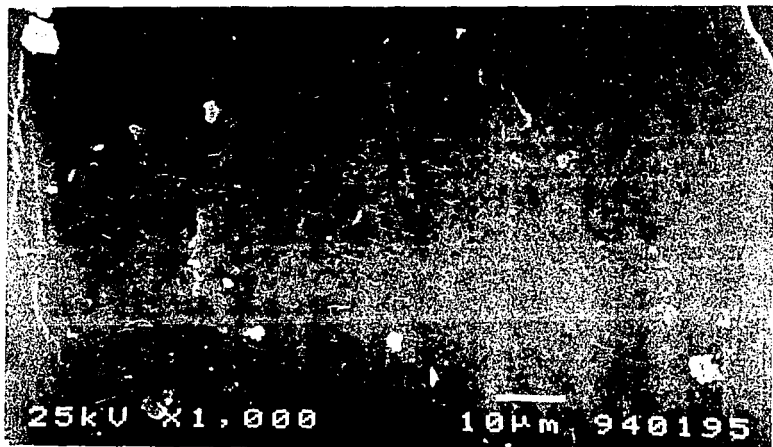


Figura 1.4.- Micrografía de la muestra de la cascarilla de arroz donde se observa la parte interna, en la que se puede notar una superficie prácticamente plana.

I.3 COMPOSICIÓN DE LA CASCARILLA DE ARROZ

Para poder evaluar los posibles usos y aplicaciones de la cascarilla de arroz, es necesario conocer sus características y composición, las que presentan variaciones según la subespecie de arroz. Alrededor del 72%^(6,7) de la cascarilla está constituida por materia orgánica y un 18% de materia inorgánica. A continuación se presenta, a modo de ejemplo la composición química de un tipo de cascarilla de arroz.⁽⁸⁾ Debe aclararse, sin embargo, que no es posible sumar de forma simple los componentes ahí enlistados ya que varios de los compuestos por ejemplo, carbohidratos, incluyen fibra bruta o bien el rubro cenizas, donde se incluyen óxido de silicio, calcio, fósforo, etc. La razón de presentar este listado ha sido, básicamente, el deseo de ceñirse a la literatura especializada, que así lo reporta.

TABLA I.2

Composición de la cascarilla de arroz ⁽⁸⁾

| | |
|-----------------------------------|-------------|
| Proteína bruta (%) | 1.9 - 3.0 |
| Grasa bruta (%) | 0.3 - 0.8 |
| Fibra bruta (%) | 34.5 - 45.9 |
| carbohidratos disponibles (%) | 26.5 - 29.8 |
| Ceniza bruta (%) | 13.2 - 21.0 |
| Oxido de Silicio (%) | 18.8 - 22.3 |
| Calcio (mg/g) | 0.6 - 1.3 |
| Fósforo (mg/g) | 0.3 - 0.7 |
| Lignina (%) | 9.0 - 20.0 |
| Celulosa (%) | 28.0 - 36.0 |
| Pentosa (%) | 21.0 - 22.0 |
| Hemicelulosa (%) | 12.0 |
| Total de nutrientes digeribles(%) | 9.3 - 9.5 |
| Humedad (%) | 14.0 |

El nitrógeno contenido en la cascarilla de arroz es relativamente bajo, aproximadamente del 3%. Los elementos inorgánicos contenidos en la cascarilla de arroz excluyendo el silicio, se encuentran en forma de trazas, siendo el calcio el que tiene un mayor porcentaje, seguido por el fósforo, como se puede observar en la Tabla I.2.

Se han identificado en cantidades pequeñas los siguientes constituyentes bioquímicos: Tiamina, Riboflavina, Niacina, y ácidos orgánicos grasos (oxálico, cítrico, acético, maleico, fumárico, y succínico).

I.4 USOS Y APLICACIONES DE LA CASCARILLA DE ARROZ.⁽⁹⁾

La utilización de la cascarilla de arroz en aplicaciones que pueden resultar de interés tecnológico está relacionada con una serie de factores tales como:

- 1.- La disponibilidad de la cascarilla durante todo el año.
- 2.- Los costos de transporte y almacenaje.
- 3.- Los usos de la cascarilla en cada zona y la disponibilidad para cada aplicación.
- 4.- Los costos en relación con otros materiales y productos alternativos, así como su potencial económico en el mercado.
- 5.- Las características específicas de la cascarilla de arroz.

Sin embargo, independientemente de los factores socioeconómicos que influyen en el uso práctico de la cascarilla de arroz, es siempre conveniente encontrar la manera de utilizarla, aprovechando sus características, buscando mejores formas para su explotación, evitando así que se convierta en un desperdicio agroindustrial y en un contaminante del medio ambiente. En el cuadro siguiente se presentan los usos potenciales de la cascarilla de arroz.

- 1 Abrasivos.
- 2 Materiales absorbentes.
- 3 En la industria cerámica.
- 4 En la industria del acero.
- 5 En la industria del vidrio.
- 6 Materiales refractarios.
- 7 Materiales de construcción.
- 8 Materiales de relleno.
- 9 Aditivos industriales.
- 10 Materiales de aislamiento.
- 11 Materiales de embalaje.
- 12 Embalajes para el transporte.
- 13 Filtros para agua y combustibles.
- 14 Combustibles.
- 15 Pulpas de celulosa.
- 16 Cama para el ganado.
- 17 Alimento para el ganado.
- 18 Materiales para cultivos hidróponicos.
- 19 Materiales para nidos en avicultura.
- 20 Producción de silicato de sodio.
- 21 Producción de alcohol y otros destilados.
- 22 Fertilizantes.
- 23 Correctores del suelo.
- 24 Aditivos para jabones.
- 25 Pigmentos.
- 27 Fuente de carbón activo
- 28 Fuente de silicio.
- 29 Producción de carburo de silicio etc.

I.5.-CARACTERÍSTICAS Y UTILIZACIÓN DE LAS CENIZAS DE LA CASCARILLA DE ARROZ.

En el presente trabajo nos enfocaremos al uso de la cascarilla de arroz como materia prima para la obtención del carburo de silicio. Por ello es necesario presentar una descripción detallada de las características de las cenizas de la cascarilla de arroz. Aproximadamente el 95% de éstas corresponden a SiO_2 , cuando se realiza la combustión de la cascarilla en una atmósfera de aire. Sin embargo cuando se piroliza la cascarilla en una atmósfera inerte, ocurre un proceso de carbonización que permite obtener carburo de silicio. En la tabla I.3⁽²⁾ se muestran los porcentajes promedios de los elementos que constituyen a las cenizas cascarilla de arroz.

TABLA I.3

Contenido y composición elemental de las cenizas de la cascarilla de arroz.²

| CONSTITUYENTE | CANTIDAD |
|--------------------|-------------|
| Oxido de silicio † | 94.5 - 94.6 |
| Calcio † | 0.2 - 0.4 |
| Cloro † | 0.5 |
| Fierro † | 0.03 - 0.1 |
| Magnesio † | 0.1 - 0.4 |
| Manganeso † | 0.2 |
| Fosforo † | 0.1 - 0.4 |
| Potasio † | 0.4 - 1.74 |
| Sodio † | 0.1 - 0.6 |
| Azufre † | 0.3 - 0.4 |
| Aluminio µg/g | 200 |
| Boro µg/g | 10 - 15 |
| Cadmio µg/g | 0.4 |
| Cromo µg/g | 1.3 |
| Cobre µg/g | 10 |
| Niquel µg/g | 2.4 |
| Zinc µg/g | 76 |

Entre los usos más importantes de las diferentes cenizas de la cascarilla de arroz, podemos mencionar su utilización en la obtención de carbón activado, construcción de celdas solares, como combustible y en la obtención de carburo de silicio.

Después de utilizar la cascarilla como combustible, es posible emplear las cenizas aprovechando su contenido de SiO_2 , el cual se presenta en la cascarilla como sílice amorfo y sufre cambios de fase que dependen de la temperatura a la que se realiza el proceso de combustión. Entre los $725-900^\circ\text{C}$ aparece la cristobalita, cuya nucleación se manifiesta entre 800 y 900°C , con una energía de activación de 340.3 J/mol^2 ; la mayor cristalización ocurre entre 1000 y 1100°C , con una energía de activación de 291.3 J/mol . El aumento del contenido de oxígeno durante la combustión de la cacarilla favorece la cristalización de la sílice.

Estudios de espectroscopia infraroja muestran que la cascarilla empieza a sufrir cambios a 900°C , debido a la formación de cristobalita.⁽²⁾

CAPITULO II

LA IMPORTANCIA DE LAS CERAMICAS Y LOS MATERIALES COMPUESTOS (COMPOSITES)

Las necesidades actuales del desarrollo de materiales para aplicaciones específicas, con mejores propiedades físicas, generan gran cantidad de investigación de nuevos materiales, en donde la utilización de materiales compuestos (composites) surge como una alternativa en el mejoramiento de las propiedades mecánicas, que no se pueden obtener a partir de materiales tradicionales por separado, como lo son los polímeros, metales y cerámicos, ya que presentan características físicas y químicas intrínsecas de cada uno de ellos.

Los materiales compuestos cerámica-cerámica están formados por dos o más fases cerámicas, seleccionando los arreglos microestructurales idóneos, con el propósito fundamental de obtener una serie de propiedades que no se pueden adquirir si las fases están separadas. Las propiedades de los composites son el resultado de interacciones complejas entre la matriz y las inclusiones a través de la interface.

II.1 VENTAJAS DEL USO DE LOS MATERIALES COMPUESTOS CERÁMICA-CERÁMICA⁽¹⁰⁾

A continuación mencionaremos las principales ventajas que presenta el uso de materiales compuestos cerámica-cerámica.

1.- La resistencia mecánica, ya que aunque generalmente los compuestos a base de cerámicas, vidrio o una combinación de

ambos presentan buen comportamiento a altas temperaturas, son de naturaleza frágil, lo que produce un microfisuramiento y la degradación de las inclusiones en condiciones oxidantes. La incorporación de una segunda fase incrementará su resistencia a la fractura.

2.- Estabilidad ambiental. En términos generales las cerámicas y los materiales compuestos cerámica-cerámica (CMC) presentan una buena resistencia en ambientes en los que los polímeros se descomponen y degradan y los metales se corroen o se funden.

3.- Los costos de los materiales cerámicos son menores que de los materiales empleados comunmente,⁽¹¹⁾ por lo que mejorando su resistencia aumentará su utilización con respecto a materiales compuestos, tales como matriz metálica, adicionando fibras cerámicas (MMC), los cuales presentan considerables problemas en su fabricación por la reacción que hay entre la fibra y la matriz, lo que produce una degradación de la fibra. Por otro lado los materiales de matriz polimérica con fibras de cerámica (PMC), cuyas fibras están sometidas a degradación hidrotérmica, tienden a tener una baja resistencia a la fractura y están limitados en su temperatura de trabajo; además los polímeros a menudo están asociados con procesos complejos y ciclos lentos de síntesis.

II.2 LAS CERÁMICAS Y SUS CARACTERÍSTICAS

Los materiales cerámicos, que se encuentran unidos por enlaces iónicos o covalentes, son compuestos que contienen

elementos tanto metálicos como no metálicos. Abarcan desde las cerámicas tradicionales hechas a base de arcillas, hasta materiales muy puros a base de grafito, cementos, vidrios, compuestos combinados, óxidos, carburos y nitruros, estos dos últimos denominados como nuevas cerámicas.

Las propiedades físicas y mecánicas de las cerámicas están relacionadas con el tipo de estructura cristalina y de enlace. Los elementos constitutivos de las cerámicas pueden estar unidos por enlaces iónicos o parcialmente iónicos que presentan un carácter covalente, lo que produce que la última capa se encuentre completamente llena de electrones. En ambas situaciones existen brechas energéticas entre las zonas de Brillouin, lo que produce una mala conducción térmica y eléctrica^(12, 13) con enlaces estables, por lo que las cerámicas tienen altos puntos de fusión y alta estabilidad química.

En cuanto a sus propiedades mecánicas, se caracterizan por su falta de plasticidad, alta dureza y rigidez, alta resistencia a la compresión pero baja resistencia a la tensión, presentando, en términos generales, un comportamiento mecánico contrario al de los metales.

La poca plasticidad en las cerámicas cristalinas es consecuencia básicamente de la naturaleza de sus enlaces. En el caso del enlace covalente, éste ocurre entre átomos específicos, lo que produce que se tengan pocas dislocaciones y por lo tanto, una alta resistencia al deslizamiento. El punto de cedencia, en el cual se mueven la dislocaciones, es mucho mayor en los cerámicos que en los metales y cercano al esfuerzo

de fractura, por lo que las cerámicas con enlaces covalentes son frágiles en estado mono y policristalino.

En las cerámicas iónicas, el enlace no es direccional y en monocristales tiene un comportamiento similar a los metales.

La falta de plasticidad en las cerámicas provoca una baja resistencia a la tensión. Para aumentar la resistencia de estos materiales se necesita aumentar el esfuerzo de fractura a un valor cercano al teórico, ya que la fractura de materiales frágiles no corresponde al valor teórico de esfuerzos calculados de acuerdo con la teoría de Griffith (válida para materiales frágiles, como las cerámicas), sino a un valor menor del esfuerzo teórico, en donde pequeñas fisuras de un tamaño crítico en el cristal o en la superficie tienden a propagarse.

Debido a que una de las aplicaciones más importantes de las cerámicas es su utilización a altas temperaturas, es necesario entender su comportamiento ante choques térmicos, donde el esfuerzo térmico se origina por cambios en la temperatura que provocan esfuerzos térmicos entre granos, generando fracturas. Los cambios bruscos de temperatura dan como resultado un gradiente de temperatura y, por lo tanto, una expansión térmica, efecto que aumenta debido a la baja conductividad térmica de estos materiales.

Para mejorar estos materiales, que presentan excelentes cualidades térmicas y gran estabilidad química, es necesario disminuir el tamaño de las grietas e incrementar la absorción de energía durante la propagación de la fisura.

El manejo de nuevas técnicas de síntesis de cerámicas ha

permitido mejorar la resistencia a la tensión a través de la disminución del tamaño de partícula y la reducción de la porosidad. A pesar de todo esto, no se ha obtenido una alta resistencia a la tensión, debido a la baja resistencia al agrietamiento, lo que implica un alto riesgo debido a que el material se fractura, propagando rápidamente la fisura por la presencia de defectos con deformación plástica.

Una solución adecuada para el mejoramiento de estas propiedades, consiste en el desarrollo de materiales compuestos en los que se utiliza una matriz de cerámica combinada con fibras de cerámica (CMC), donde la matriz puede ser también dúctil (no cerámica), de manera que prevenga la propagación de la fractura por deslizamiento plástico o frágil, impidiendo la propagación de la fisura por una interface débil entre la fibra y la matriz.

Por lo anterior, en la siguiente sección describiremos algunas de las características de las fibras usadas en el reforzamiento de cerámicas, recalcando la utilización de las de β -SiC, que son las de mayor importancia para el desarrollo del presente trabajo.

II.3 REFORZAMIENTO CON FIBRAS.

El empleo de materiales cerámicos a base de silicio (SiC, Si₃N₄, SiALON) resulta bastante prometedor, ya que estos materiales presentan características muy interesantes, tales como alta resistencia a la temperatura, alto punto de fusión, elevada dureza, resistencia a los agentes químicos, por lo que son los más utilizados en materiales cerámicos compuestos. En la Tabla II.1 se muestran principales características.

TABLA II.1

Propiedades termomecánicas de algunas cerámicas estructurales.²¹

| | SiO2 | SiC | Si3N4 | SiALON | ZrO2 | Al2O3 | AlN | BN |
|---|------|------|-------|--------|------|-------|------|------|
| DENSIDAD (g/cm ³) | 2.15 | 3.10 | 3.11 | 3.24 | 5.74 | 3.9 | 3.25 | 1.8 |
| RESISTENCIA A LA TENSION (MPa) | 5 | 310 | 500 | 425 | 300 | | | |
| MODULO DE YOUNG (GPa) | | 410 | 300 | 300 | 200 | 370 | | 50 |
| DUREZA VICKERS (kg/mm ²) | 500 | 3000 | 2000 | 1725 | 1200 | 1600 | 1200 | |
| CONDUCTIVIDAD TERMICA (W/mK) | 2.1 | 200 | 25 | 20 | 1.3 | 30 | 140 | 25 |
| COEFICIENTE DE EXPAN SION TERMICA (x 10 ⁻⁶ /K) | 0.54 | 4.5 | 3.3 | 3.5 | 5 | 8 | 5.3 | 3 |
| TEMP. MAXIMA DE TRABAJO EN CONTINUO (°C) | 1200 | 1500 | 1400 | 1500 | 2200 | 1800 | 1200 | 1100 |

El mejoramiento de las propiedades mecánicas se obtendrá reforzando la matriz con un segundo componente, ya sea en forma de partículas, plaquetas o fibras.

Las fibras cerámicas se pueden dividir en tres tipos, dependiendo del tipo de síntesis, y son los siguientes: ⁽¹⁴⁾

- a) Deposición química de vapor (CVD) en un sustrato.

b) Conversión de un precursor de fibra.

c) Filamentos de monocristales con diámetros menores de $1\mu\text{m}$ y de longitud que va de 0.1 mm hasta algunos mm.

A través del método CVD se obtuvieron las primera fibras, que se caracterizaban por un diámetro grande, de alrededor de $140\mu\text{m}$, con buenas propiedades mecánicas, pero con un alto costo, debido tanto a la naturaleza y pureza de los materiales primarios como a los equipos experimentales necesarios.

Las primeras fibras cerámicas obtenidas a través de un precursor polimérico de la fibra, fueron las fibras de carbono. Posteriormente se sintetizaron fibras basadas en carburo de silicio por pirólisis de policarbosilano, un precursor de fibras de carburo de silicio. Actualmente existe una gran variedad de fibras de pequeño diámetro empleadas en el refuerzo de matrices de cerámica.

Los filamentos monocristalinos son refuerzos con un gran interés potencial para cerámicos, pues presentan una resistencia mecánica extremadamente alta (próxima al límite teórico), siendo una de las propiedades más importantes de estas fibras su resistencia a la fractura.

II.4 FIBRAS DE CARBURO DE SILICIO.

En los años setenta Yajima y sus colaboradores obtuvieron la primera fibra cerámica basada en carburo de silicio,^(15,16) que es producida comercialmente por Nippon -Carbon con el nombre de Nicalon. Su síntesis se llevó a cabo a través de un precursor de policarbosilano. La estructura del carbosilano consiste en

anillos de seis átomos de carbón arreglados de una manera similar a la estructura del β -carburo de silicio, con un peso molecular de 1500, lo que hace difícil su procesamiento en forma de fibras. Las fibras obtenidas contienen cantidades apreciables de carbono libre y exceso de óxido de silicio, la distribución de éstos es homogénea a través del diámetro de la fibra.

La fibra sufre cambios hasta los 1000°C en fuerza y módulo de Young, medidos en atmósfera de aire y en atmósfera de argón. Para temperaturas posteriores se tienen cambios drásticos en la resistencia⁽¹⁷⁾.

Regularmente las fibras Nicalon son microcristalinas, presentando un tamaño de grano del β -SiC de 2nm, y al calentar a temperaturas mayores de 1100°C , aumenta el tamaño de grano hasta 3nm y la fibra se encoge hasta que se estabiliza el tamaño de grano.

Al aplicar una carga sobre las fibras se ha determinado que existe un esfuerzo umbral por arriba del límite de deslizamiento, donde el primer estado de deslizamiento está influido claramente por los cambios estructurales.

La composición típica de este tipo de fibra es la siguiente; 65% SiC, 15% de carbón libre y 20% de SiO_2 . Se ha encontrado que la cantidad de carbón en la estructura resulta un factor que limita el uso de las fibras para altas temperaturas. Sin embargo, pueden utilizarse para temperaturas mayores a 1000°C .

Por las características que se pueden obtener a través del reforzamiento de cerámicas como matriz con fibras de cerámica,

la investigación en esta área se ha incrementado en gran medida. A continuación mostraremos las principales características del SiC y la forma en que se obtienen a partir de procesos cotidianos.

II.5 EL CARBURO DE SILICIO⁽¹⁸⁾

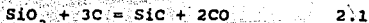
El carburo de silicio SiC está constituido por dos elementos cuyas características individuales son bastantes diferentes: por una parte, el carbón es el principal constituyente de los materiales orgánicos, capaz de experimentar una gran cantidad de reacciones a temperaturas ordinarias. Por otro lado, el Si se presenta en la naturaleza casi exclusivamente combinado con el oxígeno (silicatos, sílice). En su forma de SiO₂, resulta prácticamente inatacable, produciéndose reacciones solamente a temperaturas mayores a los 1000°C, convirtiéndose en silicio libre a temperaturas cercanas a las de reducción de los metales del grupo del hierro y poseyendo un calor de combustión superior al del hierro. A temperaturas más elevadas es más marcado su comportamiento tipo metálico (mayor conducción), reaccionando en diferentes proporciones y de manera muy variada. La oxidación resulta más complicada que en el caso del carbón, por lo que el Si se combina únicamente a temperaturas en las que la velocidad de reacción es bastante grande. La energía liberada al combinarse C y Si resulta ser muy pequeña, mientras que para que este proceso se lleve a cabo es necesario emplear una gran cantidad de energía dando como resultado la formación de SiC.

Las características del SiC resultan bastante diferentes a las de los elementos que lo constituyen, cristalizando en estructuras hexagonales en el caso de la fase α -SiC en forma de partículas, de color gris verdoso, con un coeficiente de dilatación pequeño, lo que permite que se le pueda introducir en agua fría cuando se calienta al rojo blanco sin que se rompa o estalle. La fase β -SiC cristaliza en estructuras cúbicas que presentan la forma de fibras.

A temperaturas ordinarias el SiC no reacciona con el agua ni con los ácidos. El vapor de H_2O únicamente le oxida a $1400^\circ C$, el Cl_2 no lo descompone sino hasta $600^\circ C$, el O_2 lo afecta después de los $1000^\circ C$ de forma muy lenta. Los álcalis y peróxidos en fusión, de igual manera que los óxidos metálicos, dan lugar a una oxidación total.

a).- Procesos de obtención de carburo de silicio.

El proceso industrial normal para la obtención del carburo de silicio, consiste en hacer reaccionar carbón de coque con arena de cuarzo en un horno eléctrico, llevándose a cabo la reducción del óxido de silicio contenido en la arena con el carbón en exceso, produciéndose la siguiente reacción :



Podemos determinar La temperatura de formación del SiC en base al diagrama reproducido por Doelter^(19,20) en el que se muestra que la formación del SiC en su forma cristalina, que se presenta a temperaturas de entre 1900 y $2000^\circ C$, (el digrama de

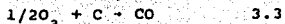
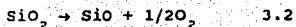
fases del SiC se muestra en el apéndice II), aunque debe hacerse notar que su formación inicia entre los 1500-1600°C y su cristalización entre 1800-1900°C. Después de 2220°C se descompone en vapor de Si y grafito.

b).- Obtención de β SiC a partir de la cascarilla de arroz.

Una manera de obtener fibras de carburo de silicio es a través de la pirólisis de la cascarilla de arroz,^(20,21) llevando a cabo este proceso en dos etapas en una atmósfera de gas inerte (argón), o en vacío, con el fin de evitar la oxidación del carbón. La primera etapa se lleva a cabo a temperaturas de 750 a 850°C, y consiste en un proceso de carbonización de la materia orgánica de la cascarilla, el cual depende en gran medida de la especie de la que provenga la cascarilla, obteniéndose como principales productos de la reacción C y SiO₂.

En la segunda etapa se trabaja a temperatura más alta, del orden de 1200 a 1400°C, y se pretende obtener la síntesis del carburo de silicio. En ella se llevan a cabo cuatro procesos fundamentalmente, que consisten en la cristalización del SiO₂ y del carbón, la formación de fibras de carburo de silicio correspondientes a la fase β SiC y la de partículas isodiamétricas que corresponden al α SiC.

Las reacciones que conducen a la formación del carburo de silicio en este proceso son las siguientes:^(21,23,24)



De donde se obtiene la siguiente reacción global:



El porcentaje de estos últimos productos y de las fases α SiC ó β SiC correspondientes, dependen de la temperatura a la cual se esté llevando la reacción del sistema SiO_2 -C.

La síntesis del carburo de silicio a partir de la cascarilla de arroz presenta las siguientes ventajas:

a) La utilización de un subproducto de desechos agroindustriales, evitando de esta forma que se convierta en un contaminante del medio ambiente.

b) El favorecer la formación de la fase β SiC, a partir del contenido de Si y C amorfos con mayor actividad superficial que las correspondientes fases cristalinas

c) la disminución del costo de la síntesis del β SiC, debido al origen de las muestras y a la energía necesaria para realizar la síntesis.

CAPITULO III

OBTENCION DEL CARBURO DE SILICIO.

III.1 CARACTERISTICAS DE LA CASCARILLA UTILIZADA

Para la obtención del carburo de silicio SiC se empleó cascarilla de arroz, procedente del estado de Morelos, de la variedad llamada "Morelos A92" que presenta la siguiente composición química:

TABLA III.1

ANALISIS ELEMENTAL DE LA CASCARILLA DE ARROZ

| ELEMENTO | PORCENTAJE |
|----------|------------|
| C | 32.39 |
| H | 5.34 |
| N | 0.53 |
| O | 44.04 |
| CENIZAS | 17.7 |

El porcentaje de cenizas se determinó realizando un análisis termogravimétrico (TGA) en atmósfera de oxígeno que se muestra en la Fig. 3.1, en la que se observa un cambio en el peso entre la temperatura ambiente y 406°C que corresponde a la combustión de la cascarilla. Posteriormente el peso se mantiene prácticamente constante como se muestra en el termograma, obteniendo un residuo del 17.7% formado fundamentalmente por SiO₂, que equivaldría al 8.3% en Si.

ament: AIRE SECO 50 ML/MIN HANPA 10 C/MIN CAS. DE ARROZ

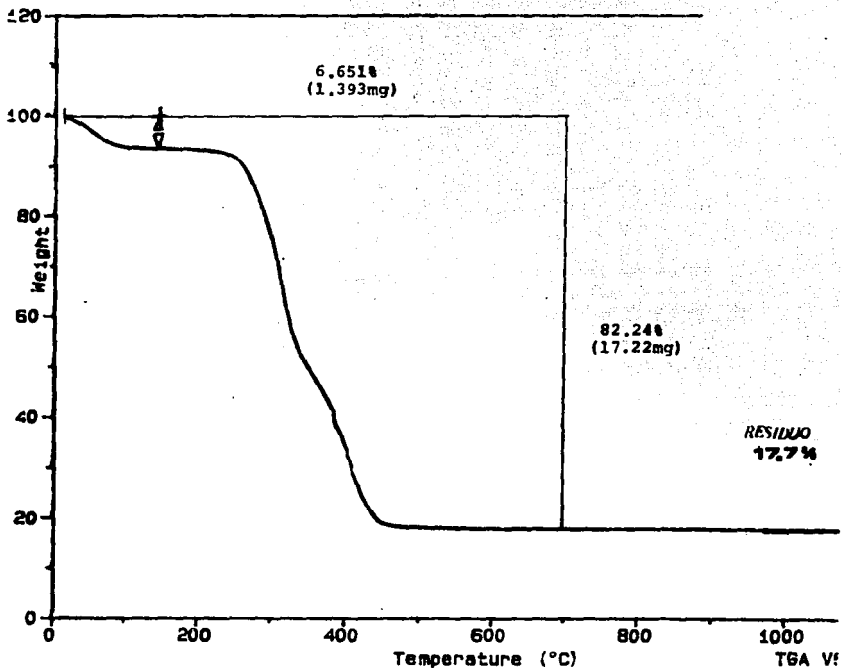


Figura 3.1.- Se muestra la gráfica en la que se observa el porcentaje en el cambio del peso de la cascarilla en función de la temperatura.

III.2 SÍNTESIS DEL CARBURO DE SILICIO A PARTIR CASCARILLA DE ARROZ.

La obtención del SiC se llevó a cabo en dos etapas de pirólisis de la cascarilla de arroz que describimos a continuación:

Primera etapa: La cascarilla se piroliza en un horno cilíndrico de atmósfera controlada que se construyó con este propósito; sus características se describen en el apéndice I.

Para obtener una carbonización de la cascarilla de arroz es necesario emplear una atmósfera de un gas inerte, de tal manera que el O_2 no reaccione con el carbón. En este trabajo se empleó argón como gas inerte, obteniendo un residuo de carbonización del 40.40% en promedio, con respecto a la muestra original, manteniendo la cascarilla de arroz a 750-850°C durante 3 horas. El programa de calentamiento utilizado (la curva de la temperatura en función del tiempo) se presenta en el apéndice I. Para llevar a cabo la pirólisis se utilizó un crisol de alúmina.

La muestras obtenidas después de esta primera pirólisis se observaron a través de SEM notando que la estructura en la superficie exterior conserva la forma de la muestra original, como se puede ver en la micrografía 3.2. En la parte interna de la cascarilla se observó que en este caso presenta una especie de rayado en forma de surcos, como se muestra en la fig. 3.3, a diferencia de la muestra original, donde se observa que era completamente plana.

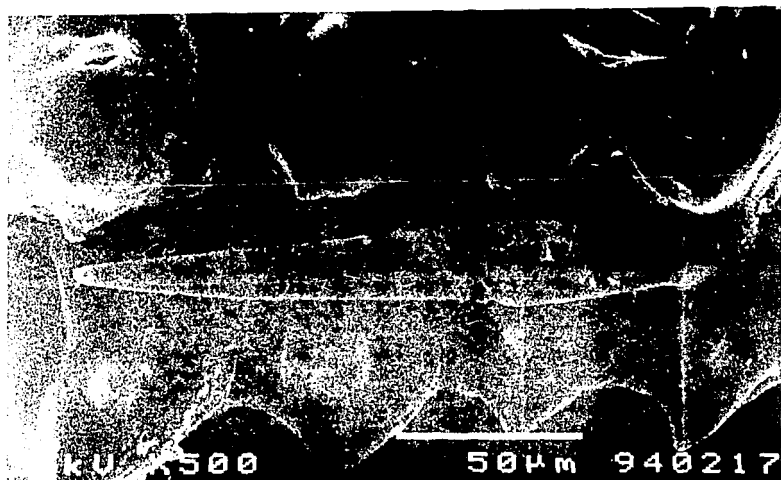


Figura 3.2.- Micrografía de la parte exterior, en la que se muestra la morfología y tamaño de la muestra de cascarilla de arroz después de la pirólisis en una atmósfera controlada de argón, notando que conserva su morfología original.

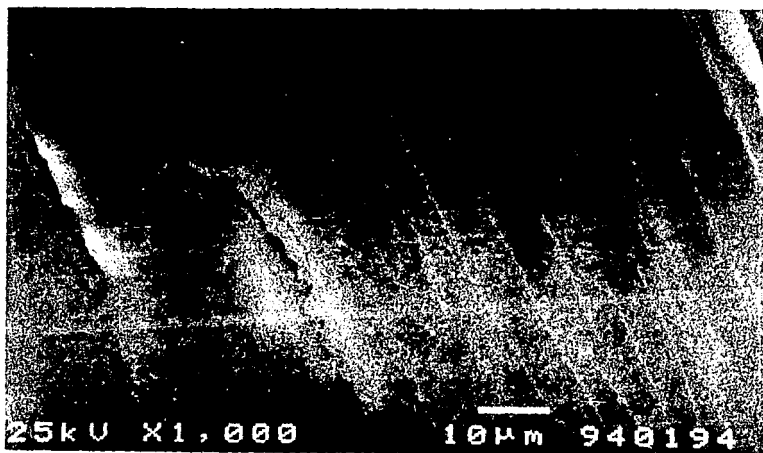


Figura 3.3.- Micrografía en la que se muestra la parte interior de la cascarilla después de la pirólisis en la primera etapa, donde notamos que la superficie presenta una especie de rayado, en formada de surcos.

En una segunda etapa la cascarilla carbonizada se pirolizó en un horno (Cristobalite Furnace) para altas temperaturas de hasta 1600°C, en una atmósfera de argón usando dos rampas de calentamiento para el ascenso. En la primera rampa se eleva la temperatura a 20°C/minuto, hasta los 1000°C, se mantiene a esa temperatura durante 10 minutos y finalmente se eleva hasta los 1300 o 1400°C donde se mantuvo 2, 4, 8 y 12 horas. Para el descenso de la temperatura se usaron dos rampas: en la primera el descenso de la temperatura fue de 10°C/min hasta los 700°C, manteniéndose en esta durante 1 minuto. En la segunda la temperatura bajó 20°C/min hasta los 20°C. En esta etapa del experimento, se utilizó un crisol de níquel, que era el único disponible que resistía las temperaturas que se manejaban. Una vez realizado el proceso, se elimina el carbón excedente en las muestras a través de su combustión en una mufla en atmósfera de aire, a una temperatura de 850°C, durante 6 hrs, empleando un crisol de cerámica. Para la determinación del carburo de silicio fue necesario eliminar el óxido de silicio usando una solución de HF 1:1.

Las muestras obtenidas en esta segunda etapa se caracterizaron por SEM, para la determinación del tamaño y morfología, usando un Microscopio Electrónico de Barrido JSM-5300; en la identificación de las estructuras cristalinas se empleó un difractor SIEMENS D-5000, en la caracterización por espectroscopía infrarroja (FTIR) se utilizó un FTIR Nicolet 510.

III.3 RESULTADOS.

En la Tabla 3.1 se presentan los cambios de masa obtenidos para cada una de las muestras estudiadas en las diferentes etapas de pirólisis.

TABLA III.2

| MUESTRA | PESO INICIAL (gr.) | PESO FINAL (gr.) | TIEMPO (hrs) | PESO DEL RESIDUO (%) | TEMPERATURA °C |
|---------|--------------------|------------------|--------------|----------------------|----------------|
| CA7I | 2.27739 | 0.90610 | 3 | 39.78 | 750-850 |
| CA8I | 2.06290 | 0.84690 | 3 | 41.05 | 750-850 |
| CA9I | 2.32140 | 0.88090 | 3 | 37.94 | 750-850 |
| CA10I | 2.20320 | 0.90830 | 3 | 41.22 | 750-850 |
| CA11I | 2.14470 | 0.88910 | 3 | 41.45 | 750-850 |
| CA12I | 2.56400 | 1.00800 | 3 | 39.31 | 750-850 |
| CA13I | 2.76710 | 1.11200 | 3 | 40.27 | 750-850 |
| CA7II | 0.93266 | 0.53476 | 12 | 57.33 | 1300 |
| CA8II | 0.84088 | 0.50870 | 12 | 60.49 | 1300 |
| CA9II | 0.91222 | 0.56881 | 4 | 62.35 | 1300 |
| CA10II | 0.88894 | 0.47560 | 4 | 64.89 | 1300 |
| CA11II | 0.87288 | 0.58366 | 8 | 66.86 | 1300 |
| CA12II | 0.91520 | 0.67826 | 8 | 74.10 | 1300 |
| CA13II | 0.93906 | 0.73040 | 2 | 77.77 | 1300 |
| CA7III | 0.50360 | 0.34230 | 6 | 67.97 | 850 |
| CA8III | 0.47340 | 0.25180 | 6 | 53.18 | 850 |

Continuación de la Tabla III.2

| MUESTRA | P. INICIAL (gr.) | P. FINAL (gr.) | TIEMPO (hrs) | P. RESIDUO (%) | TEMPERATURA (°C) |
|---------|---------------------|-------------------|-----------------|-------------------|---------------------|
| CA9III | 0.57510 | 0.42090 | 6 | 73.18 | 850 |
| CA10III | 0.56940 | 0.37130 | 6 | 65.20 | 850 |
| CA11III | 0.54500 | 0.37050 | 6 | 67.98 | 850 |
| CA12III | 0.62380 | 0.44320 | 6 | 71.04 | 850 |
| CA13III | 0.74460 | 0.45580 | 6 | 61.21 | 850 |
| CA14II | 0.9189 | 0.41344 | 8 | 44.99 | 1400 |
| CA15II | 1.0139 | 0.7635 | 8 | 75.30 | 1200 |

La Tabla III.2 está organizada de la siguiente manera: las letras CA significan "cascarilla arroz", el número inmediatamente siguiente representa a la muestra específica (por cuestiones de espacio, sólo algunas de ellas se han incluido en la Tabla, razón por la cual dichos números no empiezan en 1, aunque los promedios que se describirán en seguida se obtuvieron tomando todas las muestras). El último símbolo, en números romanos, representa la etapa del proceso de preparación. Como se verá, nuestro método de preparación constó de tres etapas, como ya se había explicado antes. Vale la pena mencionar que en la literatura se reportan diversas metodologías para la pirólisis, reacción, etc. Nuestro método está basado en un reporte español,⁽²¹⁾ con la ventaja en nuestro caso, como lo explicaremos en seguida, de que las conversiones

(eficiencias) de la reacción son mejores que las antes reportadas, la metodología experimental es más simple que en las demás publicaciones consultadas.⁽²³⁾

De la Tabla III.2 se puede observar que, en la primera etapa del proceso, se obtiene solamente en promedio un 40.4% del peso final como residuo. Este valor se obtuvo promediando las diferencias de pesos iniciales y finales de las muestras (columnas 1 y 2 de la Tabla III.2) para todas las muestras en la etapa I. Este resultado tiene sentido si se recuerda, como se explicó en la Tabla I.2, que alrededor del 59% del peso total de la cascarilla que hemos utilizado corresponde a materiales volátiles, como proteínas, celulosa, lignina, etc. que se descomponen a temperaturas por debajo de los 750-850°C usados en ésta etapa del procedimiento. Cabe mencionar que, a partir de un análisis similar de los datos correspondiente a la ref. 21 en la que se usa un proceso similar, encontramos que obtuvieron un residuo del 38% máximo, lo que indica que las muestras de cascarilla de arroz utilizada en este trabajo contienen una mayor concentración de C y Si.

Por lo tanto, la muestra que entra a la segunda etapa está formada de SiO_2 y C solamente, con lo cual la energía térmica proporcionada por el tratamiento hasta 1300°C, se utiliza solamente en la reacción de descomposición del SiO_2 y de formación del carburo, mientras que en la primera etapa se utiliza parte de la energía calorífica en la volatilización de orgánicos.

El peso del residuo en la segunda etapa del tratamiento oscila entre aproximadamente entre el 57 y 78% del peso original de las muestras. Esto hace pensar que las pérdidas observadas se deben a la producción de los compuestos volátiles (sección II.5) que no alcanzan a reaccionar con el C o el SiO_2 y son arrastrados por el flujo del gas inerte. Este valor del residuo tiene por tanto unicamente un significado cualitativa del grado de reacción de las materias primas y por ende del grado de formación del SiC. A mayor porcentaje del residuo, menor cantidad de SiC formado, aunque por lo indicado anteriormente estos valores no tienen un significado cuantitativo, sino exclusivamente cualitativo.

Finalmente en la tercera etapa (tratamiento en aire 850°C) se elimina por combustión el carbón residual de las muestras que no alcanzó a reaccionar en la etapa anterior. El intervalo de peso residual va del 53 al 73% lo que indica que en las muestras quedó una cantidad de C sin reaccionar entre el 47 y el 27% del peso total de la muestra al término de la segunda etapa.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos en la caracterización de las muestras después de eliminar el carbón excedente por cada una de las técnicas mencionadas anteriormente.

III.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido

a).- Preparación de las muestras.

- 1.- Se tomó muestra de cascarilla de arroz pirólizada.
- 2.- La muestra se colocó sobre un portamuestra de latón, adhiriéndose por medio de una película delgada de pintura de plata.
- 3.- La muestra se recubrió con una película delgada de oro por el método de sputtering.

b).- Caracterización por SEM

En las muestras pirolizadas a 1300°C (etapa 2) durante 2, 4, 8, 12 horas pueden distinguirse diferentes zonas características. En ciertas áreas se observa que la estructura original no sufre alteración morfológica, conservándose prácticamente la forma original de la cascarilla en la parte externa, lo cual resulta interesante, ya que la estructura celular propia de estos materiales parece ser topológicamente muy estable. Se observa una segunda zona donde existe un crecimiento de estructuras en forma de agujas (parte externa), y una tercera zona en la que se distingue la formación de una gran cantidad de fibras tanto en la parte interna como en la externa. Lo anterior se puede observar en las micrografías 3.4,

3.5, y 3.6 respectivamente. En la micrografía 3.7 se observa una zona de la cascarilla en la podemos notar los efectos de la pirólisis sobre la superficie dentada.

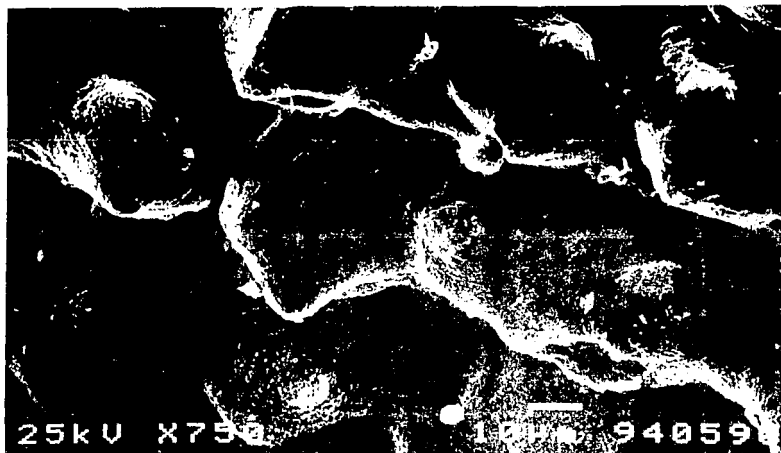


Figura 3.4 .- Se observa una zona en la que la estructura conserva las características y formas dentadas de la estructura original presentada por la cascarilla de arroz (muestra a 1300°C durante 8 horas).

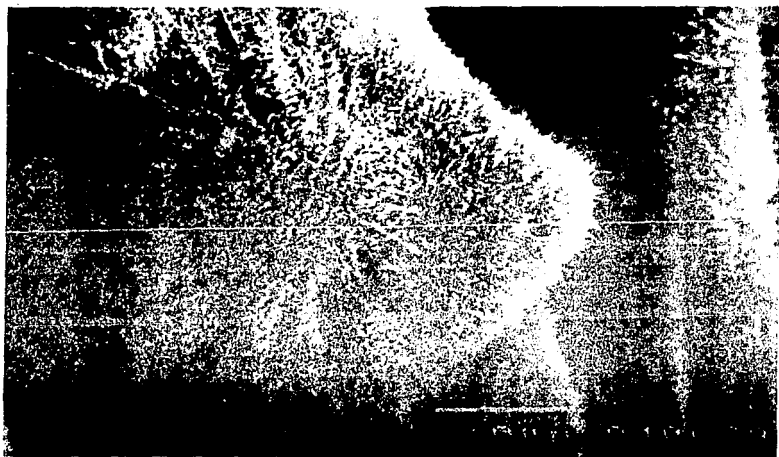


Figura 3.5.- Se presenta una zona donde existe un crecimiento de cristales en forma de agujas sobre la superficie de la cascarilla de arroz de la parte externa, pirolizada a 1300°C durante 8 horas con un diámetro aproximado de 0.25 μm .



Figura 3.6.- Se muestra una zona de la cascarilla pirolizada a 1300°C durante 8 horas. Se observa la formación de fibras alargadas con un diámetro aproximado de 0.16µm, este tipo de estructuras se forman tanto en la parte externa como en la interna.

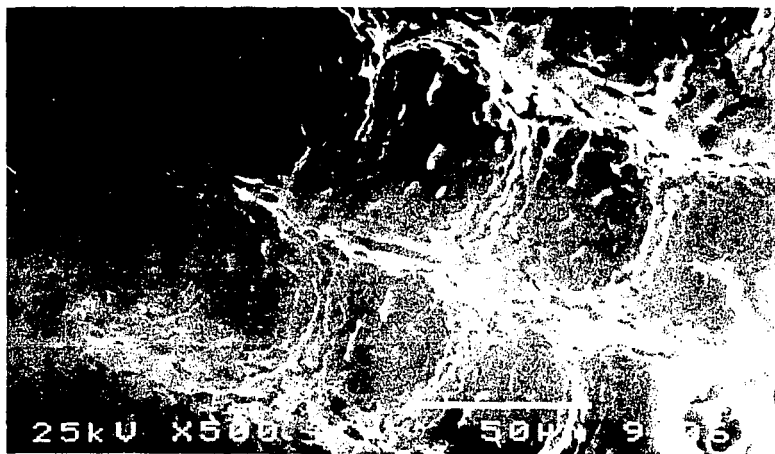


Figura 3.7.- Se muestra una zona, en la que se aprecian los efectos que sufre la parte externa de la cascarilla de arroz pirolizada a 1300°C durante 8 horas.

La muestra pirolizada durante 12 horas en la segunda etapa, además de las tres zonas que fueron localizadas en las muestras mencionadas anteriormente, presenta una región en la que existe formación de partículas con una estructura en forma de esferas del orden de $1\mu\text{m}$, como se muestra en la Figura 3.8. Estas partículas también se observaron en las muestras pirolizadas a 1300°C , para los diferentes tiempos de tratamiento. Sin embargo, la cantidad en la que se encontraron es relativamente menor que en las muestras pirolizadas a 1400°C . En la Figura 3.8 a, se presenta el espectro de EDS, realizado a las partículas esféricas. A partir de este análisis semicuantitativo, se encontró que la composición de estas estructuras esféricas es de un 46.21% de Silicio y 53.79% de oxígeno lo que corresponde estequiométricamente a la molécula de SiO_2 , corroborando de este modo su composición.

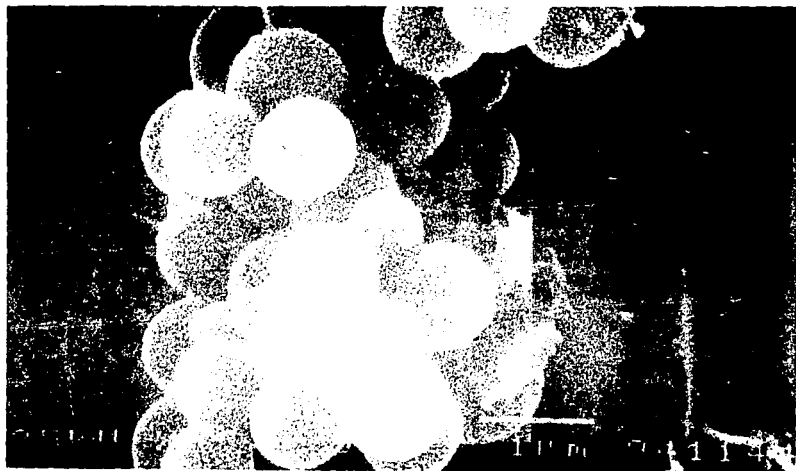


Figura 3.8.- Micrografía de la cascarilla pirolizada a 1300°C durante 12 horas. Se observa la presencia de estructuras en forma de partículas esféricas del orden de 1 μ m.

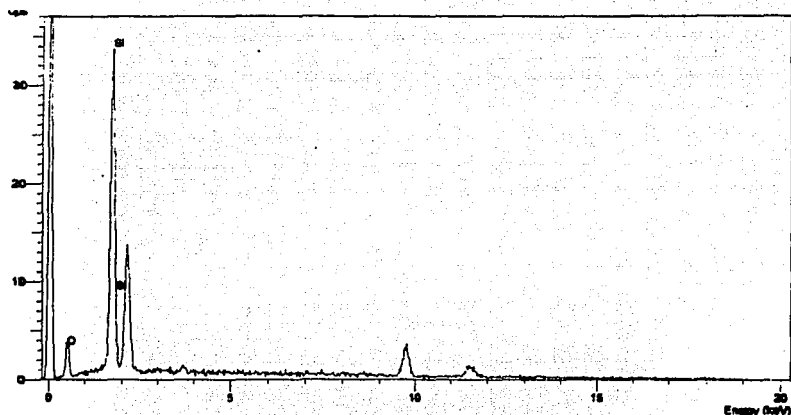


Figura 3.8 a.- Espectro de EDS correspondiente a las partículas esféricas observadas en la Fig. 3.8.

Por otra parte, se pirolizó la cascarilla de arroz en atmósfera de argón, manteniendo el tiempo constante a 8 horas y variando la temperatura a 1200°C y 1400°C.

En el caso de la muestra pirolizada a 1200°C se observó que en gran parte la cascarilla aun conservaba su estructura original como se muestra en la Fig.3.9, comenzando la formación de fibras sobre la superficie de la cascarilla.

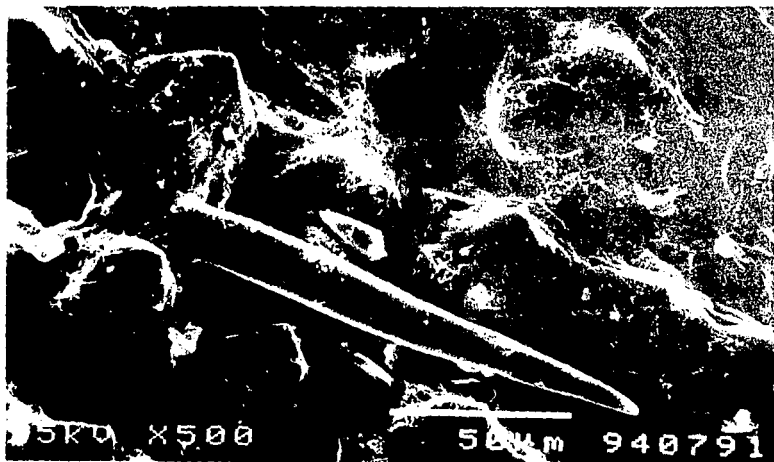


Figura 3.9.- Se muestra la cascarilla de arroz pirolizada a 1200°C durante 8 horas, notando que aun conserva su estructura original, donde es distigible uno de los "pelos" característicos de esta subespecie.

En el caso de la muestra que se pirolizó a 1400°C se observa que aun existen zonas en las que se distingue la estructura original sobre las que hay un crecimiento de estructuras en forma de agujas, y otra en las que hay formación de fibras con un diámetro aproximado de 0.2 μm , como se muestra en las Figs. 3.10 y 3.11, respectivamente. Finalmente en la Fig. 3.12 se muestra una micrografía en la que se eliminó el SiO_2 , por reacción con HF (1:1), observándose con bastante claridad las fibras, que presentan un diámetro de alrededor de 0.2 μm . Realizando un análisis WDS a las estructuras en forma de fibras, correspondientes a la Fig. 3.12, determinando de manera cualitativa que estan constituidas unicamente por carbón y silicio, como se muestra en el espectro de WDS en la Figura 3.12 a.



Figura 3.10.- Se muestra la cascarilla pirolizada a 1400°C durante 8 horas. En esta zona se observa que aun se conserva la estructura dentada de la cascarilla sobre la que existe un crecimiento de agujas.

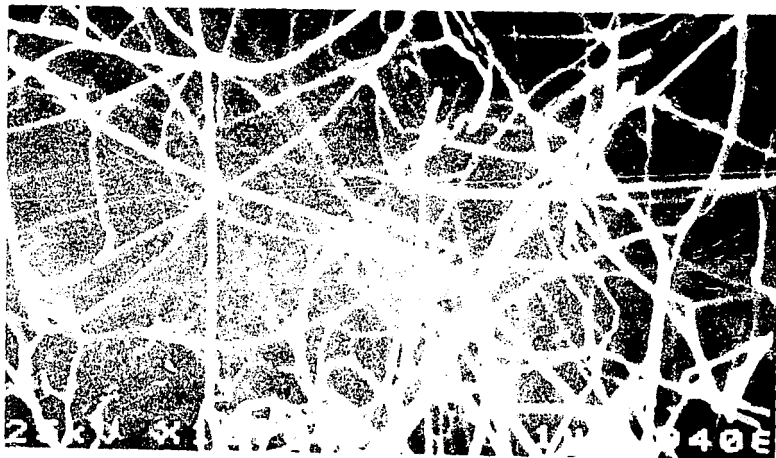


Figura 3.11.- Se muestra una región en la que aparecen las fibras formadas después de la pirólisis de la cascarilla de arroz a 1400°C , éstas se presentaba tanto en la parte externa com interna.

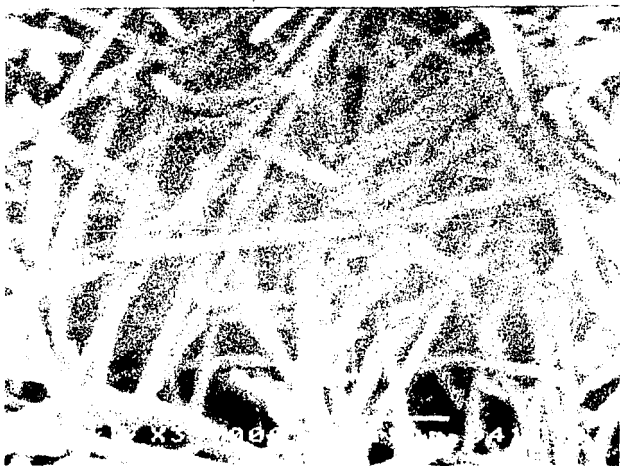


Fig. 3.12.- Fibras encontradas en la muestra de cascarilla de arroz pirolizada a 1400°C durante 8 horas en la que se ha eliminado el SiO_2 .

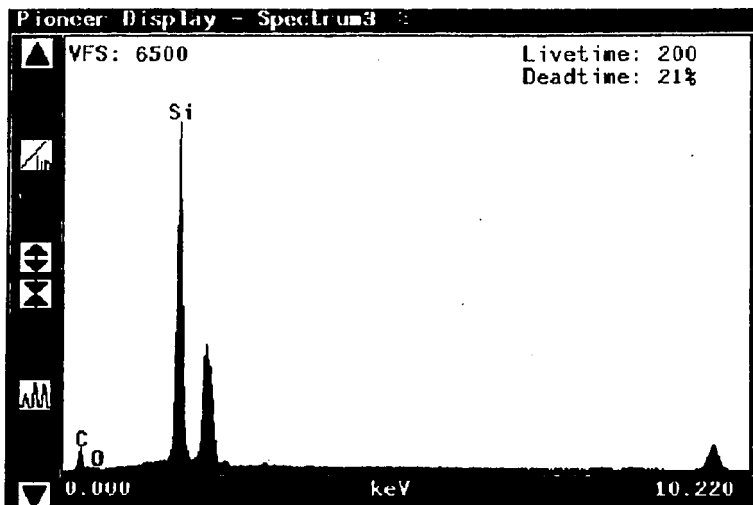


Figura 3.12 a .- Espectro de WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy) de las estructuras en forma de fibras observadas en al Fig. 3.12.

c).- Discusión de los resultados.

A partir de las observaciones realizadas a través de SEM, se puede determinar que, durante la segunda etapa de pirólisis de la cascarilla de arroz, al variar tanto la temperatura como el tiempo en el que se realiza el proceso, se pudieron identificar tres estructuras características resultantes de la transformación de la estructura original de la cascarilla de arroz. Se observó el crecimiento de agujas de $0.25\mu\text{m}$ de diámetro sobre la superficie externa, formación de fibras de $0.16\mu\text{m}$ constituidas por carbón y silicio (como se muestra en el análisis WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy), y partículas esféricas de $1\mu\text{m}$ de diámetro, tanto en la superficie externa como en la interna, mismas que se analizaron por EDS (Electron Dispersive Spectroscopy). Los resultados indican que la composición de las partículas esféricas corresponde a la estequiometría del óxido de silicio. La formación de estas últimas se favorece con el aumento de la temperatura y, por lo tanto, se encuentran en mayor cantidad a 1400°C . Sin embargo, se observó su formación a 1300°C , para los diferentes intervalos de tiempo, pero en menor cantidad. En las diferentes condiciones en las que se realizó la pirólisis se encontraron áreas en las que la muestra aún conservaba su morfología original y las fibras son las estructuras que se presenta en mayor cantidad como consecuencia del proceso de transformación de la cascarilla de arroz.

III.3.2 ANALISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Para la determinación de las fases cristalinas formadas durante la pirólisis en las diferentes condiciones utilizadas en el proceso de obtención de β SiC, después de eliminar el carbón en exceso, se realizó un estudio de difracción de rayos X por el método de polvos para cada una de las muestras obtenidas.

Para las muestras obtenidas en la segunda etapa de pirólisis, se encontraron fundamentalmente β -SiC y SiO_2 , con sus máximos más intensos localizados a 36 y 21 grados para 2θ , respectivamente. Con el fin de verificar la formación del carburo de silicio y evitar confusiones debidas a las contribuciones de los máximos correspondientes a las fases de SiO_2 , que pueden traslaparse con algunas reflexiones del SiC, se eliminó el SiO_2 mediante un tratamiento con HF en solución acuosa 1:1 y se analizó posteriormente la muestra resultante.

a).- Preparación de las muestras.

1.-Se molieron las muestras hasta obtener un polvo bastante fino.

2.-Se colocaron en la cavidad del portamuestra compactándola de forma que la superficie de la muestra quedara completamente plana con respecto a la superficie del portamuestras.

b).- Caracterización por DRX.

En el caso de las muestras obtenidas a 750-850°C en atmósfera de argón se observó que aún no se llevaba a cabo la cristalización, ya que no existían máximos de difracción bien definidos, por lo que únicamente se presentan los cambios que sufren las muestras durante la segunda etapa a 1300°C variando el tiempo del proceso para 2, 4, 8 y 12 horas, como se muestra en la Fig. 3.12.

Los resultados del efecto de la temperatura se muestran en la Fig. 3.13, donde se analizan las muestras en las que el tiempo del proceso se mantiene constante a 8 horas y se varía la temperatura a 1200°C, 1300°C y a 1400°C. Se observan cambios tanto en intensidad como en el ancho de los máximos correspondientes a $2\theta = 36$ grados. Para una temperatura de 1400°C, se observa el crecimiento de un máximo a 60 grados para 2θ , que es característico del carburo de silicio en su fase β , como se determina al comparar el difractograma experimental con el propuesto en la literatura internacional.^(21,22,23)

Debemos aclarar que aunque en las tablas JCPDS de difracción disponibles no es fácil encontrar datos del β -SiC sino sólo α -SiC, la fase β del carburo de silicio ha sido descrita en términos de su difracción de rayos X por muchos autores,^(21,22,23) tanto en sistemas parecidos al nuestro como en métodos de preparación totalmente distintos. Finalmente se logró localizar los datos de las JCPDS para la fase β , y al comparar con los datos experimentales que obtuvimos, se

encontró una perfecta coincidencia, lo que no ocurre con la fase α . Dicha comparación se muestra en la Fig. 3.14, donde los máximos de α y β se han señalado.

Para 1200°C, la fase identificada de SiO_2 corresponde a cristobalita ($2\theta = 22$), según se observa en el difractograma 3.15. En el caso de la muestra a 1300°C, además de comparar el espectro de difracción de rayos X con el patrón de cristobalita de las JSPDS se comparó también con la fase del SiO_2 conocida como tridimita.

En la Fig. 3.16 se muestran las posibles intensidades de tridimita, que son muy pequeñas, del orden del ruido del fondo, lo cual indica que probablemente no existe formación de tridimita. En todo caso, nuestra resolución no permite asegurar que exista tridimita, aunque un autor (2) asegura su presencia. Nuestros resultados indican que tal autor o tendría un sistema diferente o asignó equivocadamente las reflexiones. Lo que se corroborar al analizar el difractograma de la muestra que se pirolizó en la segunda etapa a 1400°C (Fig.3.17), donde se observa de manera cualitativa que los máximos más intensos corresponden a la cristobalita. Por otra parte, a ésta temperatura observamos que el máximo a $2\theta = 36$, cambia de intensidad y de, al compararlo con los datos experimentales encontramos que se favorece la conversión de la fase β SiC, como se muestra en la Fig.3.18, donde se compara con el patrón de difracción de rayos X tomado de la literatura,⁽²³⁾ en la cual la síntesis de β SiC se realiza a partir del proceso VLS, que es un método completamente diferente, aunque el resultado es

equivalente; sus resultados coinciden muy bien con el patrón experimental que se obtiene en el presente trabajo, sin eliminar SiO_2 . En esta misma figura se presenta el patrón de difracción de la muestra al eliminar el SiO_2 , observando que los máximos corresponden al β SiC y se compara con el patrón del α SiC, que no coincide con los resultados que se obtuvieron en el presente trabajo. Esto confirma la formación de la fase β del SiC.

En la Fig. 3.19, se observa el patrón de difracción a 4 horas, el cual parece el de un material amorfo, mientras que a 8 horas, ambas son SiO_2 , se observa claramente el comienzo de un proceso de cristalización, En este caso, mostramos una amplificación de los patrones con el objeto de mostrar el efecto de la temperatura en la cristalización del SiC.

Estos resultados de rayos X serán más claros y harán mayor sentido después de que, en la siguiente sección de este capítulo, analicemos los resultados de espectroscopía infrarroja.

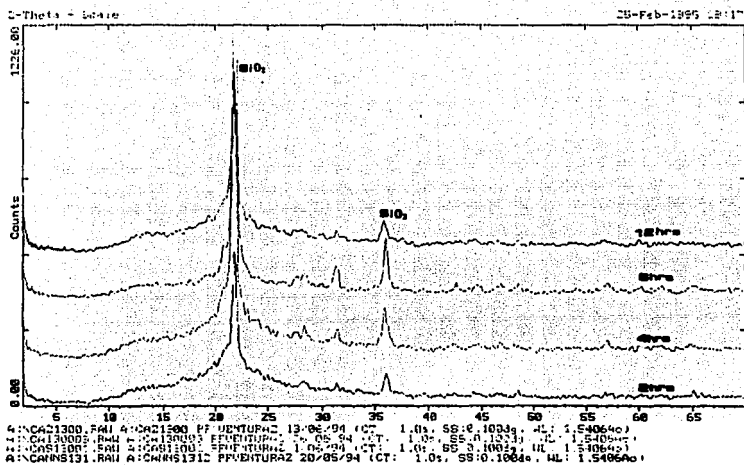
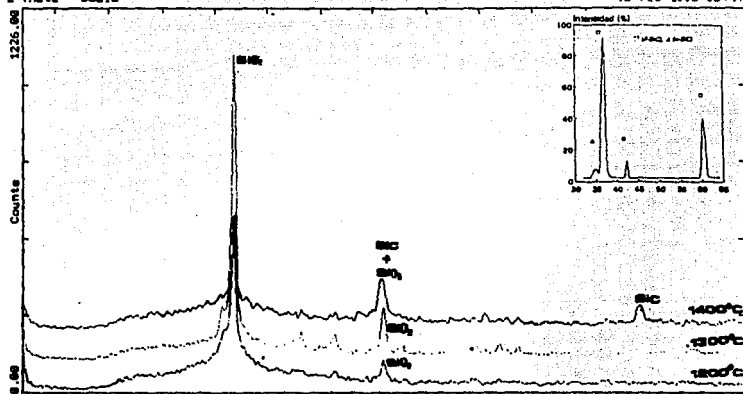


Figura 3.12.- Difractograma la muestra pirolizada en atmósfera de argón en la segunda etapa, manteniendo la temperatura constante a 1300°C durante 2,4,8 y 12 horas.

Z-Theta - Scale

18-Feb-1995 16:47



C:\DIFFRAC\VENTURA\CA1200N.RAW CA1200N PFVENTURA3 19:07:94 CT: 1.0s, SS:0.100dp, WL: 1.5406nm
C:\DIFFRAC\VENTURA\CA1300N.RAW CA1300N PFVENTURA3 19:07:94 CT: 1.0s, SS:0.100dp, WL: 1.5406nm
C:\DIFFRAC\VENTURA\CA1400N.RAW CA1400N PFVENTURA3 19:07:94 CT: 1.0s, SS:0.100dp, WL: 1.5406nm

cambios que sufre la cascarilla carbonizada al pirolizarla en atmósfera de argón fijando el tiempo a ocho horas y variando la temperatura a 1200°C, 1300°C y 1400°C.

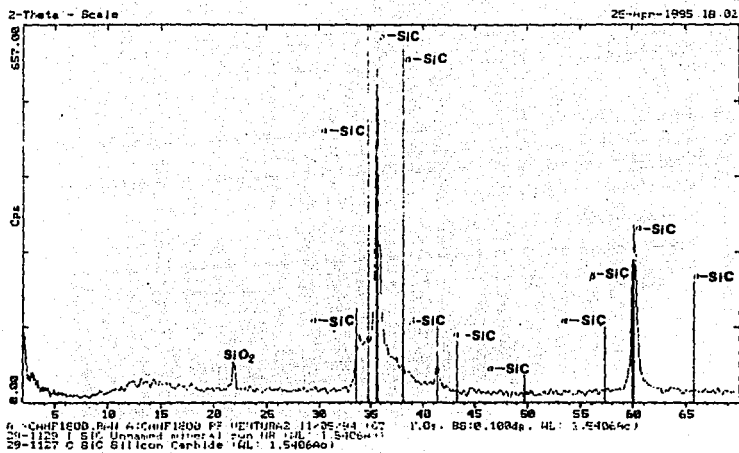


Figura 3.14 Difractograma de la muestra obtenida en la segunda etapa 1400°C y al eliminar el SiO₂, en donde se compara las fases α y β del SiC con el patrón de las tarjetas JSPDS.

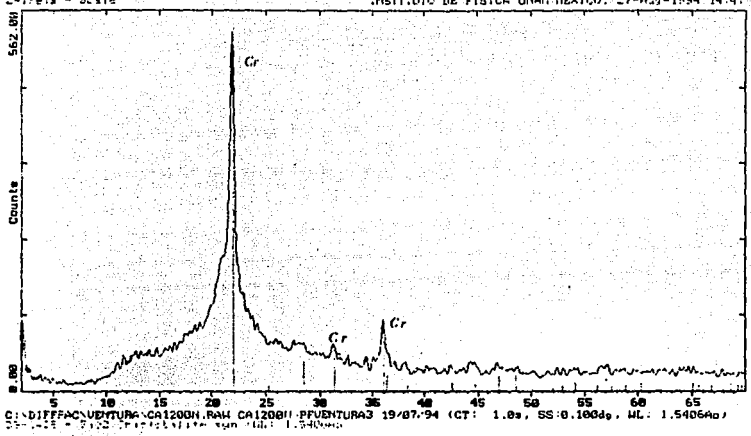


Figura 3.15.- Difractograma donde se compara el patrón de las JSPDS de la cristobalita con la muestra obtenida 1200°C pirolizada en atmósfera de argón durante ocho horas.

FALLA DE ORIGEN

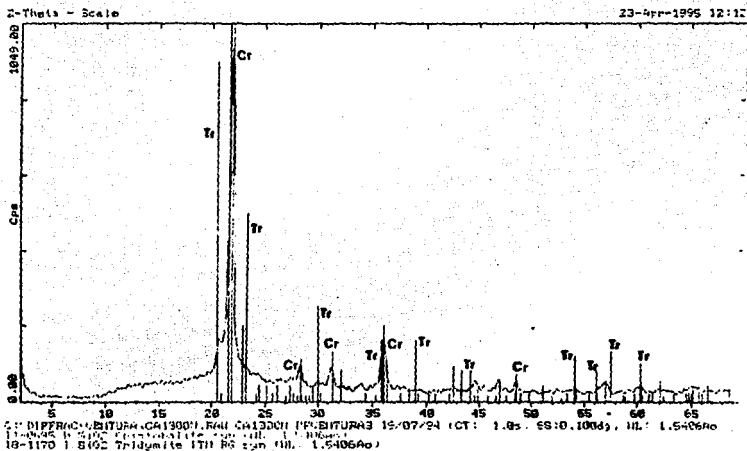


Figura 3.16.- Difractograma donde se comparan los patrones de cristobalita y la tridimita con la muestra obtenida por pirólisis a 1300°C en atmósfera de argón durante 8 horas.

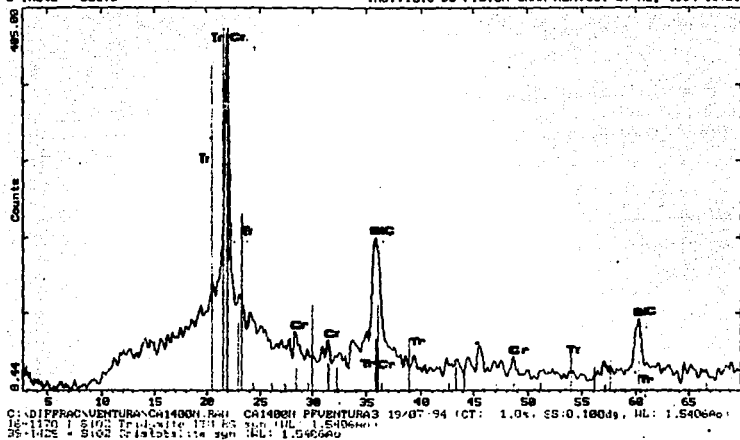


Figura 3.17.- Difractograma en el que se observa la muestra pirolizada en atmósfera de argón a 1400°C, comparándola el patrón JSPDC de la tridimita y cristobalita.

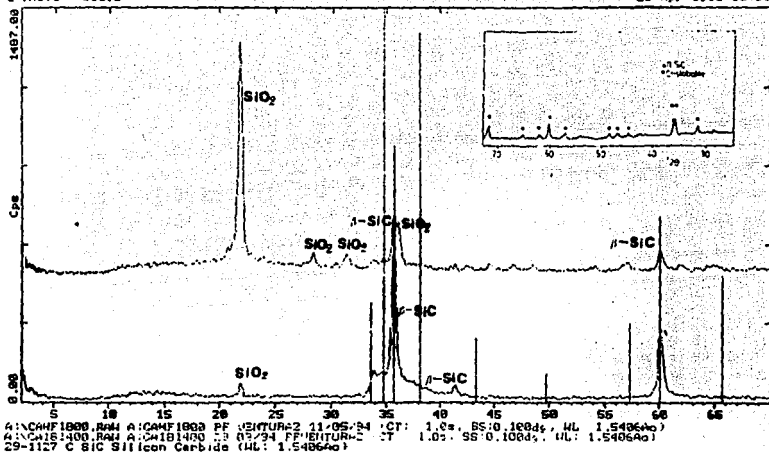


Figura 3.18.- Difractograma en el que se analiza una de las muestras en la que se ha eliminado el SiO_2 con HF con respecto a la que contiene SiO_2 , observando claramente los máximos correspondientes a carburo de silicio fase β , comparándose con la muestra sin eliminar el SiO_2 y la fase α del SiC de las JSPDS.

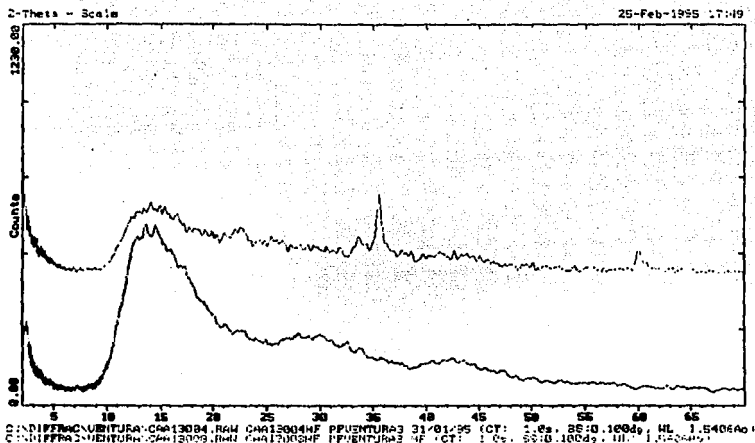


Figura 3.19.- Patrones de difracción de rayos X para la muestra tratada a 4 y 8 horas a 1300°C , donde a 4 horas se observa una estructura amorfa, mientras que a 8 horas aparecen claramente los máximos de difracción.

c).- Discusión de los resultados.

A partir de los resultados mencionados anteriormente se determina que bajo las condiciones en las que se realiza el proceso de pirólisis entre 1200 y 1400°C se tiene unicamente la formación de SiO_2 en la fase llamada cristobalita y que a 1400°C durante ocho horas se obtienen las mejores condiciones para el crecimiento del carburo de silicio en su fase β , lo que se puede determinar en base a las observaciones cualitativas relacionadas con los cambios en la intensidad y el ancho del máximo a $2\theta = 36$, además de un crecimiento evidente del máximo a $2\theta = 60$ característico de la fase β -SiC. A partir del análisis del difractograma que se muestra en la Fig. 3.19, en el que se ha eliminado el SiO_2 , se observa claramente la formación de carburo de silicio al compararlo con la muestra que contiene SiO_2 y con el patrón de JCPDS correspondiente al α SiC, así como su comparación con el difractograma obtenido de la literatura.⁽²³⁾ Debemos mencionar que otros autores en la literatura internacional aseguran la presencia también de la fase α -SiC, a partir de un sólo máximo en el patrón de difracción. Nuestros resultados indican que si se forma la fase α , es en proporciones muy pequeñas, ya que el máximo que podría corresponder al α es muy pequeño.

III.3.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR).

El estudio de espectroscopia infrarroja permite identificar los grupos químicos funcionales que constituyen a las muestras de cascarilla de arroz a través de los diferentes procesos a los que fueron sometidos. De esta manera se confirma parte de la información obtenida a partir de difracción de rayos-X, y además se pueden identificar otros materiales cuya estructura no sea cristalina, así como los cambios que sufre la cascarilla de arroz a las diferentes temperaturas a las que es sometida durante el proceso de pirólisis para la obtención del carburo de silicio. A partir de la información de DRX se conoce que en el proceso de pirólisis se obtienen las siguientes estructuras : SiO_2 fundamentalmente en su fase de cristobalita, así como SiC en su fase β , las proporciones relativas de cada una dependen del tiempo de tratamiento, por lo que nos enfocaremos a estudiar a través de FTIR estos cambios.

a) Preparación de las muestras.

1) Las muestras obtenidas se molieron hasta obtener un polvo bastante fino.

2).- Las muestras molidas se mezclaron con KBr.

3).- Se utilizó un espectrofotómetro Nicolet 510 FTIR en el intervalo de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .

b).- Caracterización por FTIR.

En la Tabla III.3 se muestran las bandas características correspondientes a la cristobalita, tridimita y carburo de silicio.⁽²⁵⁾ En la Tabla III.4 se presentan las bandas encontradas en los espectros correspondientes a la cascarilla de arroz (Fig. 3.20) y la cascarilla de arroz tratada a 700°C (Fig. 3.21) en la primera etapa. El espectro de la cascarilla de arroz está formado por un arreglo múltiple de bandas, que reflejan la complejidad de su composición. En él deben destacarse las bandas en el intervalo de 1200 a 450 cm^{-1} que son las representativas del SiO_2 , según se vió en la tabla III.3; en concreto, entre 1200 y 1000 cm^{-1} aparecen una banda ancha que contiene a las vibraciones más intensas de los enlaces Si-O. En el espectro de la cascarilla tratada a 700°C se observa que desaparecen las bandas correspondientes a los compuestos volátiles y permanece un arreglo de bandas de frecuencias similares a las de la cristobalita, que se presentan en la Tabla III.3. Este espectro debe corresponder a un SiO_2 de baja cristalinidad dada la temperatura de tratamiento

En la tabla III.5 se dan las bandas obtenidas al pirolizar las muestras en la segunda etapa durante ocho horas a 1200°C (Fig. 3.22), 1300 °C (Fig.3.23) y 1400°C (Fig. 3.24), así como las obtenidas manteniendo la temperatura a 1300°C durante 2 (Fig.3.25), 4 (Fig. 3.26), 8 (Fig. 3.27) y 12 (Fig. 3.28) horas.

Finalmente en la Tabla III.5 se muestran las bandas del SiC, del espectro al eliminar el SiO_2 (Fig.3.29). En términos generales, todos los espectros presentan características

similares, siendo sus arreglos de bandas muy parecidos a las de la cristobalita. A este respecto es de resaltar la presencia en prácticamente todos ellos la banda de intensidad media o débil aproximadamente a 620 cm^{-1} que es característica de la cristobalita. Esta banda se debilita en los espectros correspondientes a la muestra tratada a 1300°C a 12 horas (Fig. 3.28) y la tratada a 1400° por 8 horas (Fig. 3.24). En la muestra tratada con ácido fluorhídrico (Fig. 3.29) la identificación de SiC es clara. La banda a 810 cm^{-1} medida experimentalmente y que resulta con la mayor intensidad sólo puede asociarse a la banda de β SiC mostrada en la Tabla III.3. En la muestra tratada a 1400°C durante 8 horas (fig. 3.24) se observa además un ensanchamiento y un corrimiento de las bandas alrededor de 800 cm^{-1} que aparece centrada a 811 cm^{-1} y con un hombro a una frecuencia próxima a 940 cm^{-1} . Esta banda guarda una estrecha similitud con la banda principal del SiC (obtenida experimentalmente) de la Fig. 3.29, por lo que puede concluirse la presencia de β SiC en la muestra, junto con una cantidad todavía mayoritaria de SiO_2 .

TABLA III.3

Bandas características de la cristobalita, de la tridimita y del carburo de silicio.⁽²⁵⁾

| CRISTOBALITA | TRIDIMITA | CARBURO DE SILICIO β |
|--------------|-----------|----------------------------|
| 1200 | | |
| 1166 | | |
| 1098 | 1100 | 1090 |
| 792 | 790 | 940 |
| 622 | | 830 |
| 488 | 480 | 470 |

TABLA III.4

Bandas características de la cascarilla de arroz y de la pirolizada en argón en la primera etapa

| FIG. 3.20 | FIG. 3.21 |
|-----------|-----------|
| 1100 (b) | 1104 (b) |
| 811 s | 821 (m) |
| 714 s | 731 (m) |
| 676 s | 683 (m) |
| 466 s | 480 (m) |

Donde b = banda ancha, s = banda intensa, m = banda de intensidad media y w = banda de intensidad débil.

TABLA III.5

Bandas características de los espectros de infrarojo de las muestras pirolizadas de la cascarilla de arroz.

| FIG. 3.22 | FIG. 3.23 | FIG. 3.24 | FIG. 3.25 | FIG. 3.26 | FIG. 3.27 | FIG. 3.28 | FIG. 3.29 |
|-----------|-----------|---------------------|-----------|---------------------|-----------|-----------|-----------|
| 1103 (w) | 1107 (S) | 1129 (S) | 1099 (w) | 1098 (S) | 1114 (S) | 1105 (S) | 1094 (w) |
| 794 (m) | 796 (m) | 940 (vw) 811 (m) | 795 (m) | 794 (m) 577 (sm) | 795 (m) | 798 (m) | 801 (s) |
| 621 (w) | 620 (w) | 620 (vw) | 620 (w) | 620 (w) | 621 (w) | | 601 (m) |
| 480 (m) | 498 (m) | 480 (m) | 478 (m) | 487 (m) | 485 (m) | 480 (m) | 560 (m) |

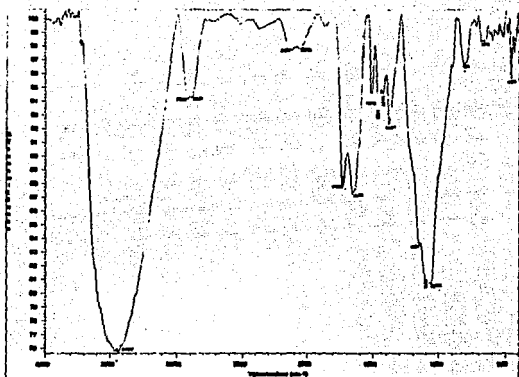


Figura. 3.20.- Espectro de infrarrojo de la cascarilla de arroz sin ninguna modificación.

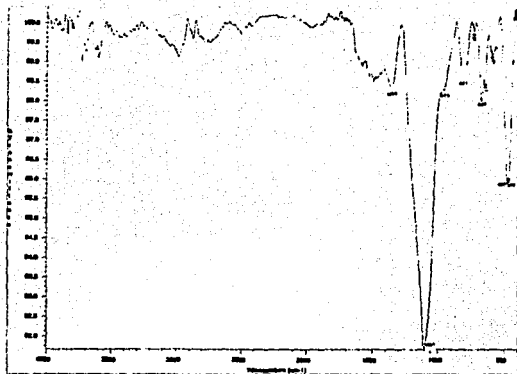


Figura. 3.21.- Espectro de infrarrojo de la cascarilla de arroz pirolizada en la primera etapa.

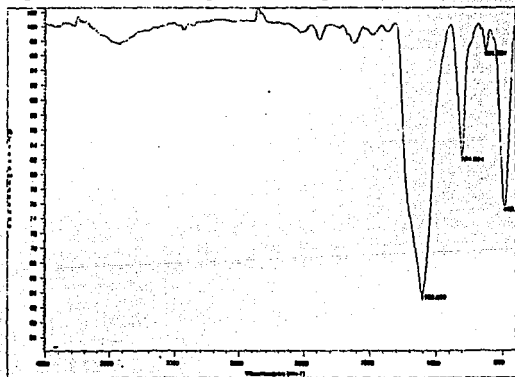


Figura. 3.22.- espectro de infrarrojo de la cascarilla de arroz pirolizada en la segunda etapa durante 8 horas a 1200°C.

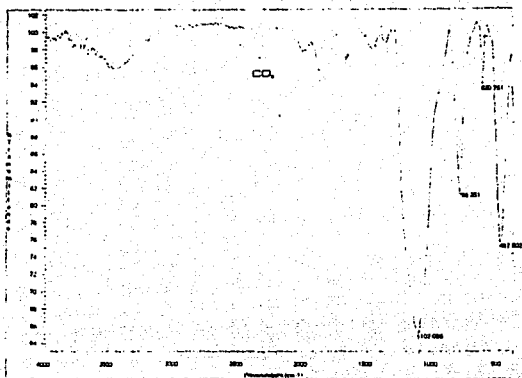


Figura. 3.23.- Espectro de infrarrojo de la cascarilla pirolizada en la segunda etapa durante 8 horas a 1300°C.

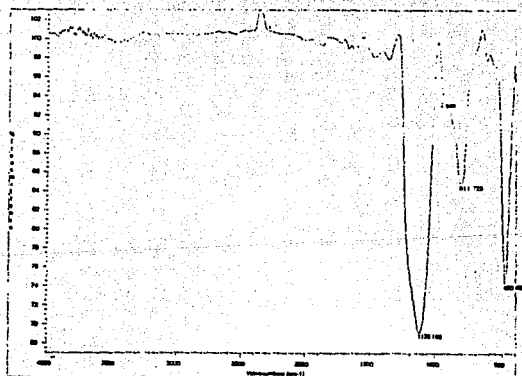


Figura. 3.24.- Espectro de infrarrojo de la cascarilla pirolizada en la segunda etapa durante 8 horas a 1400°C.

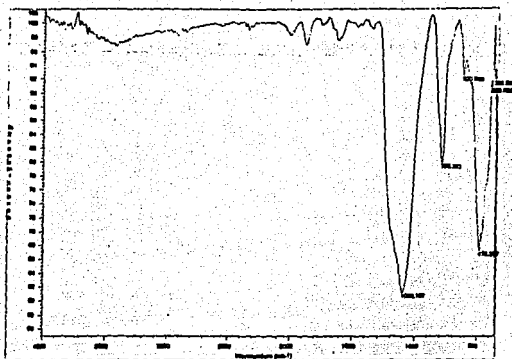


Figura 3.25.- Espectro de infrarrojo de la cascarillade arroz pirolizada en la segunda etapa a 1300°C durante 2 horas.

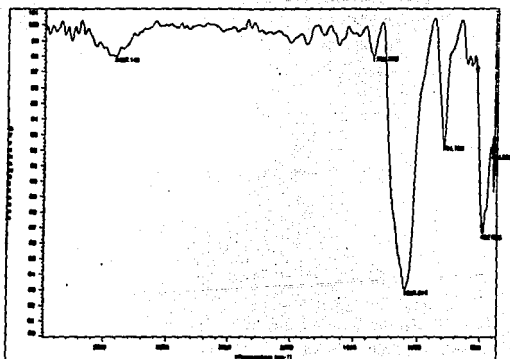


Figura 3.26.- Espectro de infrarrojo de la cascarilla de arroz pirolizada a 1300°C durante 4 horas.

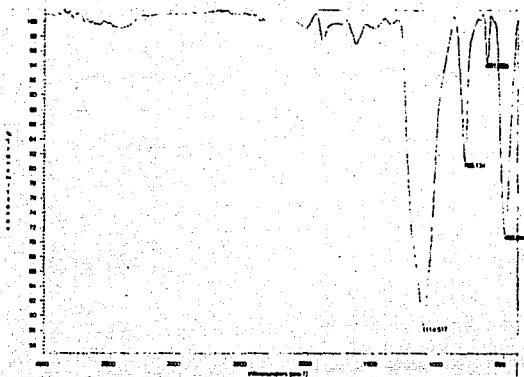


Figura 3.27.- Espectro de infrarroja de la muestra de la cascarilla pirolizada a 1300°C durante 8 horas.

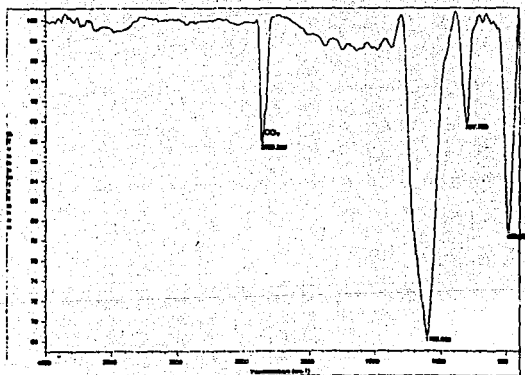


Figura 3.28.- espectro de infrarrojo de la muestra de cascarilla de arroz pirolizada a 1300°C durante 12 horas.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

FALLA DE ORIGEN

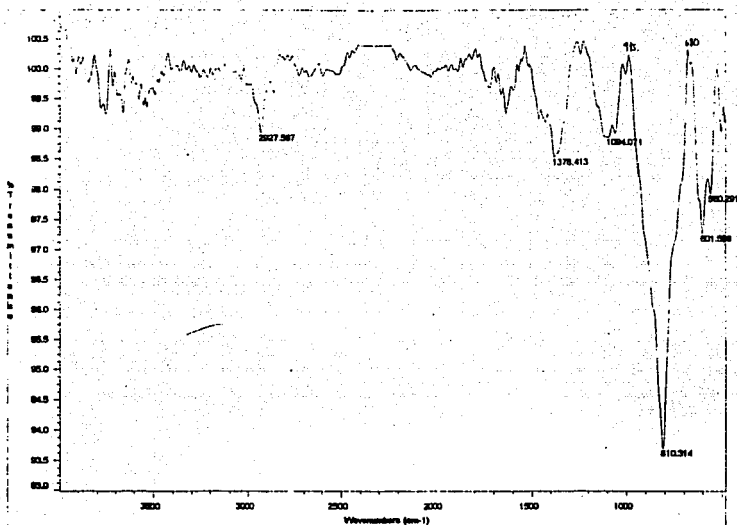


Figura 3.29.- Espectro de Infrarrojo de la muestra tratada a 1400°C por ocho horas, después de eliminar el SiO₂ por tratamiento con HF se observa la espectro del carburo de silicio con su banda mas intensa a 810 cm⁻¹ y que se ensancha por la contribución de los hombros en ambos lados de la misma.

c).- **Discusión de los resultados.**

Los cambios más notables en los espectros de FTIR se observan en el espectro de la muestra de cascarilla de arroz sin ninguna modificación, con respecto al espectro de la cascarilla de arroz pirolizada a 750-850°C y se deben principalmente a que existe un 59.6% de materiales volátiles.

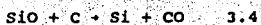
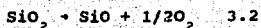
De los espectros de las muestras tratadas térmicamente se obtiene conclusiones semejantes a las presentadas en el estudio por DRX. Los espectros de las muestras tratadas a 1300°C corresponden básicamente a los de la cristobalita, sin que haya evidencia de formación de cantidades significativas de SiC. Por el contrario, en la muestra tratada a 1400°C, hay una evidencia de que se obtiene una cantidad significativa de β SiC, lo cual se corrobora al analizar el espectro mostrado en la fig. 3.28, donde se observa la muestra después de eliminar el SiO₂ que existe una banda 810 cm⁻¹ que es característica del β SiC. Sin embargo existe una cantidad mayoritaria de SiO₂, como se observa en los espectros de las muestras que no han sido tratadas con HF.

III.4 CONDICIONES PARA LA FORMACIÓN DE SiC.

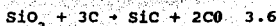
Como se mencionó en un capítulo anterior, la forma industrial de fabricar SiC es a partir de arena y carbón de coque requiere temperaturas muy altas, cercanas a los 2000°C. Es por esto, y debido a la gran importancia tecnológica del SiC como abrasivo, refractario y/o refuerzo para otras cerámicas, que resulta muy importante el buscar alternativas para la fabricación de dicho material, con la expectativa de crear nuevas tecnologías en ese campo.

Existen en la literatura internacional reportes sobre el uso de catalizadores (principalmente a base de Fe) que disminuyen varios cientos de grados Celsius la temperatura de procesamiento del SiC. Sin embargo, existen muchas menos publicaciones sobre el uso de un sistema que no requiera el uso de catalizadores, por lo que nuestros resultados tienen un potencial muy interesante. Aunque, como ya se ha citado, se ha reportado con anterioridad la obtención de SiC a partir de la cascarilla de arroz, la sencillez de nuestro método, su eficiencia y, sobre todo, el hecho de que no se había llevado a cabo en nuestro país un proyecto equivalente (a pesar de algunos estudios previos sobre la obtención de SiO₂ amorfo de alta pureza a partir de la cascarilla de arroz⁽²⁶⁾), hacen relevante el presente trabajo.

En cuanto a las razones físicas y químicas de por qué es posible obtener SiC a temperaturas de alrededor de 1300°C sin necesidad de catalizador, algunos trabajos nos permiten tener elementos para la explicación. Como se ha reportado,^(24,27) la reacción se lleva en los siguientes pasos:



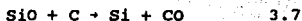
Obteniendo la siguiente reacción global:



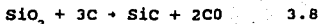
Termodinámicamente hablando, de acuerdo a la literatura,⁽²⁷⁾ la reacción de SiO_2 y C sólo se lleva a cabo arriba de 1550°C si la presión de CO es de 1 atmósfera. De hecho, estudios previos han demostrado que la presión de CO en el sistema es determinante para la temperatura de conversión, ya que si la presión de CO disminuye a 10^{-5} atmósferas, la temperatura de reacción disminuye, en teoría, hasta 900°C . Entonces, como en nuestro sistema tenemos flujo forzado de Argón, la presencia de CO y CO_2 es mínima, debida ya sea a impurezas en el Ar o, más probablemente, por aire residual en el horno. De cualquier forma, es claro que la pequeña presión en nuestro sistema explica la relativamente baja temperatura a la que se ha logrado la síntesis. Además, se ha reportado en un trabajo ruso,⁽²⁸⁾ diagramas de fase de Si, C, O, desde 1000°C hasta 3000°C , encontrándose en todos los casos la formación de SiC vía la descomposición de SiO_2 .

III.5 Análisis de la cinética de formación de SiC en el sistema estudiado.

En las dos reacciones finales en la formación de SiC, dadas por las expresiones siguientes:



y



la constante cinética de equilibrio vienen dadas, respectivamente por:

$$K_c = \frac{[\text{Si}][\text{CO}]}{[\text{SiO}][\text{C}]} \quad 3.9$$

$$K_c = \frac{[\text{SiC}][\text{CO}]^2}{[\text{SiO}_2][\text{C}]^3} \quad 3.10$$

De acuerdo con las condiciones de nuestros experimentos, el arrastre del CO por el argón cambia la presión parcial del primero, con un cambio concomitante de la constante de equilibrio (Ec. 3.7). Esto disminuye la actividad de recombinación del silicio y el oxígeno, favoreciendo entonces la reactividad del Si con el C para formar el SiC. Si a esto añadimos el hecho de que la silice de la cascarilla de arroz es amorfo, presentando entonces una mayor área superficial para la reacción, podemos entender la disminución en la energía de activación de la reacción y, finalmente, que el SiC se puede formar a temperaturas muy por debajo de las utilizadas en los procesos convencionales de síntesis.

De los datos experimentales nos sería posible obtener la concentración de SiO₂ y de C. Sin embargo, como la reacción que

se ha efectuado es incompleta ya que no todo el SiO_2 se logró transformar en SiC , el SiO_2 remanente se eliminó mediante un lavado con HF , por lo que no es posible establecer con precisión cuantitativamente las concentraciones finales .

Por lo anterior, y de acuerdo a metodologías de cinética química^(29,30) se realizó el siguiente análisis:

A partir de la ecuación obtenida por Arrhenius dada por la siguiente expresión:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad 3.11$$

Donde A y E_a son constantes características de la reacción y R es la constante de los gases. E_a es la llamada energía de activación de Arrhenius y A es el factor preexponencial o el factor A de Arrhenius.

Para determinar k en nuestro experimento se tomaron los promedios del porcentaje de la pérdida de peso, de las muestras obtenidas en la segunda etapa, y se obtuvo la gráfica del $\ln k$ contra $1/T$, como se muestra en la Figura 3.30.

Determinación de la Energía de Activación

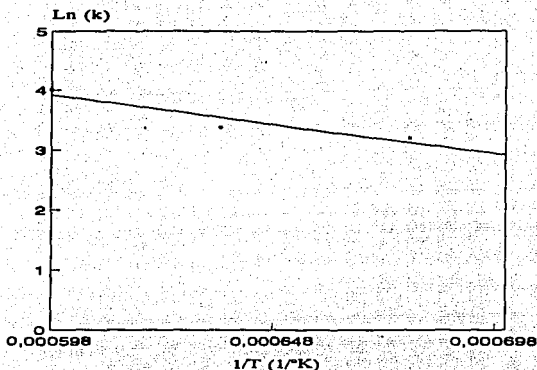


Figura 3.30.- Gráfica correspondiente al $\ln k$ contra $1/T$.

Entonces al aplicar el logaritmo natural a 3.11 obtenemos la siguiente relación:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad 3.12$$

por lo que la pendiente de la gráfica de la Figura 3.30 corresponde a $-E_a/RT$.

Como resultado, se tiene que la energía de activación en nuestro arreglo experimental es de 19.36 kcal/mol, mientras que en la literatura⁽³¹⁾ se reporta el valor de 15.6 kcal/mol, la cual representa una aceptable aproximación.

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

El estudio detallado de las condiciones adecuadas para la síntesis de β SiC a partir de cascarilla de arroz ayudará a optimizar la formación de fibras que permitan el diseño de materiales compuestos "composites" cerámica-cerámica que pueden ser utilizadas para altas temperaturas y con buenas características físicas y mecánicas.

En el proceso de carbonización de la cascarilla de arroz se obtuvo un 40.4% de rendimiento (residuo de la carbonización) con el sistema utilizado, siendo mayor al reportado en la literatura internacional de 38%. Además, el arreglo experimental usado es más sencillo que otros reportados.

A partir de la caracterización de la cascarilla de arroz, en la segunda etapa de pirólisis y eliminado el carbón excedente se puede concluir lo siguiente:

i) Por microscopía electrónica de barrido se observaron cuatro zonas diferentes a la estructura original presentada por la cascarilla de arroz. La primera correspondiente a estructuras en forma de agujas de 0.25 μm de diámetro, la segunda en formas de fibras de alrededor de 0.16- 0.20 μm de diámetro, una tercera constituida por partículas esféricas de 1 μm de diámetro en promedio que se encontraban en mayor cantidad cuando la muestra se pirolizaba a 1400°C, y una cuarta zona donde es posible apreciar los efectos sufridos por la cascarilla debido a la pirólisis. Así mismo se observó que, a pesar de los diferentes tiempos de tratamiento a los que fue sometida la cascarilla, existían zonas en las que se podía apreciar su estructura celular original, lo que indica la

estabilidad estructural de tal arreglo topológico, lo que resulta muy interesante. Adicionalmente, los resultados de EDS y WDS confirman la presencia de SiO_2 y fibras de SiC.

La observación de la muestra tratada con HF permitió corroborar que las estructuras en forma de fibras se conservan, desapareciendo las estructuras en forma de agujas, las partículas esféricas y la estructura original de la cascarilla. Estos últimos tipos de estructuras corresponden a diferentes morfologías del SiO_2 , que son disueltas por el HF y cuya composición había sido corroborada por EDS. El hecho de que las fibras resistan el ataque químico del HF es una evidencia adicional de que efectivamente son SiC, ya que, de otra forma, se disolverían en HF.

ii) La caracterización de la cascarilla de arroz de las muestra obtenidas en la segunda etapa de pirólisis, por medio de difracción de rayos X permite concluir que: a 1200, a 1300 y a 1400°C ocurre la formación de cristobalita en mayor cantidad, sin observar la formación de tridimita. En el caso de SiC se observó que a 1200°C se tenía una intensidad débil del máximo correspondiente al β -SiC en $2\theta = 36^\circ$. Una mayor intensidad relativa de este último máximo, con respecto al máximo correspondiente al SiO_2 , se observaba cualitativamente a 1400°C. En el caso en el que se mantuvo constante la temperatura 1300°C y se varió el tiempo de pirólisis, se observó un aumento en el ancho del máximo y una disminución en su intensidad a $2\theta = 36^\circ$, lo que indica el aumento relativo de la concentración de la fase β -SiC.

iii).- Al eliminar el SiO_2 con HF se observaron con bastante claridad los máximos correspondiente al β - SiC.

iv) En el análisis de espectroscopía infrarroja se observaron los cambios debidos a la eliminación de los

elementos volátiles en la cascarilla de arroz que corresponden al 59.6% en peso del total de la cascarilla. Este cambio fué más importante en la primera etapa de pirólisis. En la segunda etapa sólo fue posible determinar el espectro del SiC al eliminar el SiO₂ de las muestras, lo que permitió observar que, en la muestra tratada a 1400°C por ocho horas, junto con el arreglo de bandas del SiO₂, aparece la banda más intensa del β-SiC centrada a 811 cm⁻¹ y con su hombro característico a 940 cm⁻¹.

A partir de lo anteriormente expuesto se obtienen las siguientes conclusiones principales:

a) La temperatura más adecuada con el sistema de pirólisis que se cuenta para la formación de β-SiC en nuestras condiciones experimentales, es de 1400°C. Las razones termodinámicas detalladas, en términos de las fases presentes, estabilidad de las mismas y energías de activación, representan una interesante posibilidad de investigación.

b) A 1300°C el tiempo de pirólisis que permite obtener mayor formación de β-SiC, en forma de fibras es de 12 horas.

c) El aumento de la temperatura a 1400°C, así como el tiempo mayor a 8 horas favorece la formación de partículas esféricas de SiO₂ (cristobalita).

e) La variación de la temperatura produce cambios en las fases del SiO₂ de óxido de silicio amorfo a cristobalita a 1200°C, 1300 y 1400°C.

f) Se observó de manera cualitativa que el incremento de las concentraciones de partículas esféricas de SiO₂ se refleja en un aumento de fibras de SiC, por lo que se infiere que la formación de partículas esféricas de SiO₂ favorece la formación de fibras de SiC. La cinética de tal crecimiento, a partir de

la cual podría inferirse la energía de activación correspondiente, queda fuera del alcance de este trabajo, pero nuestros resultados ciertamente sientan las bases metodológicas para tal estudio.

A partir del proceso de pirólisis de la cascarilla de arroz y la eliminación del carbón que no reaccionó se obtiene una mezcla constituida mayoritariamente por SiO_2 (Cristobalita) y SiC. El material obtenido se puede utilizar en el reforzamiento de materiales cerámicos, así como su utilización para la obtención de un "composite" a partir de las estructuras obtenidas de la pirólisis (SiO_2 , SiC) que podría consistir en agregarle, por ejemplo alúmina con el propósito de formar mulita con el SiO_2 que constituye a la muestra.

Otra interesante posibilidad que deseamos proponer es la de la fabricación de materiales "composites in-situ", ya que, debido a la relativamente gran cantidad de grupos químicos funcionales así como de SiO_2 en sus diversas formas, el material desarrollado en esta tesis tendría enormes posibilidades de ser compatibilizado "in-situ", o sea, durante el proceso mismo de sinterizado y/o calcinado al mezclarse con otros cuerpos cerámicos. Esta línea de investigación, puede perseguirse a partir de las metodologías, técnicas y conceptos que han sido desarrollados en este trabajo.

APENDICE I

DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DEL HORNO PARA LA PIROLISIS DE LA CASCARILLA DE ARROZ EN LA PRIMERA ETAPA. ^(32,33)

Para poder obtener un proceso de carbonización adecuado para los fines que se persiguen durante el desarrollo del presente trabajo, fue necesaria la construcción de un horno que tuviera la característica de poder controlar la atmósfera, dado que si dicha pirólisis se realizaba en una atmósfera de aire, al reaccionar el carbón con el oxígeno, este tiende a escapar como CO o CO₂, lo cual no es conveniente para obtener el carburo de silicio en la segunda etapa. Por lo anterior se utilizó una atmósfera de argón que es inerte, permitiendo obtener un rendimiento del 40.40%. Se debe mencionar que en esta etapa de pirólisis de la cascarilla, existe contaminación del horno debido al carbón que reacciona, siendo la principal motivo por lo que se construyó este horno.

DISEÑO Y CONSTRUCCION DEL HORNO.

Se construye un horno cilíndrico de 4.2 cm de diámetro y 70 cm de largo de cerámica de alúmina de alta pureza, empleando una resistencia de alambre de Kanthal A-1 de un milímetro de diámetro, que puede trabajar hasta 1350 °C. Para la formación del filamento se utilizó un tubo de fierro de 5 cm de diámetro exterior sobre el cual se hizo una cuerda de 8 hilos/pulgada colocando 18 metros de alambre de Kanthal y calentándolo a 850 °C y enfriando de manera rápida introduciendolo en un recipiente con agua, de manera que el filamento queda formado y listo para ser colocado en el tubo de cerámica. Cuidando que las espiras se mantengan equidistantes, se pega al tubo con un cemento aislante del tipo QF180 de la Compañía Carborundum, que tiene una temperatura de trabajo de 1260 °C.

El filamento pegado sobre la cerámica es cubierto con cuatro capas de aislante térmico Durablankel 2600-1 de la compañía carborundum, que tiene espesor de una pulgada y una temperatura de trabajo de 1400°C, colocando una lámina de aluminio delgada en el la parte exterior que sostiene al aislante.

El filamento es colocado en la parte central del tubo de tal manera que los extremos se localizan a 20 cm del filamento alcanzando una temperatura que permite utilizar teflón para sellarlo, usando tapones de un material aislante, que limitan la cámara y reducen el calentamiento del teflón, en el que se hizo un orificio que permite la entrada del gas y en el otro extremo se hicieron dos orificios uno en el que el termopar es introducido y otro que permite que la salida del gas, los sellos de teflón son sostenidos por dos placas cuadradas de aluminio de 1/4" y cuatro tornillos como se muestra en la figura 1.

HORNO DE ATMOSFERA CONTROLADA
PARA TEMPERATURAS DE HASTA 1250°C.

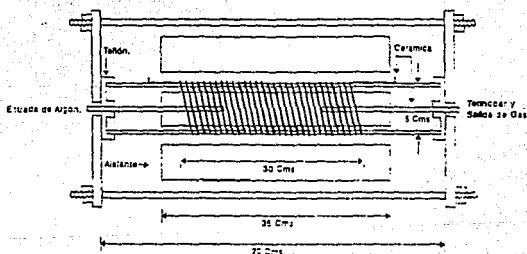


Figura 1.- Esquema del horno de atmósfera controlada.

CARACTERIZACION DEL HORNO

Para caracterizar el horno se procedió a realizar mediciones de la temperatura en función de la longitud, tomando como origen el centro del horno y realizando mediciones cada 5 cm obteniendo la curva que se muestra en la figura 2, en la que se determinó que existe una zona de aproximadamente 1.5 cm donde se alcanza la máxima temperatura, y observando una variación de la temperatura de ± 3 grados.

Se determina también la temperatura en función del tiempo, colocando el termopar en la zona en la que se alcanza la temperatura más elevada, obteniendo la curva mostrada en la figura 3 en la que se determinó que se comportaba de manera exponencial.

Las condiciones en las que se realizaron las mediciones anteriores son las siguientes:

No se usó carga térmica ni flujo de gas, una corriente de 3.2 Amp, un voltaje de 79.4 V y una potencia de 254 wats. Las mediciones se realizaron del centro del horno hacia uno de los extremos. Por otra parte se tomaron mediciones de la temperatura en función del tiempo usando una atmósfera de argón se notó que tenía el mismo comportamiento exponencial.

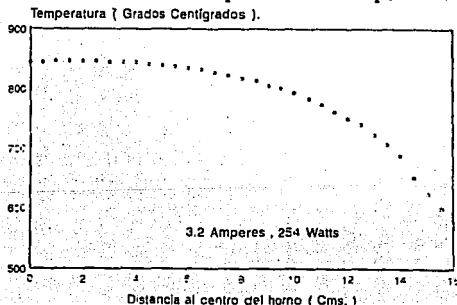


Figura 2.- Medición de la temperatura en función de la posición.

CALIBRACION DE HORNO

Temperatura en Función del Tiempo

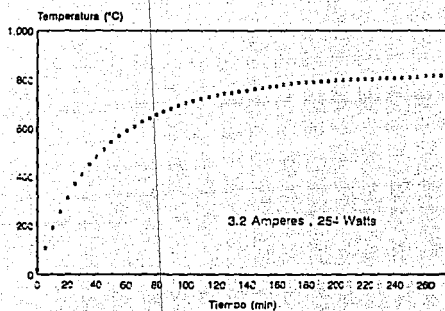


Figura 3.- Medición de la temperatura en función del tiempo.

APENDICE II

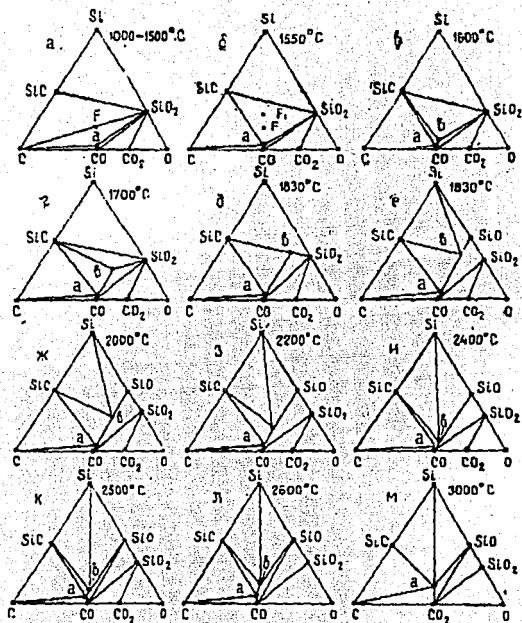


Diagrama de Fases del carburo de silicio. ⁽²⁸⁾

REFERENCIAS

- 1.- Antoni Tinarelli, El Arroz, Ediciones Mundi- Prensa, Madrid, 1989.
- 2.- Rice : Chemistry and Technology, Edit by Bienvenido O. Juliano, The American Association of Cereal Chemist, Inc. St Paul, Minnesota.
- 3.- Angladette, Andre, El Arroz(Técnicas agrícolas y producciones tropicales), Blume, 1969, 867 pp.
- 4.- A. L., Hernandez; Nuevos Rumbos en el Cultivo del Arroz, Cuadernos de nutrición, Vol. 15 Num. 6 noviembre-diciembre de 1992 y Vol. 16 Num. 1 enero-febrero 1993, pp. 17-32.
- 5.- C.A. Watson and E Dikeman, Structure of the Rice Grain Shown by Scanning Electron Microscopy, Cereal Chem. 54(1) 120-130, 1977.
- 6.- G.H Nelson, L.E. Talley, and S. I. Aronovsky, Chemical Composition and Seed Hulls, Nut Shells, and Fruit Pits, American Association of Cereal Chemists, Vol. VIII No. 1, Janury, 1950.

7.- Venneti M. H. Govindarao, Utilization of Rice Husk- A Preliminary Analysis, Journal of Scientific and Industrial Research Vol. 39 , pp. 495-515, September 1980.

8.- Milller, D. L., and Eisenhauer, R. A. Agricultural by-Products and Residues. Pages 691-708 in: CRC Handbook of Processing and utilization in agriculture, Vol. 2 Part. I. Plant Products. I. A. Wolff, ed. CRC Press, Boca Raton, FL., 1982.

9.- Beagle. E. C. 1977. Basic and applied research needs for optimising utilization of rice husk. Pages 1-43 in: Proc. Rice By Products Utilization Int. Conf., Valencia, Spain, 1974. Vol. I. Rice Husk Utilization. S. Barber and Tortosa, eds. Inst. Agroquim. Tecnol. Aliment., Valencia.

10.- Paipetis, S. A.; Papanicolau, B. C. "Engineering applications of new composites" Omega Scientific, Britain, (1988) pp. 385-399.

11.- Prewo K. M; Fiber-reinforced ceramics: new opportunities for composite materials, ceramics Bulletin, 68(2) 1989.

12.- Askeland, D. R; La ciencia e ingeniería de los materiales, Iberoamericana 1987 México pp 297-299.

13.- Warren R; Ceramic matrix composite Blackie and Son Ltd

1992 London pp 1-33.

14.- Buljan, S. T. Sarin, V. K. Silicon Nitride-based composites, composites 18. (1987) 99-106.

15.- Yajima, S; Okamura, K; Hayashi, J. Omori, M; (1976) Syntesis of continuous SiC fibers with high tensile strength. J. Am. Ceram. Soc. 59, 324.

16.- Romine, J. C; New high temperature ceramic fiber, Ceram. Eng. Sci. Proc. 8, (1987) 755.

17.- Shin, H; Process for preparing alumina yarns, U. K. Patent N. 1414854 (1975).

18.- Gran Enciclopedia de Quimica Industrial, Quimica Muspratt, Teorica practica y analitica, Dy E. Francisco Seix-Editor, Barcelona Vol. 12, parte I, 1-452.

19.- Journal, Amer. Chem. Soc., 28, 857(1906).

20.- Handbuch der Mineralchemie, t. I, Drede, 191, pag. 79.

21.-F. Rodríguez Reinoso y F. J. Narciso Romero, Síntesis de SiC y Si₃N₄ a Partir de Cascarilla de Arroz. Anales de Química, Vol. 87, 1991.

- 22.- R. V. Krishnarao, M. M. Godkhindi, M. Chakraborty, Maximisation of SiC Whisker yield during the pyrolysis of burnt rice husks. Journal of Materials Science 27(1992) 1227-1230.
- 23.- G. Urretavizcaya and J.M. Porto López, Journal of Materials Research, 11, 2981 (1994).
- 24.- B. W. Jong, Ceram. Bull. 58, 788(1979).
- 25.- H.W. van der Marel and H. Beutelspacher, Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals Their Admixtures, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam - Oxford - New York, 1976.
- 26.- H. Riveros and C. Garza, Journal of Crystal 75(1986) 126-131.
- 27.- B.W. Jong, Ceram. Bull. 58, 788(1979).
- 28.- Aponchuk, A. V.; Katkov, O. M.; Karpov, I.K. 5, 57-62 (1987).
- 29.- S. Fontana y M. Norbis, Química General Universitaria, Edit. Fondo Educativo Interamericano, México D. F., 1983.

30.- Iran N. Levine, Fisico Química, Edit. McGraw-Hill, Madrid España, 1991.

31.- Klinger, N.; Strauss, E. L. and Komarek, K. L.; Journal of Ceramic Society 49, 369(1966).

32.- Rodríguez-Lugo V; Viquez C; Méndez E; Apátiga M; Alba F. y Cataño V. M; Diseño, Construcción y Caracterización de un Horno de Atmósfera Controlada para temperaturas de hasta 1250 .C; Memorias, SOMI IX Congreso de Instrumentación, Septiembre de 1994.

33.- Apátiga L. M., Alba F., Cruz H. y Flores D., Superficies y Vacío, Vol. 1, (1989) 165-167.