

82
lej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

10/01/99

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

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A

EFRAIN RUBIO ROSAS



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

MEXICO. D. F.



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

2799806

1999



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente Prof. Vázquez Islas Manuel
Vocal Prof. Ma. De Lourdes Chavez García :
Secretario Prof. Castaño Meneses Víctor Manuel
1er. Suplente Prof. Montiel Maldonado Celestino
2do. Suplente Prof. Rivera Muñoz Eric Mauricio

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Física Aplicada y Tecnología Avanzada del Instituto del Física, UNAM.

Laboratorio de Química de Materiales del Centro de Instrumentos, UNAM.

Departamento de Ciencia de Materiales del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.

Asesor del tema



Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses

Supervisor Técnico



M en C. Ventura Rodríguez Lugo

Sustentante



Efraín Rubio Rosas

INDICE

| | Página. |
|---|-----------|
| INTRODUCCION..... | 1 |
| CAPITULO 1 LA CASCARILLA DE ARROZ | 6 |
| 1.1 INTRODUCCION..... | 7 |
| 1.2 EL ARROZ..... | 8 |
| 1.3 PRODUCCION DE ARROZ..... | 9 |
| 1.4 APROVECHAMIENTO DEL ARROZ..... | 10 |
| 1.5 MORFOLOGIA Y ESTRUCTURA DE LA CASCARILLA DEL ARROZ..... | 11 |
| 1.6 PROPIEDADES Y CARACTERISTICAS DE LA CASCARILLA DE ARROZ..... | 13 |
| 1.7 COMPOSICION QUIMICA DE LA CASCARILLA DE ARROZ..... | 14 |
| 1.8 USOS Y APLICACIONES DE LA CASCARILLA DE ARROZ..... | 16 |
| CAPITULO 2 EL NITRURO DE SILICIO | 20 |
| 2.1 INTRODUCCION..... | 21 |
| 2.2 QUIMICA Y ESTRUCTURA DEL NITRURO DE SILICIO..... | 22 |
| 2.3 DESARROLLO DEL NITRURO DE SILICIO..... | 27 |
| 2.3.1 PROCESOS INDUSTRIALES PARA LA OBTENCION DE POLVOS DE NITRURO DE SILICIO..... | 30 |
| 2.4 WHISKERS..... | 33 |
| 2.5 SINTESIS DE NITRURO DE SILICIO A PARTIR DE CASCARILLA DE ARROZ (NITRURACION CARBOTERMICA)..... | 36 |
| CAPITULO 3 EXPERIMENTACION, RESULTADOS Y DISCUSION | 41 |
| 3.1 CARACTERIZACION DE LA CASCARILLA DE ARROZ..... | 42 |
| 3.2 SINTESIS DEL NITRURO DE SILICIO A PARTIR DE CASCARILLA DE ARROZ..... | 48 |
| 3.2.1 DETERMINACION DEL FLUJO GASEOSO (NITROGENO)..... | 51 |
| 3.2.2 DETERMINACION DEL TIEMPO DE REACCION..... | 52 |
| 3.3 ANALISIS POR DIFRACCION DE RAYOS X..... | 53 |
| 3.4 CARACTERIZACION POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA..... | 63 |
| 3.5 CARACTERIZACION POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)..... | 70 |
| 3.6 SIMULACION MOLECULAR..... | 87 |
| CAPITULO 4 CONCLUSIONES | 95 |
| CONCLUSIONES..... | 96 |

| | |
|--|------------|
| APENDICE..... | 99 |
| A1.1 "CONSTRUCCION DE UN HORNO DE ATMOSFERA CONTROLADA"..... | 100 |
| A2.1 "TECNICAS DE CARACTERIZACION"..... | 104 |
| A2.2 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO..... | 105 |
| A2.3 ANALISIS TERMICO..... | 112 |
| A2.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA..... | 115 |
| A2.5 TECNICA DE DIFRACCION DE RAYOS X..... | 119 |
| A2.6 ESPECTROSCOPIA DE EMISION POR PLASMA..... | 125 |
| A2.7 SOFTWARE PARA DISEÑO MOLECULAR..... | 128 |
| APENDICE 3 "TARJETA JCPDS PARA α -Si ₃ N ₄ "..... | 130 |
| BIBLIOGRAFIA..... | 131 |

INTRODUCCION

Por su importancia mundial entre los cereales, el arroz ocupa el segundo lugar (el primero corresponde al trigo) y constituye la base del régimen alimenticio de casi la mitad de la población mundial.

Para que el arroz sea apto para el consumo humano tiene que ser sometido a una serie de operaciones industriales que constituyen el proceso de refinación. Todo lo que se obtiene del arroz cáscara después de la refinación puede ser aprovechado; entre los distintos subproductos, el menos utilizado por sus características, es la envoltura floral, el estuche que en la maduración recubre el grano, es decir la cascarilla. ⁽¹⁾

La cascarilla fue considerada durante muchos siglos como un subproducto sumamente útil del cultivo del arroz, incluso hoy día, en algunas de las sociedades menos opulentas, sigue recogiénose y utilizándose cuidadosamente. Sin embargo, en las principales zonas cerealistas del mundo, la cascarilla pasó a ser considerada en las ultimas décadas poco más que una compañía molesta del grano.

La explotación del petróleo y del gas natural fue la causa principal de los excedentes de paja. Los animales que en buena parte del mundo, habían proporcionado fuerza para la agricultura durante siglos, fueron sustituidos en muchos países por el motor de combustión interna. La cascarilla así ya no era necesaria para cama o alimentación de los animales.

Al mismo tiempo que han descendido en gran medida los principales usos de la cascarilla, - alimentación y cama del ganado, - igual ha sucedido con su empleo para otros fines. En muchos países la cascarilla actualmente es menos utilizada que antes para embardar y embalaje, por citar algunos empleos

tradicionales. Nuevamente, esta materia prima tradicional ha sido sustituida, principalmente por derivados de la industria petroquímica.

Por otra parte, en los últimos años se ha llegado a una fuerte tendencia mundial para la especialización regional en el cultivo de cereales. Por ejemplo en el cultivo del arroz se obtienen cosechas más pesadas, tanto de grano como de cascarilla. ⁽²⁾

La producción de la cascarilla de arroz corresponde entre 20% al 23% en peso de la producción bruta; enorme producción que, sin embargo en México, no se aprovecha eficientemente.

La cascarilla de arroz tiene la propiedad de ser dura, leñosa, es voluminosa, tiene un escaso valor nutritivo y es difícil de reducir a pacas densas. Son estas cualidades, lo que la hacen un producto de poca importancia para el productor, convirtiéndose de esta forma en un material natural que se derrocha abundantemente, generalmente en perjuicio del medio ambiente, ya que al no tener una aplicación práctica, y al generarse en grandes volúmenes, generalmente se tira a los ríos ó se deposita al aire libre.

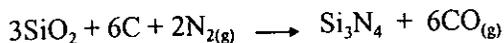
La razón que da origen a tan indeseables propiedades, es también el origen del presente trabajo, y se debe a la gran cantidad de sílice que la planta de arroz absorbe y deposita en grandes cantidades en la cascarilla. De tal manera que una vez que la cascarilla sufre un tratamiento térmico en ausencia de oxígeno, da origen a una materia rica en sílice y carbón con una cantidad relativamente baja de impurezas; de manera que es posible elaborar un producto basado en silicio que requiera de estas materias primas. El primer trabajo que utilizó a la cascarilla de arroz para elaborar un cerámico avanzado fue realizado en Inglaterra en los años setenta ⁽³⁾, donde se sintetizó carburo de silicio; desde

entonces han venido surgiendo diversas investigaciones con el propósito de aprovechar este subproducto agroindustrial como materia prima.

En México, el único trabajo que ha utilizado a la cascarilla de arroz en la síntesis de un cerámico, ha sido el desarrollado por el Instituto de Física de la UNAM⁽⁴⁾ (y que además, es el antecedente inmediato del presente trabajo), en ese trabajo se sintetizó carburo de silicio.

En el presente trabajo, el objetivo primordial es dar una potencial solución al problema que representa la utilización optima de la cascarilla de arroz, sintetizando al cerámico denominado nitruro de silicio, cerámico avanzado, que en la actualidad se le considera como uno de los materiales con mayor futuro para aplicaciones ingenieriles a elevadas temperaturas como consecuencia de sus excelentes propiedades, elevado punto de disociación (1900 °C), gran dureza, resistencia a los agentes químicos, así como un gran capacidad de resistir los choques térmicos.⁽⁵⁾

El proceso que se lleva a cabo, al utilizar la cascarilla de arroz como fuente de sílice y carbón para sintetizar nitruro de silicio, es similar al proceso industrial denominado carbotérmico, y en el cual se lleva a cabo la siguiente reacción:⁽⁵⁾



Sin embargo, a diferencia del proceso industrial, es el bajo costo, con el cual obtenemos carbón y sílice en forma amorfa, además, a través de este proceso es posible, que el crecimiento de cristales de nitruro de silicio sea en forma de filamentos muy largos y delgados (whiskers). Cristales que en las ultimas décadas han sido utilizados para la formación de materiales compuestos.

El presente trabajo se ha dividido en cuatro capítulos:

En el primer capítulo se describe la naturaleza del arroz y se hace énfasis en las propiedades, composición química y usos de la cascarilla de arroz, exponiendo de manera clara las cualidades de la cascarilla como una apreciable materia prima, especialmente para su utilización en la industria de la cerámica.

En el segundo capítulo se pretende dar un panorama completo de lo que es y ha sido el nitruro de silicio desde su origen. Estos aspectos abarcan, la química, la síntesis del nitruro de silicio, incluyendo el proceso que se lleva al utilizar a la cascarilla de arroz como materia prima. En este capítulo se hace mención de las teorías que implican la formación de los whiskers, debido a que en el presente trabajo se ha detectado la presencia de este tipo de cristales.

El tercer capítulo, muestra el camino que se llevo a cabo en la síntesis del nitruro de silicio, empezando por la caracterización de la materia prima, es decir de la cascarilla de arroz, continuando con la determinación de las mejores condiciones en las que se lleva a cabo la reacción (temperatura, flujo de N_2 , y tiempo de reacción), todo esto es sustentado con los resultados que arrojan las técnicas de caracterización como lo es, la microscopia electrónica de barrido, difracción de rayos X por la técnica de polvos, así como la espectroscopia infrarroja (FTIR).

Adicionalmente, se presenta un ensayo de simulación molecular realizado por medio del paquete computacional denominado Cerius², y por medio del cual se generó una visualización de la estructura cristalina del nitruro de silicio, así como la generación de un patrón de difracción de rayos x, el cual es comparado con el experimental, mostrando una gran semejanza.

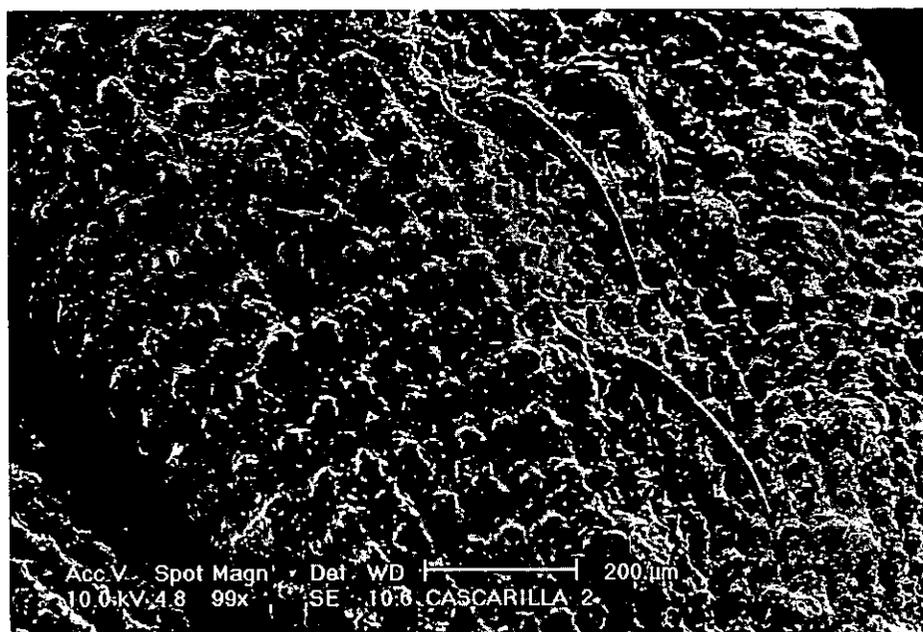
Finalmente el capítulo cuarto presenta las conclusiones obtenidas durante el desarrollo del presente trabajo.

INTRODUCCION

En el apéndice, muestra la construcción del horno de atmósfera controlada utilizado para la pirólisis de la cascarilla de arroz, además, se hace una somera revisión acerca de las técnicas de caracterización empleadas en el presente trabajo.

CAPITULO 1

LA CASCARILLA DE ARROZ



1.1 INTRODUCCION

Los granos de arroz se recolectan con la cáscara adherida llamándose entonces arroz vestido o en cáscara. La cascarilla, que constituye un 20 % del peso bruto del arroz, esta formada por las cubiertas florales lemma y pálea. La cascarilla tiene un escaso valor nutritivo, y su gran contenido de sílice hacen de esta, un producto duro, leñoso y abrasivo. De esta manera la cascarilla es fundamentalmente un estorbo para el fabricante.

En algunas publicaciones se han sugerido gran numero de usos posibles. Sin embargo, continúa el problema importante de su eliminación o utilización. Las estimaciones indican que, de la cáscara producida, queda sin utilizar una tercera parte.^(6,7)

Es en base en lo anterior que el objetivo del presente capitulo consista en presentar aspectos generales del arroz, así como resaltar las propiedades y características de su cascarilla, ya que depende de estas condiciones, el poder dar una solución a la utilización de la cascarilla, elaborando un cerámico avanzado (nitruro de silicio), de una manera sencilla, económica y con la mayor eficiencia posible.

1.2 " EL ARROZ"⁽⁸⁾

El arroz es conocido desde hace 5 mil años, es originario del sureste de Asia, de donde se extendió a China. Luego fue llevado al Asia menor, Africa y a la parte sur de Europa y de este continente fue traído a América. El arroz es una planta que posee raíces fibrosas y delgadas, tallo erecto, cilíndrico y hueco, con 3 o 4 nudos; altura variable hasta 1.40 m o más; hojas lineales de 50 a 75 cm. de longitud, por 1 a 2 cm de ancho; el fruto es una cariósipide vestido (fruto seco vulgarmente llamado grano), es ovalado y mide de 8 a 10 mm. de longitud en las variedades de grano largo y de 5 a 6 mm, tiene un color ocre o amarillo (arroz palay) que al pulirse, queda blanco (arroz limpio); La cariósipide esta envuelta por una lema y una palea que constituyen las estructuras que forman la cascara, debajo de la cascara se encuentra el pericarpio, la testa, que es la cubierta de la semilla, la capa de aleurona y el endospermo; el endospermo es la estructura más interna del grano, la disposición de sus células, común a todas las variedades, es en forma enladrillada, radial en torno al centro. Las células del centro, son casi isodiametricas; el germen se encuentra en la concavidad de la región abdominal inferior al grano, está cubierta por la aleurona, el tegmen y el pericarpio.

El arroz pertenece a la familia de las gramíneas. El género *oryza* incluye alrededor de 18 especies, de las cuales solamente "*Oriza zativa*" es importante.

En general la necesidad ecológica que se necesita para su cultivo y mayor producción se encuentra en sistemas pantanosos o con una buena precipitación pluvial. Gracias al tipo de reproducción que presenta (se fecunda por si solo), el arroz se encuentra distribuido en toda la parte tropical y subtrópica de la República Mexicana, presentando un periodo de desarrollo de 120 días.

1.3 "PRODUCCION DE ARROZ"⁽⁹⁾

En México el cultivo de arroz ocupa actualmente el tercer lugar en producción entre los cereales (después del maíz y el trigo), en la figura 1.1 se puede observar la tendencia de producción de este cereal en los últimos ocho años. Así pues 17 estados de los 32 que componen la República Mexicana son arroceros, siendo Morelos el estado con mayor rendimiento por hectárea.

Dentro del estado de Morelos se sembró por primera vez el arroz blanco en Jojutla, en el año de 1836, teniendo diversos reconocimientos por su calidad y rendimiento hasta nuestros días, en este estado se cultiva la variedad de arroz Morelos "A70", y actualmente esta siendo desplazado por las variedades "Morelos A88" y "Morelos A92", ambas con una alta potencialidad de rendimiento.

Aquí cabe mencionar que la cascarilla de arroz utilizada en el presente trabajo, proviene del arroz de la variedad denominada "Morelos A92".

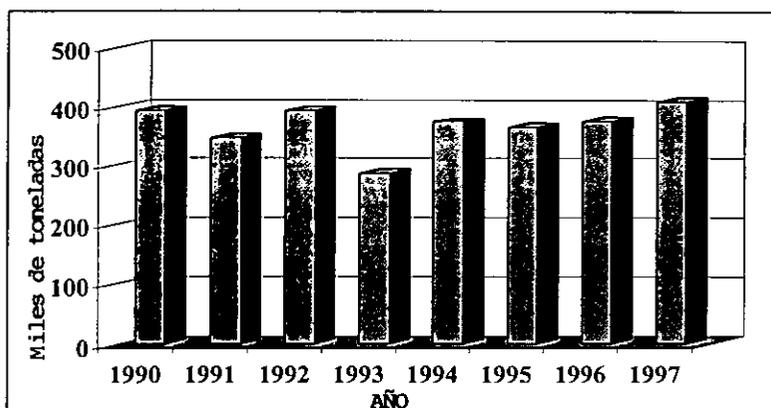


Figura 1.1 PRODUCCION DE ARROZ CASCARA EN MEXICO (1990-1997)⁽⁹⁾

1.4 “APROVECHAMIENTO DEL ARROZ”

Básicamente la producción del arroz sirve como alimento para el humano, sin embargo, la producción bruta del arroz sufre considerables pérdidas, pues para que el arroz sea apto para el consumo humano tiene que ser sometido a molienda, el objetivo de esta operación es quitar la cascarilla, el salvado y el germen, rompiendo lo menos posible el endospermo (grano), Es decir, el arroz en bruto se limpia, pasándolo por varios aparatos mecánicos y posteriormente se transporta a las descascarilladoras en donde se elimina la cáscara, con ayuda de aire.⁽¹⁰⁾

El arroz ya procesado se clasifica para su venta y consumo en:

- a) Arroz entero.- Es el grano entero o casi entero, salvo pérdida de su germen. Esta clase es de mayor valor en el mercado.
- b) Arroz medio grano.- Lo constituyen los fragmentos de tamaño igual a la mitad del grano. Ocupa el segundo lugar en el precio.
- c) Arroz quebrado o granillo.- Son los fragmentos de tamaño igual o menor de una cuarta parte del grano y generalmente se aprovecha en la industria cervecera y para la elaboración de harina.

Los primeros dos grupos representan aproximadamente 66 % del producto transformado, mientras que el granillo, sólo 2 %. El restante 32 % corresponde a los derivados del proceso de molienda: Salvado 8 % y cascarilla 24 %. El salvado o pulido de arroz, por sus características nutritivas, se destina a la elaboración de alimentos balanceados para animales, y la cascarilla, que no tiene uso industrial específico y generalmente se utiliza para piso de gallineros.⁽⁶⁾

Hay que destacar que si consideramos el promedio de la producción del arroz cascara en México de los últimos años, esta producción es de aproximadamente de 360 mil toneladas de arroz cascara, así aproximadamente

238 mil toneladas representarían el arroz limpio, 29 mil toneladas de arroz pulido, 7 mil de granillo y 86 mil toneladas de cascarilla.

Enorme producción que, sin embargo en México, no se aprovecha eficientemente.

1.5 “MORFOLOGIA Y ESTRUCTURA DE LA CASCARILLA DE ARROZ” ⁽¹⁾

Durante la trilla, las cubiertas florales, que forman parte de la flor de los cereales y que recubren en la maduración las cariósides, en algunas especies se separan y caen, como sucede en el trigo o en el maíz; en otras, permanecen adheridas y estrechamente unidas al grano, como en el arroz; separados de la cariósida, estos órganos toman el nombre de cascarilla.

El termino español de cascarilla corresponden los ingleses de hull y husk, lolla en italiano y balle en lengua francesa. La cascarilla de arroz se compone de dos mitades trabadas entre sí, la más grande se denomina “lema”, y la más pequeña, “palea”(ver figura 1.2), la trabazón de las dos es lo que dificulta la separación de la cascarilla. La lema presenta cinco nervios; el dorsal, prolongándose puede formar un apéndice rígido acicular, corto de 1 a 2 mm, o bastante largo de 5 a 7 cm, a la que se le denomina arista, barba o raspa. Se le llama también, gluma de floración, por que sobre ella se articula la verdadera y propia flor y en ella se asienta la cariósida en formación. La palea es más pequeña y presenta tres nervios.

En la cascarilla se distinguen cuatro paredes; la cutícula cubre la epidermis externa, entre ésta y la epidermis interna se encuentran el esclerénquima y el parénquima.

En la epidermis externa pueden observarse, las estructuras a las que por su morfología se les ha denominado pelos, éstos aparecen de forma abundante

en la variedad de la especie Japonica; en la subespecie Indica, por el contrario, los pelos están generalmente ausentes.

La cutícula, bastante gruesa, recubre la epidermis que está formada por células sinuosas, muy silíceas, y los pelos. El escleréquima o capas fibrosas hipodérmicas está constituido por células con membranas muy lignificadas y silíceas. Las células del parénquima son generalmente esponjosas, alargadas y tubulares con el contorno ondulado; son pequeñas o cuadradas. Las capas epidérmicas internas tienen células anchas, generalmente isodiamétricas.

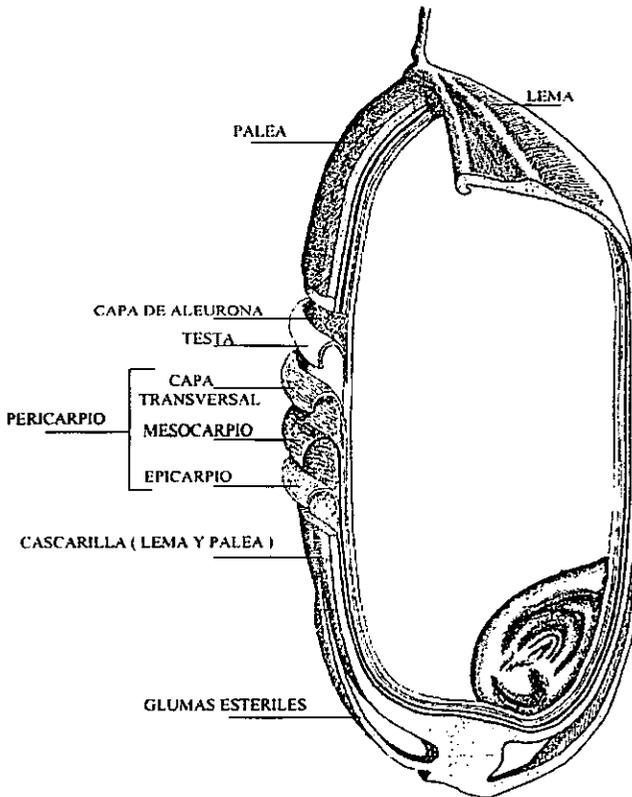


Figura 1.2 “Estructura del grano de arroz”⁽¹⁰⁾

1.6 "PROPIEDADES Y CARACTERISTICAS DE LA CASCARILLA DE ARROZ" ⁽¹⁾

Entre las características que presenta la cascarilla de arroz se encuentran:

*** Bajas propiedades nutritivas**

* **El peso de la cascarilla** representa aproximadamente un quinto del peso total del grano. En realidad varía entre el 16 y el 26 % en peso. La variabilidad del peso está correlacionada con la variedad en primer lugar, pero también depende del grado de maduración del grano en el momento de la recolección; cuando la maduración es incompleta e imperfecta el peso porcentual de la cascarilla es superior. Las condiciones climáticas y las prácticas de cultivo también son causa de variaciones. En las variedades de la subespecie Indica el peso porcentual de la cascarilla es de aproximadamente el 16 a 17 %, generalmente menor que en las variedades de la subespecie Japonica.

* **El color de la cascarilla** es, según la variedad de arroz de la que procede, amarillo pajizo o posee un ligero color rojo - cobrizo o púrpura oscuro. La dimensión mayor de las glumillas varia entre los 5 y 9 mm, paralelamente a las correspondientes dimensiones del grano de arroz.

*** Naturaleza abrasiva, debida a la dureza de la cascarilla.**

Medida en función de la resistencia relativa al rayado según la escala de Mohs, su dureza oscila entre el 6 y el 6.5, índices bastante próximos al valor 7 de la arena.

* **Grandes volúmenes de producción:** Aunque la densidad verdadera se considera de 0.735 g/cm^3 , su gran volumen le da una densidad aparente de 0.100 g/cm^3 . La densidad de las cenizas de la cascarilla oscila entre los 100 y los 200 kg./m^3 , en relación con la intensidad y duración de la combustión realizada.

* **Bajo poder calorífico** de la cascarilla; esta oscila entre 3,300 y las 3,600 Kcal / kg., valor próximo a la mitad de la capacidad calorífica del carbón natural. La cascarilla arde a 800 - 1000°C.

1.7 "COMPOSICION QUIMICA DE LA CASCARILLA DE ARROZ"^(1,11)

La composición química de la cascarilla es compleja, estando formada por numerosos compuestos orgánicos e inorgánicos; el porcentaje mayor corresponde a los carbohidratos.

La celulosa, junto con las hemicelulosas - principalmente pentosas- constituye la mayor parte de los hidratos de carbono presentes en la cascarilla. La cutina de la cutícula es un material que repele el agua y recubre las paredes externas de los tejidos vegetales. Su composición es poco conocida; se cree que es un polímero de cadena larga del ácido hidroximonocarboxílico.

Los datos analíticos de los componentes de la cascarilla, en materia seca, presentan los siguientes valores porcentuales:

| | |
|-----------------|---------|
| *Pentosas | 20.56 % |
| *Celulosa bruta | 48.48 % |
| *Lignina | 21.29% |
| *Cenizas | 17.87% |

La celulosa, con las pentosas, la lignina y la pectina son las sustancias principales constituyentes de las paredes celulares, determinan la rigidez y consistencia de los tejidos orgánicos vegetales.

Una gran parte de la lignina se encuentra químicamente combinada con las hemicelulosas; la lámina intermedia de las paredes celulares puede contener el 70 % de la lignina asociada con las pentosas y con una pequeña cantidad de celulosa.

Las cenizas de la cascarilla tienen una composición química variable, que depende de las condiciones ambientales en las que el arroz, del que precede, se ha cultivado.

El componente predominante (94-96%) de la ceniza de la cascarilla de arroz es sílice. La absorción de la sílice en todos los cereales, excepto en el arroz, es pasiva. Es decir la solución del suelo, contiene cierto nivel de sílice soluble que es absorbida por la planta, junto con el agua. Como las plantas no tienen un sistema de eliminación, todo lo que absorben se ha de depositar en la planta. Este hecho se ha utilizado para determinar las necesidades de agua de las plantas. El arroz, sin embargo, es diferente. Absorbe sílice activamente (es decir, absorbe más sílice que la cantidad calculada por la absorción de agua), siendo la cascarilla el depósito de gran parte de ella.

En la siguiente tabla se muestra el porcentaje promedio de los elementos que constituyen a las cenizas de la cascarilla de arroz.

TABLA 1.1
ANALISIS DE LAS CENIZAS DE LA CASCARILLA DE ARROZ
POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X⁽¹²⁾

| CONSTITUYENTE | % PESO |
|--------------------------------|--------|
| SiO ₂ | 91.77 |
| Al ₂ O ₃ | 0.58 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.03 |
| CaO | 0.94 |
| MgO | 0.91 |
| K ₂ O | 5.46 |
| TiO ₂ | 0.05 |
| P ₂ O ₅ | 0.29 |
| ZnO | 0.02 |
| MnO | 0.08 |
| Otros | 0.05 |

1.7 “ USOS Y APLICACIONES DE LA CASCARILLA DE ARROZ”

La cascarilla de arroz no tiene valor como alimento, no sólo por ser pobre en nutrientes, sino que su alto contenido de sílice lo hace dañino para los órganos digestivos de los animales, por lo que se ha tratado de aprovechar de formas muy diversas. Mucho se ha escrito acerca del empleo de la cascarilla para aplicaciones industriales, pero los aspectos técnicos y de competencia de los productos, limitan las posibilidades prácticas.⁽¹⁾

A continuación se mencionan algunas de las posibles aplicaciones que se le han dado a la cascarilla de arroz.

* **Combustible.**- La primera idea sobre el empleo práctico de la cascarilla no puede haber sido otra sino que la de producir energía, quemando en la misma arrocera el embarazoso residuo de la elaboración. La cascarilla tiene la ventaja, respecto a otros combustibles, de arder sin producir contaminantes, por la ausencia casi absoluta de azufre. La utilización de la cascarilla como fuente de calor permite obtener energía, mediante instalaciones adecuadas, y al mismo tiempo disponer de sílice bastante pura. La mayor pureza es consecuencia de las mejores condiciones de combustión, en flujo de aire forzado, que se pueden conseguir.

Una importante consideración que hay que tomar en cuenta para el uso de la cascarilla como combustible es su relativamente bajo poder calorífico (3300 a 3600 kcal), siendo este, un valor próximo a la mitad de la capacidad calorífica del carbón natural.⁽¹¹⁾

***Destilación.**- Con la destilación seca - o carbonización de la cascarilla en ausencia de aire - se produce, junto con un carbón finamente dividido y ligero, llamado negro de humo, una serie de sustancias gaseosas y un destilado acuoso - alquitranado. De este producto se puede obtener ácido, metano, acetona, metil - etilcetona y alquitrán. El carbón, decolorado, se puede utilizar en la industria del azúcar.

***Furfural.**- Tratando la cascarilla, bajo presión, con ácido sulfúrico se produce la hidrólisis de las pentosas en pentosa, y después en aldehído furílico o furfural. Los rendimientos, en la producción de furfural, oscilan entre el 5 al 6 % hasta el 10 al 12 %; si se compara con el 17.5 % que se obtiene de los residuos de semilla de algodón, o con el 30 % de la cascarilla de avena, resultan bajos. El

furfural se utiliza como disolvente o en la fabricación de adherentes y resinas o como decolorante.

Este método resulta caro, por cuanto el rendimiento en furfural no excede nunca de la mitad de pentosas contenidas en la materia prima.⁽¹⁾

***Material de construcción.-** Se han hecho ladrillos de concreto de peso liviano usando cascarilla parcialmente quemada. Una firma italiana ha patentado un proceso para tratar la cascarilla y volverla inerte y adecuada como agregado. Con ese material se pueden hacer tableros aislantes prensados, losetas de cemento y ceniza de cascarilla.

***Materiales aislantes y refractarios.-** La cascarilla, mezclada con carbonato de calcio y silicato de sodio, es prensada y se le da forma de placas o tableros.

Entre los usos más importantes de las cenizas de la cascarilla, podemos mencionar el empleo:

***Fabricación de ladrillos de construcción.-** Se aprovecha la característica de porosidad que la ceniza proporciona a los manufacturados mezclándola con arcilla y cemento.⁽¹¹⁾

***Negro de humo.-** Este producto está compuesto de sustancias orgánicas que no han sufrido la combustión completa, lo que hace posible obtener una utilidad de las cenizas negras que proceden de la combustión incompleta de la cascarilla en las calderas de vapor. El polvo impalpable que forman, sirve para la fabricación de barnices negros, tintas, betunes, etc.⁽¹³⁾

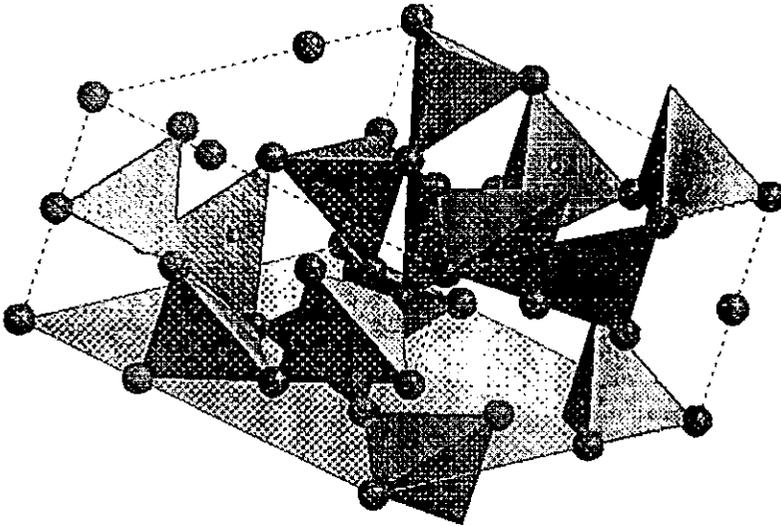
***CERAMICOS.-** Las características de la cascarilla de arroz: su poder abrasivo y su contenido elevado de cenizas (de alrededor de 18 %, conteniendo aproximadamente 94 % de SiO₂ finamente dividido) ofrecen las

mejores oportunidades para desarrollar industrias que la empleen en grandes cantidades.

Las posibles aplicaciones de la cascarilla o de sus derivados son ciertamente numerosas, pero en la practica existen grandes dificultades para que las arroceras mismas puedan desarrollar las actividades correspondientes; la discontinuidad de la disponibilidad de cascarilla a consecuencia de los ritmos productivos variables, los costes de derivados y los aspectos de gestión, técnicos y de competencia de otros productos limitan las posibilidades prácticas.⁽¹⁾ Sin embargo, en este sentido, el presente trabajo intenta dar una alternativa para su utilización de una manera económicamente atractiva.

CAPITULO 2

EL NITRURO DE SILICIO



2.1 INTRODUCCION

Los materiales cerámicos, se encuentran unidos por enlaces ionicos o covalentes, son compuestos que contienen elementos tanto metálicos como no metálicos. El término “cerámica” proviene de la palabra griega “*keramikos*”, que significa “cosa quemada”, indicando de esta manera que las propiedades deseables de estos materiales generalmente se alcanzan después de un tratamiento térmico a alta temperatura.

Hasta hace algunos años, los materiales más importantes de esta clase se denominaban “cerámicas tradicionales”, más tarde, se han realizado progresos importantes en el conocimiento fundamental de estos materiales y de los fenómenos que ocurren en ellos. De esta manera, la cerámica de nuestros días recibe el nombre de “cerámica avanzada”, y se trata de composiciones con alto grado de pureza, constituidas por partículas ultrafinas, sintetizadas y tratadas bajo condiciones perfectamente controladas. Estos materiales poseen propiedades especiales, como son su alta resistencia a la temperatura, a la corrosión, al uso, propiedades eléctricas y ópticas que los hacen sumamente útiles para un gran número de aplicaciones. Actualmente, las cerámicas avanzadas están viviendo un importante impulso en todo el mundo desarrollado, dentro de la industria automotriz (ver figura 2.1), electrónica, mecánica, espacial, militar, biomedica, telecomunicaciones, y otras.⁽¹⁴⁾

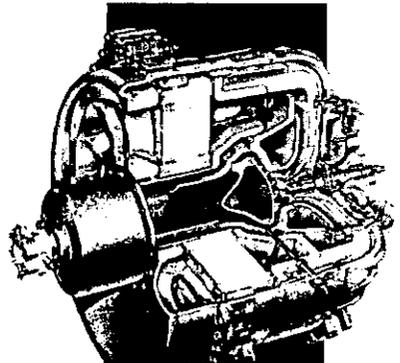


Figura 2.1. Los componentes de alta temperatura del motor automotriz AGT-100 de la General Motors Co. Han sido fabricados en materiales cerámicos. En particular, el rotor es de nitruro de silicio.⁽¹⁵⁾

2.2 "QUIMICA Y ESTRUCTURA DEL NITRURO DE SILICIO (Si₃N₄)"

El nitruro de silicio es el típico cerámico moderno considerado como uno de los cerámicos con más futuro para aplicaciones ingenieriles a elevadas temperaturas debido a sus excelentes propiedades mecánicas, que son resultado de enlaces químicos con una elevada naturaleza covalente.¹⁴

Para el Si₃N₄ :

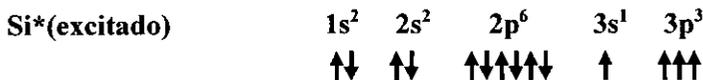
| | |
|------------------------------------|--------|
| Átomos enlazantes | Si - N |
| Diferencia de electronegatividades | 1.2 |
| % Carácter ionico | 30 |
| % Carácter covalente | 70 |

Una manera sencilla de explicar la naturaleza covalente del Si₃N₄, es valerse de la teoría de enlace valencia, donde un átomo de silicio se combina con cuatro átomos de nitrógeno de la siguiente manera:

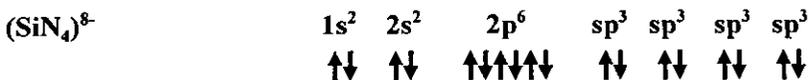
Se tiene que la configuración electrónica del silicio es:



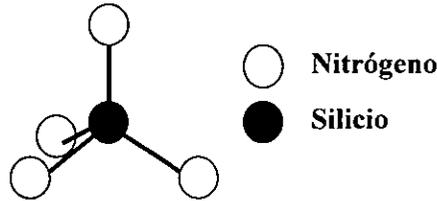
Donde para formar enlaces con nitrógeno se requiere primero, la promoción desde el estado fundamental hasta el estado de valencia:



Ahora el silicio tiene cuatro electrones desapareados y es posible que cuatro átomos de nitrógeno contribuyan con un electrón para formar cuatro enlaces covalentes.



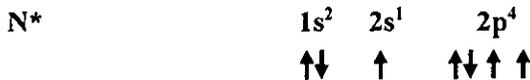
Esta mezcla de orbitales dan como resultado una serie de cuatro orbitales denominados sp^3 ; estos orbitales se encuentran dirigidos hacia los vértices de un tetraedro y por consiguiente, el $(SiN_4)^{8-}$ tiene una configuración tetraédrica.



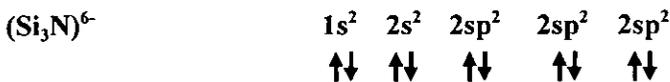
Por su parte el nitrógeno tiene la siguiente configuración electrónica:



y un estado de valencia:



Ahora el nitrógeno tiene tres electrones desapareados y el silicio puede contribuir con un electrón para formar tres enlaces covalentes:



Esta mezcla de orbitales dan como resultado una serie de tres orbitales sp^2 que se encuentran dispuestos en un triángulo plano.

Después de este análisis podemos considerar que la unidad estructural del Si_3N_4 son los tetraedros de $(SiN_4)^{8-}$ y forman una red tridimensional tal que cada átomo de silicio se encuentra ocupando un hueco tetraédrico y los átomos

de nitrógeno se encuentran localizados en cada vértice del tetraedro; cada átomo de nitrógeno se encuentra enlazando a tres tetraedros .

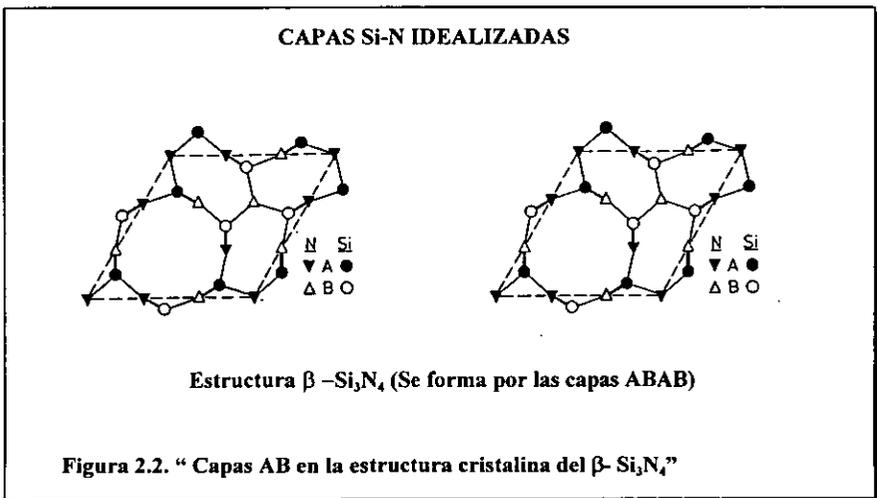
En los silicatos, la red tridimensional esta constituida por tetraedros de $(\text{SiO})^4$, y cada oxigeno se encuentra en cada vértice, pero este tan solo se encuentra enlazando a dos tetraedros.

Como consecuencia de los anteriores factores, el nitruro de silicio limita su polimorfismo a dos estructuras ⁽¹⁶⁾: $\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$ y $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$

Donde el $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$ tiene una simetría hexagonal con los siguientes parámetros de celda:

$$a = 0.760 \text{ nm} \text{ y } c = 0.2908 \text{ nm, con un grupo espacial } P6_3/m$$

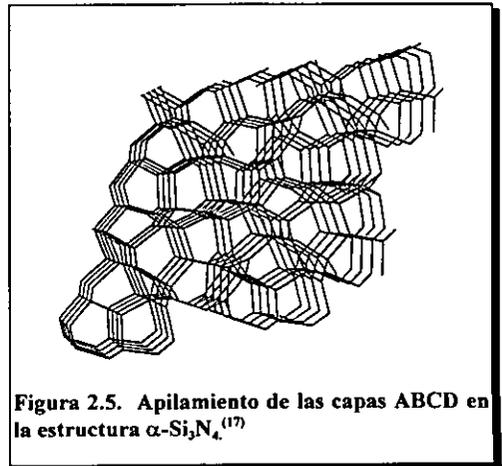
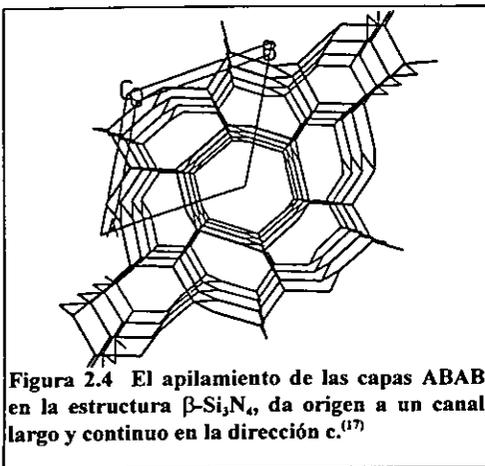
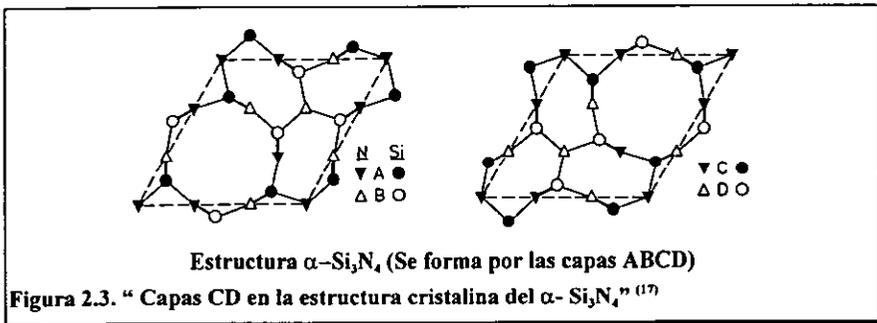
Para tener una idea clara, de la estructura de la $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$, podemos visualizarla como una estructura compuesta de anillos distorsionados de átomos alternantes de Si y N, como se muestra en la figura 2.2, donde la figuras en negro se encuentran en una capa denominada A y las figuras en blanco en otra capa denominada B; así, se puede decir que la estructura tiene una secuencia de empaquetamiento de capas de átomos ABAB. ⁽¹⁷⁾



Por su parte la estructura $\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$, tiene también una simetría hexagonal con los siguientes parámetros de celda:

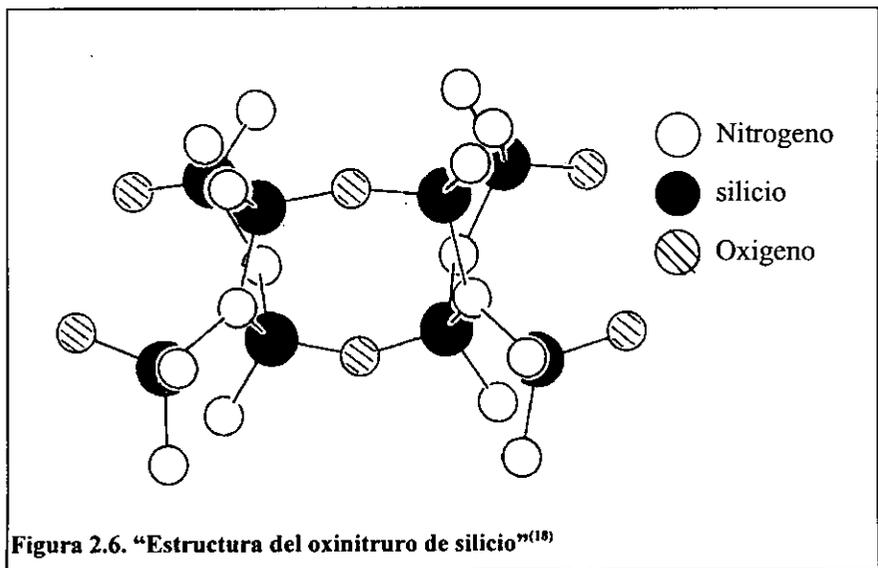
$$a = 0.7748 \text{ nm} \quad \text{y} \quad c = 0.5619 \text{ nm} \quad \text{con un grupo espacial } P31c$$

Esta estructura se encuentra formada por dos estructuras tipo $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, rotadas una con respecto a la otra; es decir, si regresamos a las figuras anteriores, se puede decir que la secuencia de empaquetamiento de capas de átomos en la estructura es ABCDABCD, donde las capas CD son similares a las capas AB, excepto que estas se encuentran rotadas 180° sobre el eje c, esta situación se puede ilustrar en la figura 2.3. En las figuras 2.4 y 2.5 se muestra el resultado de apilar las capas que forman la capas ABAB ($\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$) y ABCD ($\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$) respectivamente.⁽¹⁷⁾



La estructura β - Si_3N_4 es la más simétrica y sus enlaces están menos tensos que el polimorfo α - Si_3N_4 , por lo que termodinámicamente es más estable. La estructura alfa es la menos estable de las dos, pero en el mecanismo de formación es la especie más favorecida cinéticamente en muchas de las condiciones de preparación. Una vez que se tiene la estructura alfa, la transformación es lenta, debido a que envuelve una gran reconstrucción de la estructura; por esta razón en la literatura la transformación alfa a beta es comúnmente observada, pero la transformación beta a alfa no ha sido reportada.⁽¹⁶⁾

Una estructura que frecuentemente aparece cuando se sintetiza nitruro de silicio a partir de sílice es el denominado oxinitruro de silicio ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$); este cerámico tiene como unidad estructural a tetraedros de SiN_3O , donde el silicio se encuentra en el centro del tetraedro con tres átomos de nitrógeno y uno de oxígeno localizados en sus vértices, como se puede ilustrar en la figura 2.6; estos tetraedros forman planos paralelos que se unen por enlaces Si - O - Si.⁽¹⁸⁾



2.3 Desarrollo del nitruro de silicio (Si_3N_4).

El Si_3N_4 no se encuentra en la naturaleza, este fue por primera vez sintetizado por Wöler en 1857 a partir de la reacción de Si_2Cl_3 , HCl y amoníaco, seguido por un proceso de pirólisis. Mehnert en 1896, fue el primero en sugerir su preparación a partir de sílice, carbón y un agente nitrurante. En estos años no se realizó ninguna aplicación industrial, y solo en contadas excepciones se encontraba en el comercio. La literatura de patente hacía mención del nitruro de silicio como posible aplicación la producción de crisoles de fundir metales, pero hasta entonces ningún productor había encontrado mercado para ello.⁽¹⁹⁾

No fue sino hasta 1955 cuando se empieza a investigar a este material. En las pasadas tres décadas el nitruro de silicio ha progresado constantemente año con año en el campo de la investigación, y el comercio. En particular, gran parte de la investigación fue generada en 1971, cuando los Estados Unidos implantaron un proyecto gubernamental para el desarrollo de turbinas cerámicas de gas. En Japón, las investigaciones sobre este material empiezan en 1960 con estudios fundamentales, desde entonces el nitruro de silicio ha experimentado un creciente interés.⁽⁵⁾ Este material presenta una combinación única de propiedades, exhibe una gran resistencia a la abrasión a elevadas temperaturas, tiene un elevado punto de descomposición (1900°C), un bajo coeficiente de fricción, una excelente resistencia a los choques térmicos y a los ambientes corrosivos, lo que lo hacen ideal para aplicaciones ingenieriles a elevadas temperaturas; por esta razón, en un momento de euforia se le llegó a llamar el compuesto químico del siglo XX, otros más reservados tan solo lo llamaron “el cerámico de la década” (setentas).⁽²⁰⁾

Dado el gran potencial que representa el nitruro de silicio, desde hace un par de décadas se empezó a fabricar para vender en forma comercial. El primer proceso que surgió para este fin, fue el denominado “reacción de unión” (reaction bonded), en este proceso, un polvo compacto de silicio se nitruraba en una atmósfera de gas nitrógeno con una temperatura inicial de 1100 °C y lentamente se incrementaba la temperatura hasta llegar a los 1420° C (punto de fusión del Si); este proceso se llevaba a cabo durante varios días; el producto resultante, consistía en una mezcla de α y β nitruro de silicio, con una porosidad del 15 al 30 %.

Este material microporoso y con moderada resistencia es resultado de la covalencia que tiene el nitruro de silicio en sus enlaces, y que se refleja claramente en su baja difusión en estado sólido; las especies solo empiezan a ser lo suficientemente movibles para sinterizar a temperaturas donde la descomposición del nitruro de silicio comienza. (> 1850 °C).⁽¹⁷⁾

Una alternativa a esta desventaja , ha sido la introducción de aditivos, para crear las condiciones de sinterización. Inicialmente , aditivos como Y_2O_3 y MgO fueron usados para densificar a este material, resultando la formación de fases secundarias en las fronteras de los granos del Si_3N_4 . Posteriormente se ha llegado a utilizar mezclas como $Y_2O_3 + Al_2O_3$ y aditivos óxidos de tierras raras, donde se ha explorado el desarrollo de microestructuras específicas para modificar la naturaleza de la fase de la frontera del grano.

En la actualidad un nitruro de silicio no poroso y de alta resistencia, no se sinteriza directamente; este parte de un nitruro de silicio en polvo como precursor, y con ayuda de aditivos se densifica por medio de los siguientes tres procesos:

* Prensado en caliente de Si_3N_4 [Hot pressed silicon nitride (HPSN)]

- * Sinterización de nitruro de silicio (SSN)
- * Compactación isotáctica en caliente de nitruro de silicio (HIP-SN)

Los materiales densos de Si_3N_4 , tienen diferencias apreciables en sus propiedades; ya que dependen en gran medida de la calidad de los polvos de Si_3N_4 utilizados, del tipo de aditivos, así como la técnica de sinterización utilizada.^(17,20)

En la tabla 2.1 se enlista las propiedades típicas de los diversos cerámicos de nitruro de silicio.

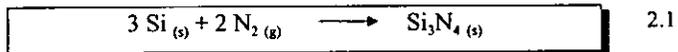
| TABLA 2.1 "PROPIEDADES REPRESENTATIVAS DEL Si_3N_4 " ^(17,20,21) | | | |
|--|----------|-------|-----------|
| | RBSN | SSN | HIPSN |
| Densidad (gr/cm^3) | 2.7 | 3.3 | 3.3 |
| Modulo de Young (GPa) | 200 | 300 | 300 |
| Modulo de Weibull (25°C) | 10 | 13 | 20 |
| Resistencia a la fractura K_{IC} ($\text{Mpa} \cdot \text{m}^{0.5}$) | 2 | 6 | 5.5 - 6.5 |
| Relación de Poisson | 0.20 | 0.25 | - |
| Conductividad térmica ($\text{w}/\text{m}^\circ\text{C}$) | 10 | 33 | 33 |
| Expansión térmica ($10^{-6}/^\circ\text{C}$) | 3.1 | 3.1 | 3.1 |
| Desgaste en el rodaje | - | bajo | Muy bajo |
| Constante dielectrica a 10^{10} Hz | 6.7 | 6.5 | 6.5 - 7.5 |
| Dureza de Knoop (GPa) | 17.0 | 15.9 | 17.9 |
| \$ Precio | Más bajo | medio | Más alto |
| (HPSN) Prensado en caliente de Si_3N_4 [Hot pressed silicon nitride (HPSN)] | | | |
| (SSN) Sinterización de nitruro de silicio (SSN) | | | |
| (HIP-SN) Compactación isotáctica en caliente de nitruro de silicio (HIP-SN) | | | |

2.3.1 Procesos industriales para la obtención de polvos de Si_3N_4 ⁽⁵⁾

Como se menciona anteriormente, para obtener un material denso de nitruro de silicio, es necesario contar con nitruro de silicio en polvo para su posterior sinterización (densificación), y para obtener los polvos de nitruro de silicio, existen diversos procesos, como lo es la deposición en fase de vapor (CVD); sin embargo a nivel industrial son tres los procesos de mayor importancia.

A) La nitruración directa de silicio:

La reacción que se lleva a cabo en este proceso es la siguiente:

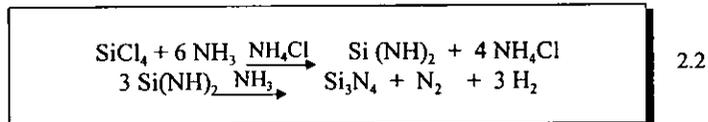


Este proceso es el más comercial. La reacción de nitruración procede por un camino similar al descrito para la reacción de unión, y de igual forma resulta un sólido poroso que requiere molienda para formar el polvo. Cabe mencionar que la reacción es muy exotérmica ($\Delta H \approx -733 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Un cuidadoso control del proceso produce un nitruro de silicio de buena calidad, con un mínimo de impurezas (100 ppm).

B) Descomposición de amida de silicio:

Este proceso se lleva a cabo con la siguiente reacción.



Esta reacción puede llevarse a cabo, cuando uno de los dos reactivos se encuentra en fase gaseosa y el otro en fase líquida, o ambos en estado líquido.

Dado que la reacción es exotérmica, los reactivos están diluidos o se enfrían para prevenir pérdidas por evaporación.

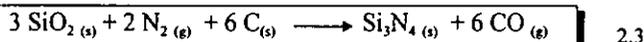
En la reacción en fase líquida, los reactivos se diluyen con solventes orgánicos y la reacción se lleva a cabo a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Alternativamente, tetracloruro de silicio gaseoso diluido con N_2 es burbujeado dentro de amoníaco líquido bajo presión a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Una tercera variación, consiste en diluir tetracloruro de silicio en solventes orgánicos inertes y se burbujea amoníaco.

C) El tercer proceso y que además es el centro de nuestro estudio, es la NITRURACION CARBOTERMICA

Aquí, sílice y carbón sufren un proceso térmico en una atmósfera de nitrógeno. La temperatura de nitruración depende de la pureza de la materia prima y el diseño del horno, así la temperatura oscila entre los 1400 a los 1450 $^{\circ}\text{C}$. La pureza de la materia prima también determina la calidad del producto.

La reacción para este proceso es la siguiente



En la reacción se produce una óxido-reducción en la cual el carbón elemental (estado de oxidación :0) se oxida a monóxido de carbono (C:+2), mientras que el nitrógeno (0) se reduce a nitruro (N:-3)

NOTA: ESTE PROCESO SE REVISARA CON MAYOR DETALLE EN EL APARTADO 2.5.

Las propiedades de los polvos producidos por estas tres rutas se enlistan en la tabla 2.2, donde se puede observar que una gran pureza, así como un pequeño tamaño de grano, se puede obtener por la ruta en la que se parte de una amida de silicio; desafortunadamente este polvo es muy caro. Polvos

manufacturados por la ruta carbotérmica tienen cantidades relativamente altas de O_2 e impureza (dependiendo de la pureza de la sílice base). Los polvos comercialmente más importantes se producen por la nitruración directa de Si, y las propiedades típicas de estos polvos se encuentran entre los valores de los otros dos polvos.

| PROPIEDAD | ND | Si - A | C |
|---|-------|--------|------|
| O_2 (% masa) | 1.6 | 1.2 | 2.1 |
| N_2 (% masa) | 38.7 | 39.3 | 39.7 |
| C libre (% masa) | 0.04 | 0.02 | 0.06 |
| Si libre (% masa) | 0.04 | 0.05 | 0.04 |
| Impurezas metálicas (% masa) | 0.04 | 0.01 | 0.15 |
| $\alpha - Si_3N_4$ (%) | 96 | 97 | 100 |
| Area superficial (m^2/g) | 15-20 | 10-12 | 13 |
| tamaño de grano (μm) | 0.78 | 0.38 | 1.21 |
| ND : Nitruración directa | | | |
| Si-A : A partir de amida de silicio | | | |
| C: Reducción carbotérmica de sílice. | | | |

Realizando un somero análisis de las rutas químicas comerciales para producir Si_3N_4 , podemos mencionar que en la nitruración directa del silicio se utilizan materias primas baratas y que no son tóxicas, pero la adición adicional de ácido para lavar el producto y pasarlo después a un molino de bolas resulta un gasto muy fuerte. En la producción del nitruro de silicio a partir de amidas se utilizan materias primas que requieren una infraestructura especial ($SiCl_4$ y

NH_3), la reacción en si es muy exotérmica (problema de seguridad) y el gran gasto por el cloruro de amonio, es otro problema . En el proceso carbotérmico se utilizan materias primas baratas (SiO_2 , C , N_2), adicionalmente la reacción es endotérmica y no requiere una infraestructura especial.

En la actualidad los productores del nitruro de silicio han visto que los factores ecológicos y económicos, hacen de la ruta de reducción carbotérmica la más atractiva, aún cuando tiene el inconveniente en algunos casos de tener impurezas en el producto. La cantidad de impurezas depende en gran medida de la pureza de la materia utilizada.

2.4 WHISKERS

Tecnológicamente, los materiales compuestos con fases dispersas en forma de fibras son los más importantes. A menudo se diseñan materiales compuestos reforzados con fibras con la finalidad de conseguir elevada resistencia y rigidez a bajas densidades.

En función de sus diámetros y características, las fibras se agrupan en tres categorías diferentes: Whiskers, fibras y alambres.⁽²¹⁾

Los whiskers son monocristales muy delgados que tienen una relación longitud - diámetro muy grande (diámetro de 1 a 150 μm y una longitud de 0.1 μm hasta algunos μm). Como consecuencia de sus pequeño diámetro, tienen un alto grado de perfección cristalina y están prácticamente libres de defectos, y por ello tienen resistencias excepcionalmente elevadas; son los materiales de mayor resistencia. A pesar de sus elevados valores de resistencia, se utilizan poco como refuerzo, por que son muy caros. Además, la incorporación de whiskers a la matriz resulta difícil y a menudo impracticable. Los whiskers

pueden ser entre otros, de grafito, carburo de silicio, oxido de aluminio y nitruro de silicio.^(22,23)

| | Grafito | SiC | Al₂O₃ | Si₃N₄ |
|---|----------------|-------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Peso especifico | 2.2 | 3.2 | 3.9 | 3.2 |
| Resistencia a la tracción (psi x 10³) | 3 | 3 | 2-4 | 2 |
| Resistencia especifica (psi x 10⁶) | 1.36 | 0.94 | 0.5-1.0 | 0.63 |
| Modulo elástico (psi x 10⁶) | 100 | 70 | 60-80 | 55 |
| Modulo especifico (psix10⁶) | 45.5 | 22 | 15.4-20.5 | 17.2 |

El crecimiento de los whiskers se lleva a cabo a partir de una fase gaseosa, y puede implicar dos combinaciones de deposición : Vapor - Sólido (V-S) y Vapor - Liquido - Sólido (V-L-S).

En el primer caso (V-S), se ha observado que los whiskers crecen en condiciones de supersaturación, sin necesitar más que quizás, una dislocación. Puede ocurrir que estos cristales contengan una única dislocación helicoidal a lo largo del eje que ayuda a su crecimiento que es básicamente unidimensional. Debido a la ausencia de dislocaciones se esperaría que estos cristales tengan una gran resistencia a la deformación plástica. Si hay una única dislocación helicoidal a lo largo del eje, no puede ser motivo del comienzo de la deformación plástica porque al doblar el cristal la dislocación no está sometida a una tensión de cizalla paralela al vector de Burgers; es decir, la tensión no está en una dirección que pueda producir deslizamientos. Se ha observado por ejemplo, whiskers de estaño, de radio $\sim 10^{-4}$ cm, con propiedades elásticas próximas a las que corresponden a un cristal teóricamente perfecto. Se ha

observado deformaciones del orden de 10^{-2} que corresponden a tensiones del orden de 10^{-2} G, unas 1000 veces mayores que el estaño masivo, confirmando por tanto los cálculos anteriores sobre la resistencia de los cristales perfectos.⁽²⁵⁾

En el segundo caso (V-L-S), el cristal se forma a partir de una fase líquida intermedia entre la fase gaseosa y la fase sólida, generalmente esta fase es una impureza metálica que ha fundido y ha formado una pequeña gota; estas pequeñas gotas actúan como medio para transferir masa desde el vapor al sólido, este fenómeno es ilustrado en la figura 1.7. Así, la adición de un catalizador de tipo metálico, es necesaria para promover una fase con un punto de fusión menor a la temperatura a la cual se lleva la reacción, esta nucleación, permite el crecimiento del whisker a lo largo con una dirección preferencial del cristal.⁽²⁶⁾

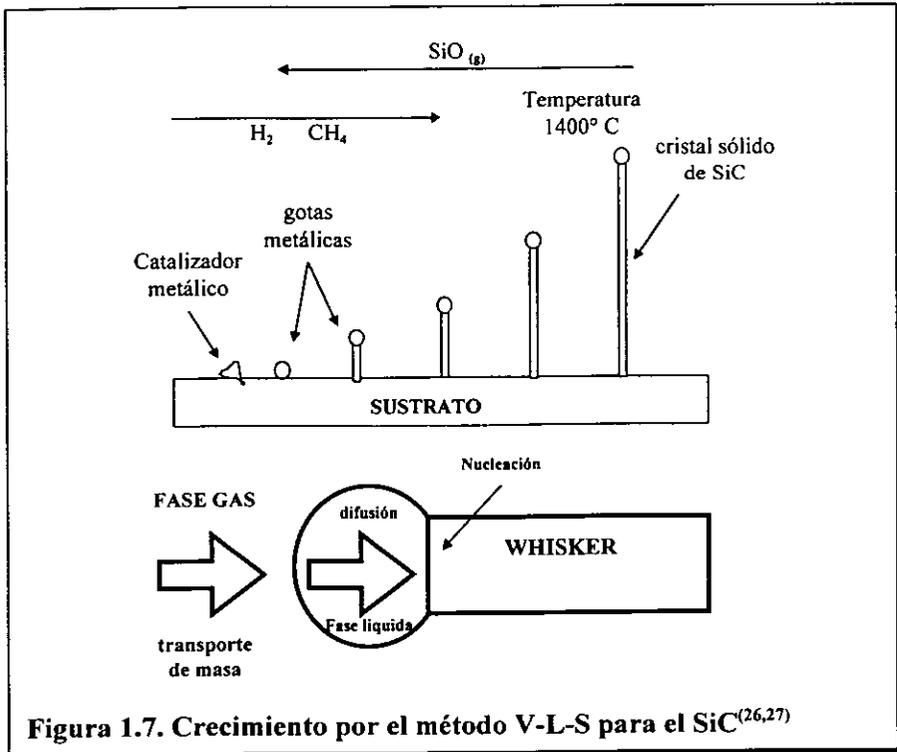


Figura 1.7. Crecimiento por el método V-L-S para el SiC^(26,27)

Ambos métodos se caracterizan por su elevado costo, tanto por la naturaleza y pureza de los materiales de partida, como por los sistemas experimentales necesarios. Para intentar paliar estos problemas, en los últimos años se han estado investigando nuevas rutas tales como la utilización de materias primas naturales de bajo costo que contengan Si y C para la producción de Whiskers de SiC y de Si₃N₄.⁽²²⁾

De esta manera se sabe que si se tienen las condiciones de saturación en la atmósfera, es posible la obtención de los whiskers de Si₃N₄.

2.5 “Síntesis de Si₃N₄ a partir de cascarilla de arroz” (Nitruración carbotérmica)

En los últimos años ha surgido el interés de desarrollar procesos de bajo costo para la producción del nitruro de silicio en polvo; una buena alternativa que se ha encontrada, ha sido la utilización del proceso de reducción carbotérmica de sílice; este proceso requiere, de la presencia de una mezcla de sílice y carbón, que además son las materias primas de menor costo, en comparación con las materias requeridas para otros procesos de síntesis de Si₃N₄.^(7,28) Así, se ha buscado materias primas naturales que tengan SiO₂ y C en grandes cantidades; un ejemplo de estas ha sido la utilización de tierras diatomáceas.⁽²⁹⁾

En el caso de la ceniza de la cascarilla de arroz, se establece como una materia, rica en sílice y carbón, con una mínima cantidad de impurezas.

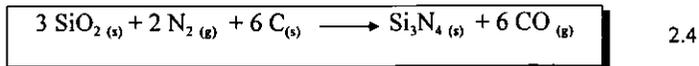
Para ser uso de estas cascarillas, solo es necesario someterlas a un proceso térmico, a una temperatura en la que se puedan eliminar los compuestos volátiles (> 500 °C), este proceso se lleva a cabo bajo una atmósfera inerte, para aprovechar el carbón que resulta de la degradación de los componentes volátiles

presentes en la cascarilla (quedando este depositado homogéneamente en las cascarillas)⁽⁷⁾

Una vez que se tiene la materia prima (cenizas carbonizadas), se llevan a reacción con nitrógeno, de manera análoga al proceso industrial (reducción carbotérmica con simultanea nitruración).

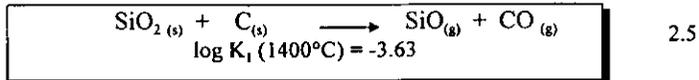
La formación de nitruro de silicio a partir de sílice, toma lugar en un exceso de carbón a una temperatura, que generalmente se establece en 1400 °C.

La reacción global que se lleva a cabo en el proceso es la siguiente.^(7,5,30)

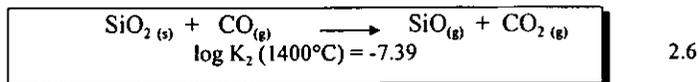


Esta reacción es la suma de una serie de reacciones, que ocurren de la siguiente manera:

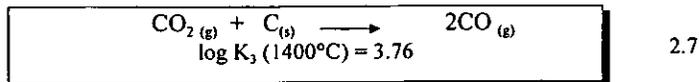
Primero se forma SiO, con el contacto entre el C y el SiO₂.



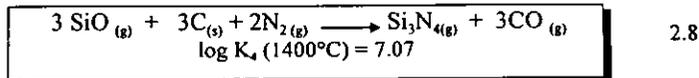
Una vez formado el CO, el SiO puede formarse también por la reducción del SiO₂ con el CO.



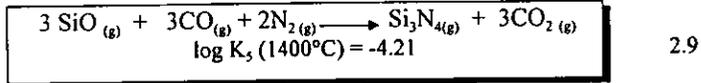
y



El SiO reacciona con el nitrógeno para formar Si₃N₄ de la siguiente manera:



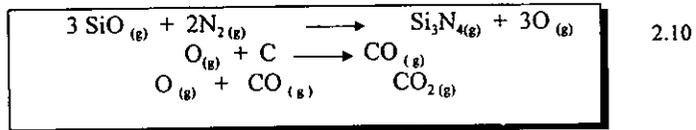
y la reacción:



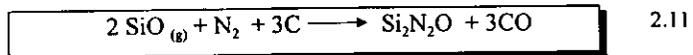
Observando las constantes de equilibrio, de las ultimas dos reacciones, es más probable que la formación de nitruro de silicio sea por medio de la reacción 2.5, ya que involucra solo dos especies gaseosas y una sólida, en cambio la reacción 2.6 requiere que los reactivos se encuentren en fase gaseosa.

La variación de las de las presiones parciales de las especies gaseosas puede generar la aparición en el sistema de otras especies como el $\text{O}_{(g)}$, SiC , o el $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$.

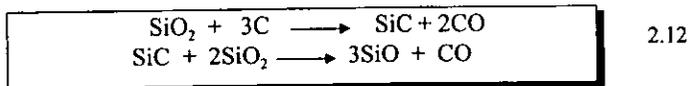
Dependiendo de las condiciones a las cuales se este llevando el proceso, es posible que las siguientes reacciones también se lleven a cabo: ^(31,32)



El oxinitruro de silicio aparece como una forma estable si el O_2 ($p > 7.2 \cdot 10^{-15}$ Pa) se encuentra presente en la atmósfera.



A temperaturas mayores de 1450°C , aparece como una forma estable el carburo de silicio, de acuerdo con la siguiente reacción:



Así pues, queda en evidencia, el rol que juegan las especies gaseosas, para que la reacción tome el curso deseado.

Existen estudios termodinámicos que se han enfocado en predecir la estabilidad de fases en el proceso de la reducción carbotérmica con simultánea nitruración.^(33,34) Por ejemplo, los diagramas de fases del sistema Si-C-N-O, son considerados los más completos por considerar la gran mayoría de las reacciones químicas relevantes; los diagramas como el que se muestra en las figuras 2.8 y 2.9, pueden mostrar la estabilidad de fases como una función de la temperatura y la presión parcial del oxígeno, sin embargo, el uso de este tipo de diagramas debe tomarse con cautela, ya que por ejemplo, a 1400 °C y a bajas presiones parciales de oxígeno, se predice la formación de β -Si₃N₄, pero en la práctica α -Si₃N₄ invariablemente se forma bajo esas condiciones. Esta contradicción ocurre debido a que para la construcción del diagrama, no se tomó en cuenta otras presiones parciales gaseosas en el sistema (por ejemplo SiO_(g)), velocidades de reacción o la presencia de fases líquidas producidas por impurezas metálicas.^(7,28)

Finalmente podemos hacer incapie en algunos puntos de gran relevancia para que se lleve a cabo la reacción de nitruración.

El proceso industrial (carbotérmico) generalmente establece, que la conversión de sílice es completa en un tiempo de 10 Hrs a 1400 °C.

Existe la posibilidad de que se generen diversos productos a través del proceso carbotérmico además del nitruro de silicio, como el oxinitruro de silicio, carburo de silicio, o una combinación de estos. De manera que la calidad del producto, depende en gran medida de la pureza de la materia prima utilizada, temperatura de reacción, tiempo de reacción, así como la relación molar y dispersión de los reactivos.⁽⁷⁾

"DIAGRAMAS DE FASES PARA EL SISTEMA Si-C-O-N "

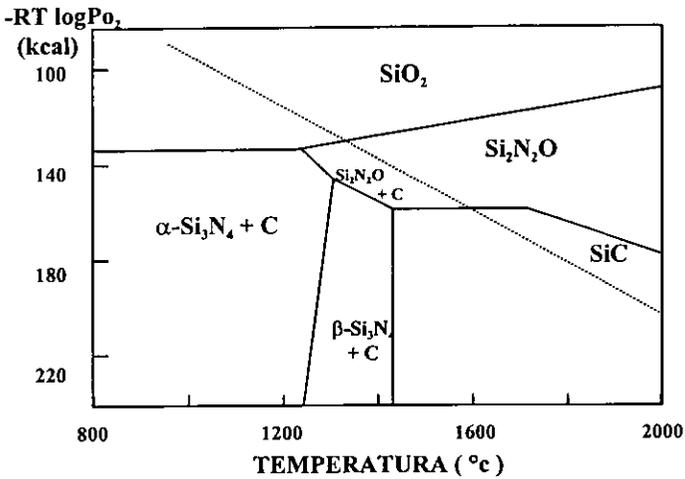


Figura 2.8. "Estabilidad de fases en el sistema Si-C-O-N" ⁽²⁸⁾

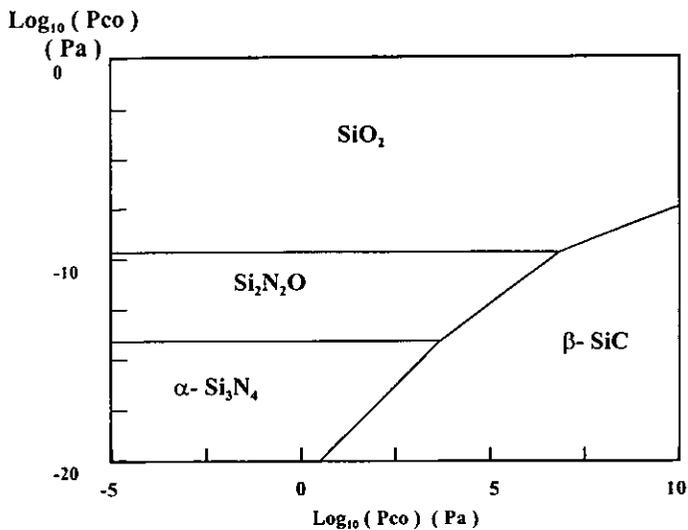


Figura 2.9. "Estabilidad de fases en el sistema Si-C-O-N para una temperatura de 1500 $^{\circ}\text{C}$ " ⁽³³⁾

CAPITULO 3

EXPERIMENTACION
RESULTADOS Y
DISCUSION

3.1 “ CARACTERIZACION DE LA CASCARILLA DE ARROZ”

La cascarilla de arroz, uno de los principales contaminantes de la industria agrícola, esta compuesta principalmente de material orgánico y dióxido de silicio; cuando la cascarilla es sometida a pirólisis produce un material rico en sílice y carbón, la cantidad que se obtiene de cada uno de estos materiales puede variar de acuerdo al lugar donde la planta de arroz se desarrollo. De acuerdo a lo anterior, uno de los pasos primordiales para utilizar la cascarilla como materia prima para cerámicos es conocer la cantidad de sílice y carbón que contienen sus cenizas.

Para el presente trabajo se empleo cascarilla de arroz procedente del estado de Morelos, de la variedad llamada “Morelos A92”.

Para cuantificar la cantidad de sílice e impurezas presentes en la cascarilla, se tomo una muestra y se sometió a un tratamiento térmico de 850°C en aire por tres horas para asegurar el total desprendimiento de los compuestos orgánicos. Las cenizas blancas que resultaron de este tratamiento fueron analizadas por medio de espectroscopia de emisión por plasma. El resultado de este análisis se puede observar en la tabla 3.1.

En la tabla 3.1, se muestra uno de los resultados más importantes del presente trabajo, pues como se puede observar, las cenizas de la cascarilla están constituidas por 93.44 %. Este gran porcentaje de sílice, ha hecho que se considere a este material, como digno de tomar en cuenta para diversas aplicaciones industriales, en especial en la industria cerámica.

| CONSTITUYENTE | % en peso |
|------------------------------------|------------------|
| SiO₂ | 93.44 |
| Al₂O₃ | 0.066 |
| Fe₂O₃ | 0.084 |
| CaO | 0.942 |
| MgO | 0.586 |
| K₂O | 1.441 |

Además de los componentes inorgánicos, la cascarilla de arroz está constituida por material orgánico, del que se puede obtener carbón.

Así, la cantidad de carbón que se puede obtener después de someter a la cascarilla a pirólisis, se cuantifico realizando dos análisis termogravimétricos (TGA). El primer análisis se realizó utilizando una atmósfera de aire, de manera que la materia que resulta al final del análisis, esta compuesta fundamentalmente por sílice e impurezas. El segundo análisis termogravimétrico se realizó bajo la acción de una atmósfera inerte (Argón), evitando así, el desprendimiento del carbón. De manera que al final de este segundo análisis la materia estará constituida por carbón, sílice e impurezas.

De la diferencia en peso de los dos análisis (TGA), se puede conocer la cantidad de carbón presente en las cascarillas llevadas a pirólisis.

En ambos análisis (TGA), la temperatura se incrementó a una velocidad de 10° C por minuto y los resultados pueden observarse en las figuras 3.1 y 3.2.

Los resultados proveen la evidencia de la degradación del material lignocelulosico presente en la cascarilla de arroz. La figura 3.1 muestra la curva TGA en aire y representa la descomposición térmica - oxidativa de la cascarilla hasta los 800°C. Esta descomposición consta de tres etapas de pérdida de peso, así, la pérdida inicial de peso que se presenta por debajo de los 100°C, se debe a la evaporación del agua absorbida. La segunda etapa, consta de una pérdida de peso entre los 250 y 370 °C, y representa la degradación de los componentes orgánicos que comprenden principalmente celulosa, hemicelulosa y lignina; la tercera etapa (370 y 497 °C) representa la pérdida de peso, debido a la oxidación de residuos de carbón. Después de los 500 °C el peso se mantiene constante. El peso final de 22.86 %, representa el contenido de sílice e impurezas que contiene la cascarilla de arroz.

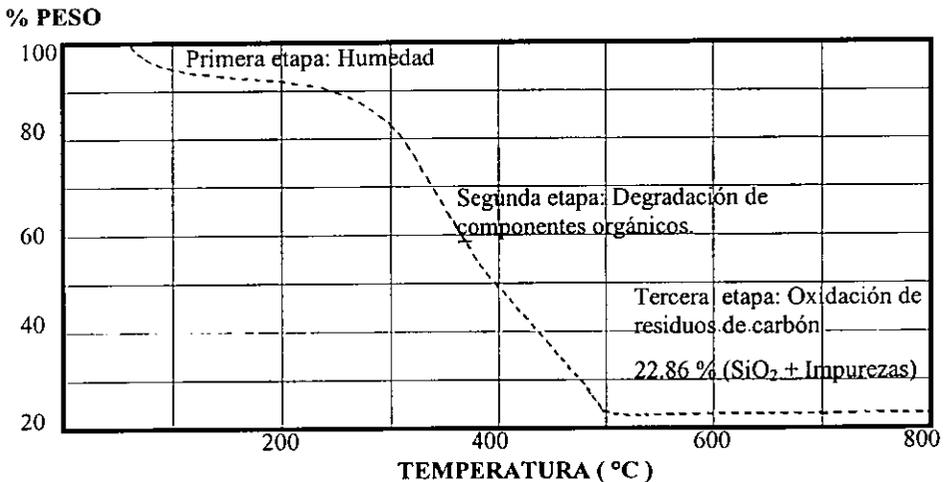


Figura 3.1 "TGA: Cascarilla de arroz en atmósfera de aire"

La figura 3.2, muestra el TGA practicado bajo la acción de una atmósfera inerte (argón) y se observa que existe de igual manera una perdida de peso inicial debida a la humedad, después de los 100 y hasta los 700° C existe una perdida de peso de manera continua, posteriormente el peso se mantiene constante, aquí podemos mencionar que esta perdida de peso se debe a los compuestos mayoritariamente oxigenados. El residuo que se obtiene, constituye el 36.09 % en peso, estando formado fundamentalmente por carbón y sílice.

Por diferencia de los dos análisis podemos saber que el contenido de carbón es de 13.23 % en peso y 22.86 % en peso lo constituye sílice e impurezas.

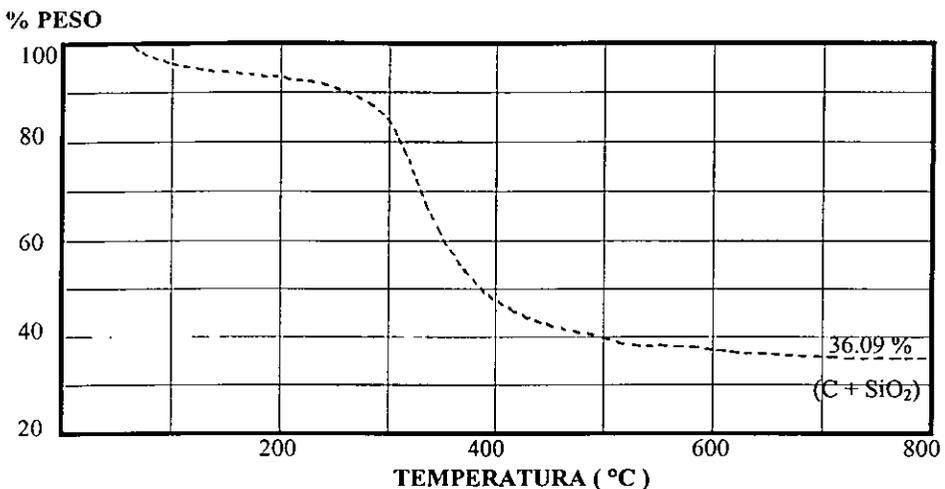


Figura 3.2 “TGA: Cascarilla de arroz en atmósfera de argón”

Para conocer la fase que presenta la sílice en las cenizas blancas, se realizó un análisis térmico diferencial. En la figura 3.3 se muestra la curva DTA obtenida; esta curva muestra un proceso exotérmico, donde existe un cambio

endotérmico brusco que caracteriza a las transiciones vítreas (T_g); este cambio se presenta a una temperatura de 1150°C; valor idéntico al reportado para la sílice vítrea. Este valor se puede observar en la gráfica adjunta en la figura 3.3. Con este resultado se puede decir que se cuenta en esta primera etapa con sílice en un estado amorfo.

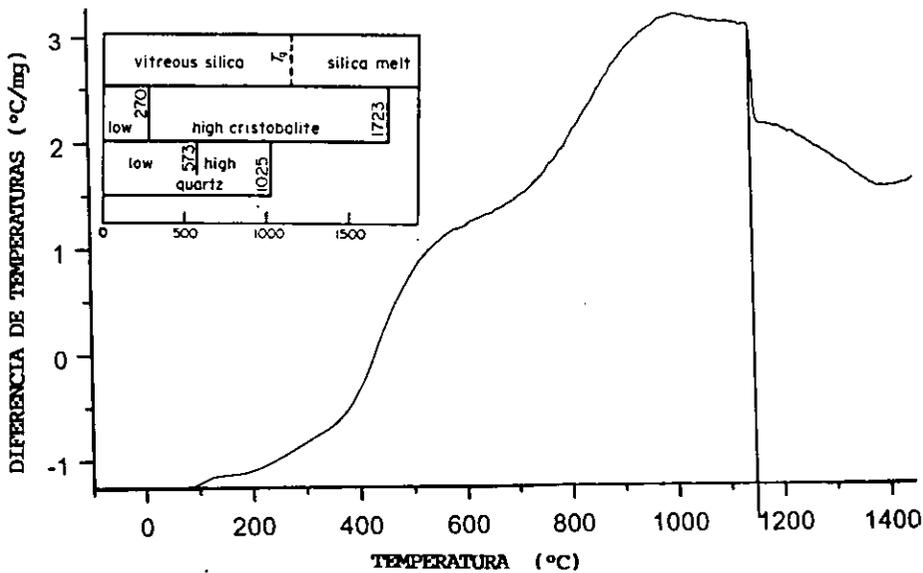


Figura 3.3 Análisis térmico diferencial de las cenizas de cascarilla de arroz, en atmósfera de nitrógeno, empleando una rampa de 10 °C/min.

Para corroborar el estado amorfo que guardan los residuos de la cascarilla después de pirólisis (850 °C), estas se pulverizaron y fueron analizadas por medio de difracción de rayos x (método de polvo). El resultado de este análisis muestra un difractograma (figura 3.4) en el que no es posible detectar alguna intensidad bien definida. Este resultado nos indica la falta de cristalinidad de la materia.

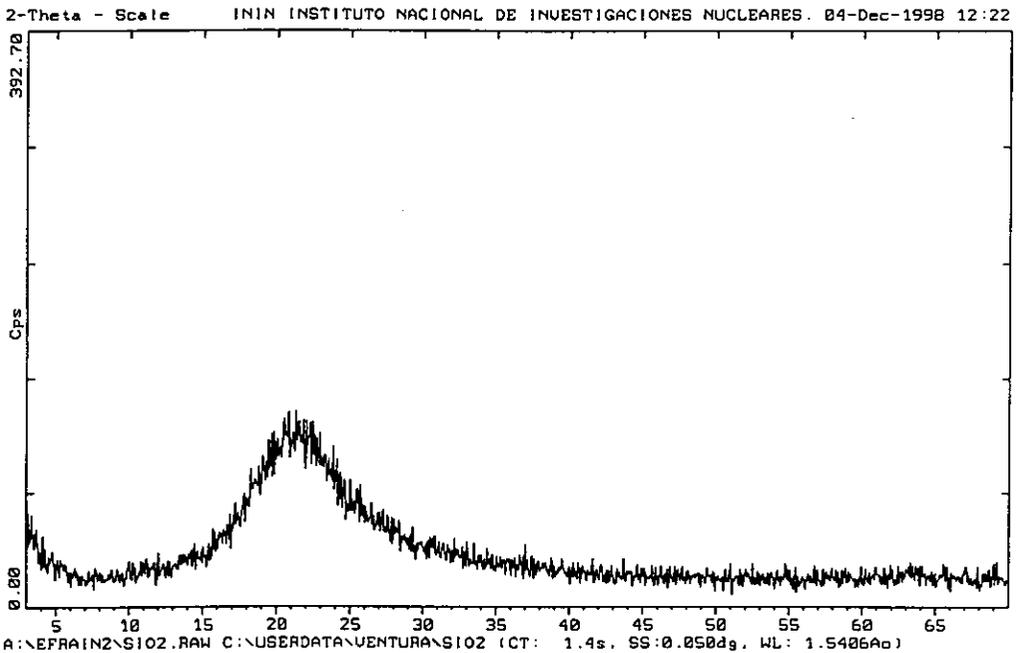
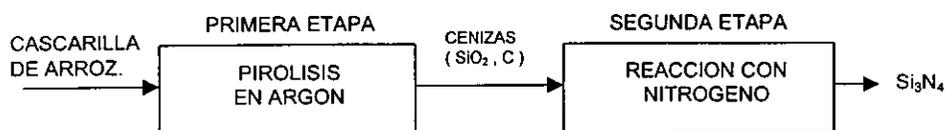


Figura 3.4 Difractograma de las cenizas carbonizadas obtenidas a través de pirólisis de la cascarilla (850°C por tres horas)

Como resultado de los análisis practicados a la cascarilla de arroz, se concluye que cuando son sometidas a pirólisis a una temperatura de 850°C durante tres horas, resulta una materia con una baja cristalinidad (sílice y carbón), constituida por 36.66 % en peso de carbón (3.05 moles), 59.19 % en peso de sílice (0.85 moles), 4.15 % en peso de impurezas, con una relación molar C / SiO₂ de 3.6.

3.2 “SINTESIS DEL NITRURO DE SILICIO A PARTIR DE CASCARILLA DE ARROZ”

La síntesis del nitruro de silicio por nitruración carbotérmica a partir de la cascarilla de arroz, se ha dividido, como se puede observar en el siguiente diagrama de bloques, en dos etapas.

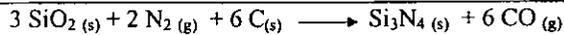


La primera etapa, consiste en la preparación de la materia prima. Aquí la cascarilla se lleva a pirólisis en un horno cilíndrico de atmósfera controlada; horno que se construyó exclusivamente para la realización de este proceso; las características del horno pueden apreciarse en el apéndice 1. Las cascarillas se dispersaron sobre un crisol de alúmina, y se sometieron a pirólisis bajo una atmósfera de argón (80 cm³/min.); la velocidad de calentamiento se estableció en 10 °C/min., hasta llegar a una temperatura final de 850°C, y manteniéndose esta durante tres horas. Tiempo que se considero suficiente para asegurar el total desprendimiento de los componentes volátiles. Como resultado de la pirólisis, se obtuvieron cenizas carbonizadas de cascarilla de arroz, con un promedio en peso

de 36.75%. Al comparar este resultado, con el obtenido por análisis térmico diferencial (36.09% peso), se observa, como era de esperarse, que son semejantes.

La segunda etapa de la síntesis consiste en la reacción de nitruración, es decir, el tratamiento térmico de las cenizas carbonizadas en atmósfera de nitrógeno. Para lo cual se hicieron las siguientes consideraciones:

En esta etapa se lleva a cabo, la siguiente reacción global.



Sin embargo, como se discutió en la sección 2.5, el sistema $\text{SiO}_2 - \text{C} - \text{N}_2$, puede dar origen a la formación de otras especies (SiC , $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$), dependiendo de las condiciones de la reacción, es decir, la formación estable de cualquiera de estas especies, depende de la presión parcial que ejerce el nitrógeno gaseoso, así como las que ejercen las especies intermedias como SiO y CO/CO_2 . Otra consideración que hay que tomar en cuenta, es la relación molar de los reactivos: carbón y sílice.

Del análisis practicado a las cenizas de las cascarillas de arroz, sabemos que contamos con una materia constituida fundamentalmente por sílice y carbón en estado amorfo, con una relación molar C/SiO_2 de 3.6.

Según la estequiometría de la reacción, se requiere una relación molar C/SiO_2 de 2 para que el SiO_2 reaccione en su totalidad. Haciendo una comparación de la relación molar de las cenizas carbonizadas (C/SiO_2 de 3.6), se observa que se supera sin dificultad. Por lo que si se tienen las condiciones adecuadas de temperatura y flujo de nitrógeno, se asegura una elevada, sino es que total conversión de la sílice.

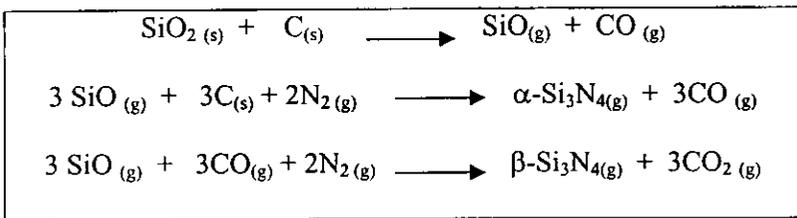
Así, los restantes parámetros a fijar en la reacción carbotérmica, son: la temperatura, flujo gaseoso del nitrógeno, así como el tiempo de reacción.

Con respecto a la temperatura de reacción, la literatura hace mención de un intervalo de temperaturas que limitan la formación del nitruro de silicio cuando se hace uso de la reacción carbotérmica. Estas temperaturas varían de los 1375 a los 1450 °C^(30,31).

Cuando la temperatura se encuentra por arriba de los 1450°C y la relación molar C/SiO₂ excede de 3, se forma SiC en vez de Si₃N₄. Cuando la relación molar C/SiO₂ es inferior a 3, se tiene una formación de SiC incluso por abajo de los 1450 °C. Aquí cabe recordar que la relación molar C/SiO₂ de la ceniza carbonizada de la cascarilla de arroz es de 3.6.

Por otra parte, cuando se trabaja con una temperatura de reacción menor a 1400 °C, la formación de SiO (g) es muy pobre, lo que provoca una baja conversión de la reacción⁽³⁰⁾, pues como se puede ver en la sección 2.5, El SiO_(g), es el principal producto intermedio, que va hacer que la reacción se desplace hacia la formación del Si₃N₄.

En el mecanismo de la reacción, primero se forma SiO, con el contacto entre el C y el SiO₂.



De acuerdo a las razones anteriores, se acordó fijar la temperatura de reacción en 1400°C.

3.2.1 "Determinación del Flujo gaseoso (N₂)"

La influencia del gas nitrógeno, sobre la velocidad de reacción y el contenido de nitruro de silicio en el producto final, ha sido determinada por varios investigadores^(37,5), y se ha observado que un incremento en el flujo del gas, incrementa la velocidad de reacción, así como el contenido del nitruro de silicio.

La demanda de este flujo de gas, depende de igual manera del diseño y tamaño del horno que se utiliza para la reacción. Aquí cabe mencionar que el horno que se utilizó para este propósito, es del tipo tubular, de alúmina de alta pureza (Cristobalite furnace), y puede alcanzar una temperatura de trabajo de 1400 °C, con una longitud de 140 cm, y un diámetro interno de 10 cm.

Para determinar la demanda del flujo de nitrógeno gaseoso, se realizaron tres pruebas, en las que se considero una temperatura de reacción de 1400 °C, y un tiempo de reacción de 10 horas.

En cada experiencia se dispersaron las cenizas de cascarilla en un crisol de alúmina de alta pureza, con una altura de 5 cm, y se colocó en el centro geométrico del horno de atmósfera controlada. Así, la temperatura se elevó a una velocidad de 15 °C por minuto, hasta llegar al tiempo de reacción.

De acuerdo a la literatura^(7,38,39,40), el flujo del gas nitrógeno que se recomienda, cae en el intervalo de 50 y 150 cc/min.

Tomando en cuenta lo anterior, se acordó trabajar con 15, 100 y 150 cc de N₂/min, respectivamente.

El criterio que se tomó, para fijar el flujo óptimo de nitrógeno en la reacción, fue considerar, los resultados que arrojó el análisis por difracción de rayos X por el método de polvos. Así, se Determinó a través de estos, como

optimo, un flujo de 150 cc de nitrógeno/in, pues como se puede observar en el difractograma de la muestra correspondiente, la única fase presente, es el nitruro de silicio en su fase alfa.

Los resultados por difracción de rayos X, pueden observarse con detalle en la sección 3.3.

3.2.2 “Determinación del tiempo de reacción”

Una vez que se ha fijado la temperatura, así como el flujo optimo para la reacción, el único parámetro restante ha fijar, es el tiempo de reacción.

Así, se obtuvieron muestras para tiempos de reacción de 2, 4, 6, 8, y 10 horas.

Las muestras que resultaron, fueron analizadas por SEM, difracción de rayos x, así como por espectroscopia infrarroja, llegando a la conclusión que un tiempo de 10 horas, es suficiente para que se lleve en su totalidad la reacción.

Los resultados y discusión de los análisis de caracterización se muestran en las siguientes secciones.

3.3 “ANALISIS POR DIFRACCION DE RAYOS X”

En esta sección, se presenta el análisis por difracción de rayos X por el método de polvos, aplicado a las muestras obtenidas en la segunda etapa, después de haber eliminado de estas el carbón que no reaccionó por medio de una combustión a 900°C por 6 horas.

Esta técnica de caracterización, nos provee de información acerca de las fases cristalinas presentes en las muestras.

Para poder hacer uso de esta técnica, las muestras obtenidas se redujeron a polvo, moliéndolas con ayuda de un mortero de ágata. Posteriormente el polvo se colocó en exceso dentro de la cavidad de un contenedor de vidrio. Por medio de una hoja de rasurar se retiró el sobrante y se presionó suavemente con ayuda de una placa de vidrio para comprimir el polvo. Después de obtener una superficie plana, la muestra queda lista para ser colocada en el difractómetro.

Para este estudio, se utilizó un difractómetro marca Siemens D-5000, utilizando un cátodo de cobre, con una velocidad de barrido de 2°/min.

Los resultados obtenidos a través de esta técnica se muestran a continuación.

La figura 3.5 muestra tres difractogramas, que corresponden a las muestras obtenidas, a 1400°C, con un tiempo de reacción de 10 horas, y con un flujo de 15, 100 y 150 cc de N₂/min respectivamente. Estos difractogramas tuvieron el propósito de observar el efecto del flujo del gas (nitrógeno) en la reacción, y se puede apreciar que la conversión de sílice a nitruro de silicio aumenta con el flujo, siendo la máxima conversión cuando se utiliza un flujo de 150 cc/min. Este valor se tomó como el óptimo y fue utilizado posteriormente en la búsqueda del tiempo de reacción ideal.

Lo anterior es resultado de observar que la única fase identificada por comparación de las intensidades de los haces difractados, con el banco de datos JSPDS, cuando se utiliza un flujo de 150 cc/min, es el alfa- nitruro de silicio, lo que nos indica que toda la sílice original ha reaccionado.

Por el contrario cuando el flujo de nitrógeno es muy bajo (15 cc/min.), no hay reacción, pues, la única fase detectada, corresponde a la cristobalita. Lo que hace pensar, que solo existe un cambio estructural en la sílice, al pasar del estado amorfo a una fase cristalina (cristobalita).

El difractograma de la muestra obtenida con un flujo de 100 cc de N_2 /min, muestra, además de alfa nitruro de silicio y sílice, una tercera fase: el oxinitruro de silicio.

Una probable explicación, acerca de la aparición de esta fase, se muestra en la discusión de resultados.

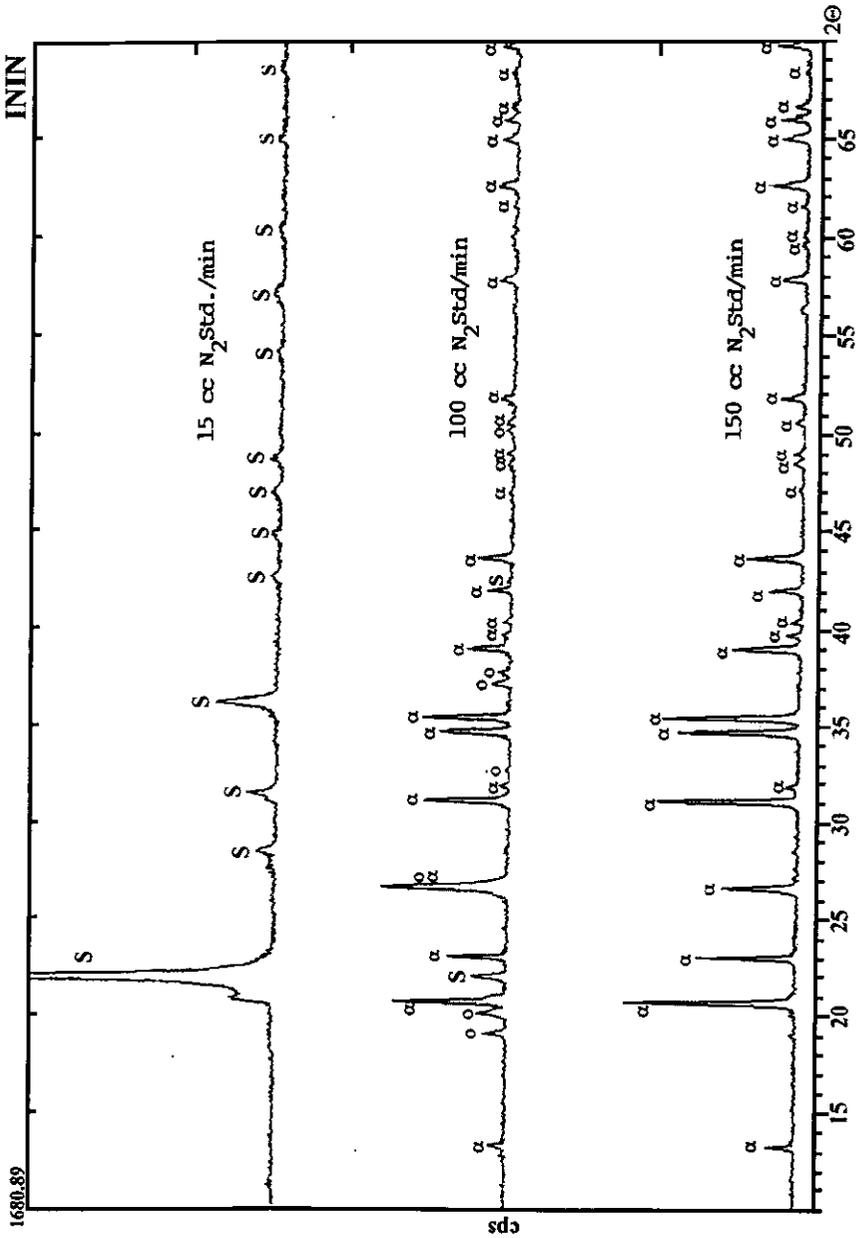


Figura 35. "Patrones de difracción de rayos X, de las cenizas de la cascavilla de arroz, nitruradas durante 10 horas, a 1400°C y con un flujo de nitrógeno de 15,100 y 150 cc/min, respectivamente." El símbolo S, representa la fase cristobalita, 0, al oxinitruro de silicio y α, a la fase alfa del nitruro de silicio.

La figura 3.6 muestra cinco difractogramas en los que es posible observar el efecto del tiempo de reacción (2,4,6,8 y 10 hrs), cuando se tiene un flujo de nitrógeno de 150 cc/min y una temperatura de reacción de 1400°C.

Al comparar los cinco difractogramas, se observan cambios, tanto en intensidad como en el ancho del máximo ubicado a $2\theta = 22^\circ$. Esta intensidad es asignada a la cristobalita. De manera que, en el difractograma del material obtenido después de dos horas de reacción, sobresale este máximo, y conforme aumenta el tiempo de reacción (4,6 y 8 hrs), este máximo va en decremento, llegando a ser imperceptible por difracción de rayos X para un tiempo de 10 horas.

Por el contrario, al observar las intensidades asignadas al alfa nitruro de silicio, estas van aumentando su tamaño, llegando a ser este material, la única fase detectada en el material obtenido después de 10 horas de reacción.

Es claro que a medida que aumenta el tiempo de reacción, la fase cristobalita disminuye, y por el contrario, la fase alfa-nitruro de silicio va en aumento, aproximándose al 100 % de conversión a las 10 horas de reacción.

Se debe hacer mención, que para un tiempo de reacción de 2,4,6 y 8 horas existe la presencia de la fase denominada oxinitruro de silicio, sin embargo, para un tiempo de reacción de 10 horas, esta desaparece por completo.

Sin embargo, se debe hacer mención, que en los difractogramas correspondientes del material obtenido, con un tiempo de reacción de 2,4,6 y 8 horas de reacción, se detecta la presencia, de la fase denominada oxinitruro de silicio, la que en el difractograma correspondiente al material obtenido con un tiempo de reacción de 10 horas, ya no es posible detectarla.

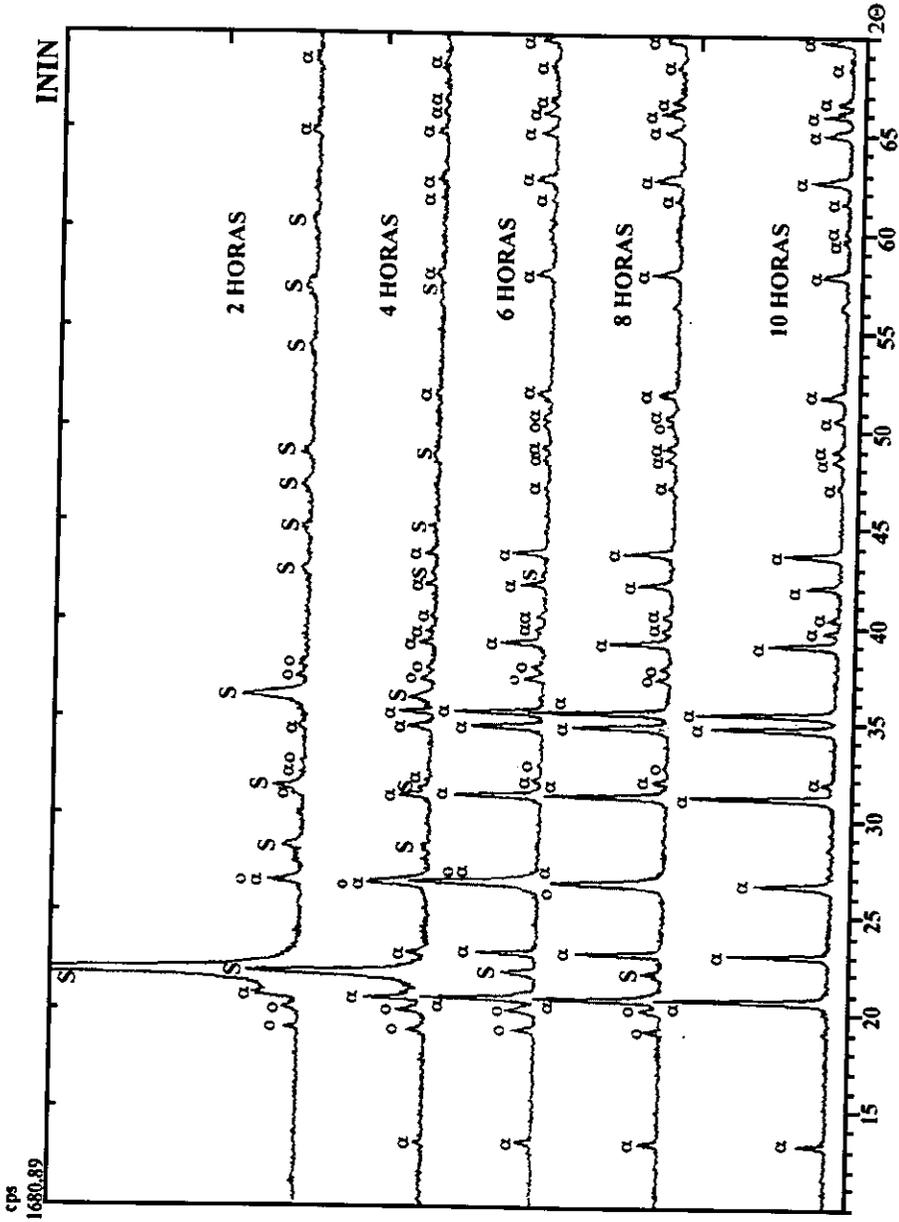


Figura 3.6. "Patrones de difracción de rayos X, de las cenizas de la cascarilla de arroz, nitruradas, a 1400°C, con un flujo de nitrógeno de 150 cc/min, durante 2,4,6,8 y 10 horas, respectivamente." El símbolo S, representa la fase cristobalita, 0, al oxinitruro de silicio y α , a la fase alfa del nitruro de silicio.

Con el fin de discernir de manera más clara, y evitar confusiones debidas a contribuciones de las intensidades correspondientes a la cristobalita, las que pueden traslaparse con algunas intensidades del Si_3N_4 y del $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, se eliminó la sílice que no reaccionó, mediante un tratamiento de HF en solución acuosa 1:1.

De manera que, la figura 3.7 muestra cinco difractogramas en los que es posible observar el efecto del tiempo, cuando se tiene un flujo de nitrógeno de 150 cc de N_2/min , y una temperatura de reacción de 1400°C , sin contar con la presencia de sílice en el material, por lo que solo es posible observar las fases $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ y $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Así, las muestras que se obtuvieron con un tiempo de reacción de 2,4,6 y 8 horas, registran en el difractograma además de la presencia de la fase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, la fase $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, y se observa que las intensidades de los haces refractados atribuidos a esta fase, van disminuyendo de manera gradual conforme aumenta el tiempo de reacción, llegando a ser imperceptibles en el difractograma del material obtenido a las 10 horas de reacción.

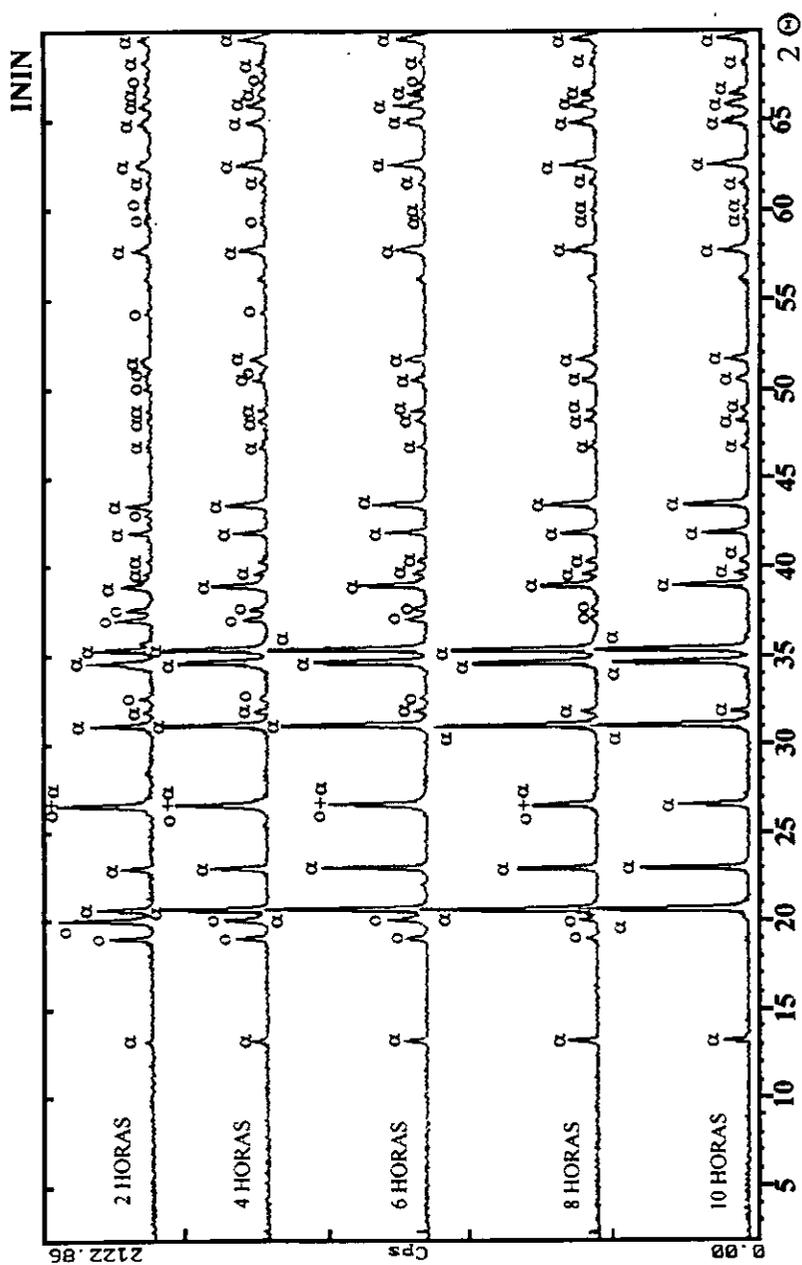


Figura 3.7. "Patrones de difracción de rayos X, de las cenizas de la cascarilla de arroz, nitruradas, a 1400°C , con un flujo de nitrógeno de 150 cc/min, durante 2,4,6,8 y 10 horas, respectivamente." En estas muestras, se ha eliminado con HF la sílice remanente.

El símbolo β , representa la fase oxinitruro de silicio y α , a la fase alfa del nitruro de silicio.

La figura 3.8, muestra el difractograma de la muestra obtenida en las mejores condiciones de trabajo, es decir, a 1400 °C, un flujo de nitrógeno de 150 cc/min y un tiempo de reacción de 10 horas. En este difractograma es posible ver los índices de Miller, así como las distancias interplanares, este difractograma es acompañado por la tabla 3.2, donde es posible hacer una comparación directa con la tarjeta JCPDS-ICDD, correspondiente para el alfa nitruro de silicio.

Al corresponder, con gran similitud, todos los datos obtenidos experimentalmente con la tarjeta, es posible afirmar que la fase presente es efectivamente el alfa nitruro de silicio.

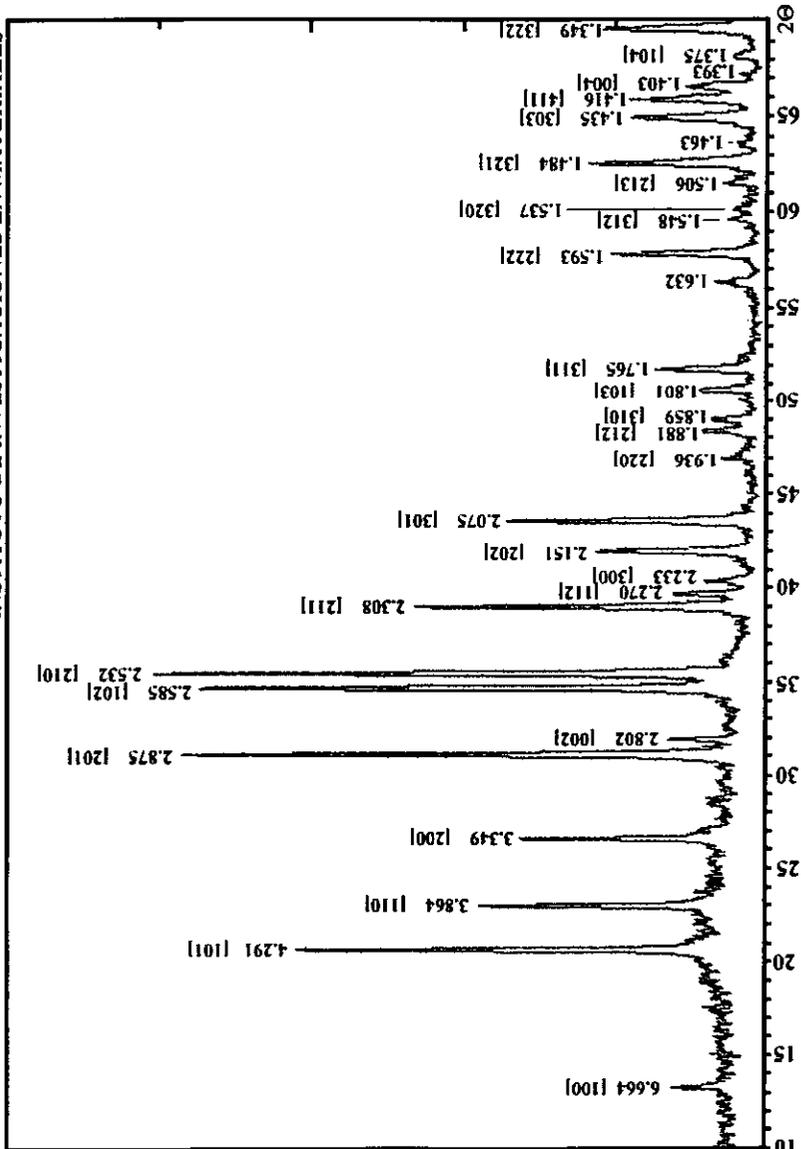


Figura 3.8. "Patrones de difracción de rayos X, de las cenizas de la cascavilla de arroz, nitruradas, a 1400°C, con un flujo de nitrógeno de 150 cc/min, durante 2,4,6,8 y 10 horas, respectivamente." En este difractograma es posible observar, distancias interplanares (A), así como los índices de Miller asignados.

Tabla 3.2. Confrontación de datos obtenidos a través de difracción de rayos X, de la muestra obtenida en las mejores condiciones, con los datos reportados en el banco de datos JCPDS para el α - Si_3N_4 .

| ESTANDAR* | | | DIFRACCION DE RAYOS X MUESTRA : 10 HORAS | | |
|-----------|--------|------|---|--------|--------|
| hkl | dÅ | Int. | 2 Θ | dÅ | % |
| 100 | 6.71 | 8 | 13.274 | 6.6653 | 14.55 |
| 101 | 3.310 | 78 | 20.683 | 4.2910 | 76.39 |
| 110 | 3.877 | 41 | 22.999 | 3.8637 | 46.55 |
| 200 | 3.359 | 31 | 26.598 | 3.3486 | 39.99 |
| 201 | 2.883 | 100 | 31.083 | 2.8749 | 95.45 |
| 002 | 2.810 | 11 | 31.910 | 2.0822 | 15.85 |
| 102 | 2.593 | 85 | 34.667 | 2.5854 | 92.47 |
| 210 | 2.538 | 99 | 35.423 | 2.5319 | 100.00 |
| 211 | 2.313 | 54 | 38.986 | 2.3084 | 57.40 |
| 112 | 2.276 | 11 | 39.664 | 2.2704 | 15.08 |
| 300 | 2.238 | 6 | 40.362 | 2.2328 | 10.10 |
| 202 | 2.155 | 28 | 41.977 | 2.1505 | 27.74 |
| 301 | 2.0796 | 44 | 43.589 | 2.0747 | 42.17 |
| 220 | 1.9385 | 16 | 46.895 | 1.9358 | 7.36 |
| 212 | 1.8837 | 9 | 48.359 | 1.8806 | 10.69 |
| 310 | 1.8627 | 8 | 48.965 | 1.8587 | 9.06 |
| 103 | 1.8046 | 10 | 50.635 | 1.8012 | 11.15 |
| 311 | 1.7679 | 19 | 51.744 | 1.7652 | 18.36 |
| 302 | 1.7522 | 1 | | | |
| 222 | 1.5955 | 22 | 57.825 | 1.5932 | 25.70 |
| 312 | 1.5521 | 3 | 59.66 | 1.5484 | 6.49 |
| 320 | 1.5398 | 3 | 60.165 | 1.5367 | 5.73 |
| 213 | 1.5068 | 5 | 61.519 | 1.5061 | 7.49 |
| 321 | 1.4856 | 32 | 62.546 | 1.4838 | 29.25 |
| 303 | 1.4365 | 24 | 64.953 | 1.4345 | 22.52 |
| 411 | 1.4177 | 24 | 65.908 | 1.4161 | 22.32 |
| 004 | 1.4052 | 13 | 66.579 | 1.4034 | 13.72 |
| 104 | 1.3754 | 3 | 68.168 | 1.3745 | 6.20 |
| 322 | 1.3507 | 30 | 69.623 | 1.3493 | 27.25 |

★De tarjeta 41- 360 para α - Si_3N_4 (ver apéndice 3)
 Líneas de mayor intensidad : 2.88/X 2.54/X 4.31/8 2.31/5 2.08/4
 3.88/4 1.49/3

3.4 “CARACTERIZACION POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA”

Los espectros vibracionales que se generan de los grupos funcionales de una molécula son comparables a las huellas dactilares, de manera que, la identidad de una molécula se establece a menudo, examinando su espectro en el infrarrojo y contrastando sus bandas de absorción con una tabla de frecuencias vibracionales características.

Así, el estudio por espectroscopia infrarroja se utilizó para identificar los grupos funcionales presentes en las muestras obtenidas después de reacción, permitiendo de esta forma, confirmar la información obtenida a partir de difracción de rayos X.

Los estudios por espectroscopia infrarroja, se realizaron por medio de un espectrométero por transformada de Fourier (Nicolet 510 FTIR), utilizando la técnica de reflectancia difusa (DRIFT), por lo que las muestras se tuvieron que pulverizar.

Con ayuda de un mortero de ágata, las cenizas nitruradas se molieron y mezclaron con una relación de 10 % en peso de KBr.

Los espectros de absorción infrarroja que se obtuvieron, se muestran a continuación.

En la figura 3.9, se muestran cinco espectros de infrarrojo, que corresponden a las muestras obtenidas en la segunda etapa de la síntesis, bajo las siguientes condiciones: Una temperatura de reacción de 1400°C, un flujo de nitrógeno de 150 cc/min y con un tiempo de reacción de 2,4,6,8y 10 horas, respectivamente.

En la figura, los espectros IR del material correspondiente a 2 y 4 horas de reacción, presentan una banda que sobresale y predomina a $\nu \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$, y que corresponde a una vibración Si-O de valencia, también existe una banda a $\nu \sim 470 \text{ cm}^{-1}$, que corresponde a vibraciones de deformación O-Si-O⁽⁴¹⁾. Estas bandas se asignan a la cristobalita⁽⁴⁾. En los espectros que corresponden a un tiempo de reacción mayor, estas bandas van disminuyendo su intensidad, hasta ser prácticamente imperceptibles en el espectro del material correspondiente a al obtenido a las 10 horas de reacción.

En los espectros correspondientes a las muestras obtenidas a las 2,4 y 6 horas de reacción, se puede apreciar unas bandas a 534, 440 cm^{-1} , y otra que tiene la apariencia de un hombro, con un máximo a 960 cm^{-1} , y que se asigna a enlaces Si-O-N (oxinitruro)^(42,11).

El espectro generado por las muestras obtenidas a 8 y 10 horas de reacción, sobresalen seis bandas de absorción infrarroja, estas se encuentran a 975,685,601,499, 462, 410 cm^{-1} , bandas principales que se asignan al nitruro de silicio^(11,43,44,45).

El espectro infrarrojo de las fases α y β del nitruro de silicio, ha sido analizado por diversos investigadores, y todos ellos han llegado a la conclusión, de que las bandas de absorción infrarroja que resultan de enlaces Si-N, se encuentran entre 850 a 1000 cm^{-1} , las frecuencias de estiramiento antisimétrico característico se encuentra en la región que va desde 900 a 1000 cm^{-1} ⁽⁴⁴⁾, y las frecuencias de estiramiento simétrico para el mismo grupo es de 400 a 600 cm^{-1} .

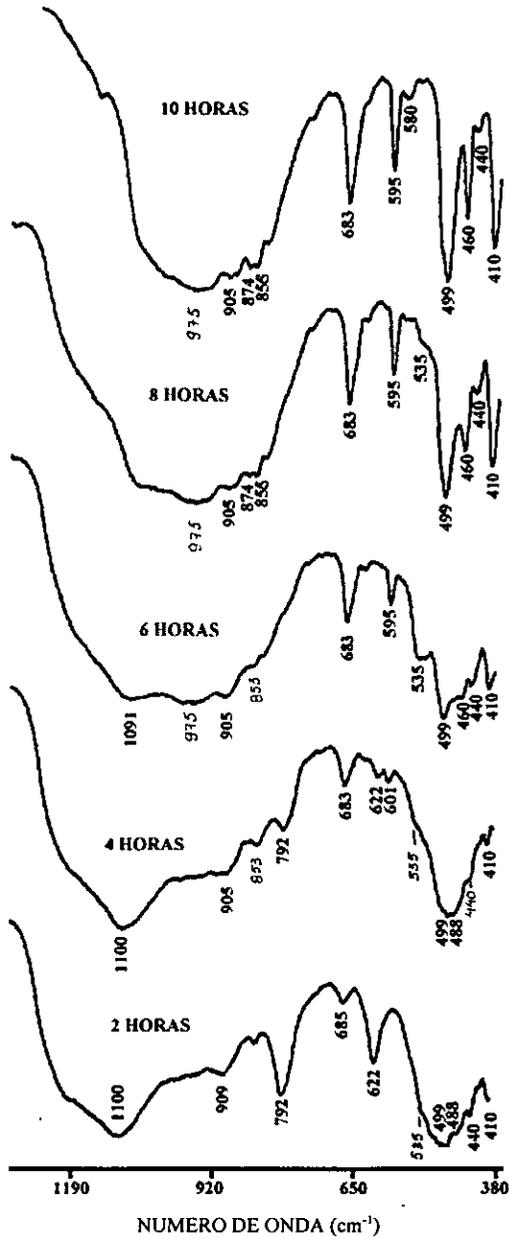


Figura 3.9 Espectros de absorción infrarroja de las muestras de ceniza de arroz tratadas a 1400°C, 150 cc N₂/min., con un tiempo de reacción de 2, 4, 6, 8 y 10 horas respectivamente.

Para observar, de manera más clara, los resultados obtenidos a través de espectroscopia IR, se ha elaborado una tabla.

Así, En la tabla 3.3 es posible observar las bandas de absorción infrarroja y su asignación correspondiente para las muestras obtenidas a 2,4,6,8 y 10 horas de reacción.

La tabla esta distribuida de la siguiente manera:

En las primeras tres columnas se muestran las bandas características encontradas en la literatura para la cristobalita, oxinitruro de silicio así como del alfa nitruro de silicio. En las restantes cinco columnas se muestran las bandas de absorción infrarroja de las muestras de 2,4,6,8 y 10 de reacción respectivamente.

De acuerdo, a esta tabla, se detecta la presencia de los siguientes productos:

En el material obtenido a las 2 y 4 horas de reacción, se pueden observar de manera bien definida, los máximos de las bandas asignadas a la sílice (cristobalita) ($1100,792,622$ y 488 cm^{-1}), así como bandas, con máximos en $960, 535,$ y 440 cm^{-1} , que son asignadas al oxinitruro de silicio, en el material que se ha obtenido a las 6 y 8 horas de reacción, las bandas asignadas a la cristobalita se han debilitado de manera tal, que ya no aparecen en el espectro, y en consecuencia en las columnas respectivas. Por su parte, las bandas asignadas al oxinitruro de silicio, han disminuido de igual manera su intensidad.

Todos, los máximos de las bandas que se han mencionado con anterioridad, no son posibles apreciarlos, en el material obtenido a las diez horas de reacción, y por tal motivo, estas ya no aparecen en la columna respectiva.

Por su parte, algunas bandas asignadas al nitruro de silicio, sobre todo las de mayor intensidad ($905,685$ y 499 cm^{-1}), aparecen en el material obtenido a las dos horas de reacción y en el material obtenido con un tiempo de reacción

estas van aumentando su intensidad, y surgen otras, que se atribuyen al alfa nitruro de silicio. En el material obtenido a las diez horas de reacción, se encontró que todas las bandas presentes, pertenecen al alfa nitruro de silicio.

Debe hacerse mención, que existe una banda situada en 440 cm^{-1} , que podría causar confusión, pues como puede observarse en la figura 3.9, esta, aparece en todos los espectros, y en consecuencia en la tabla se encuentra presente, en todas las columnas. Esta situación, es reflejo, de que el oxinitruro y el alfa nitruro de silicio, presentan una banda en esta misma región del infrarrojo.

En la figura 3.10, puede apreciarse dos espectros de infrarrojo, que tienen la intención de recalcar, la gran semejanza que existe entre un espectro de alfa nitruro de silicio de elevada pureza, con el obtenido en el presente trabajo.

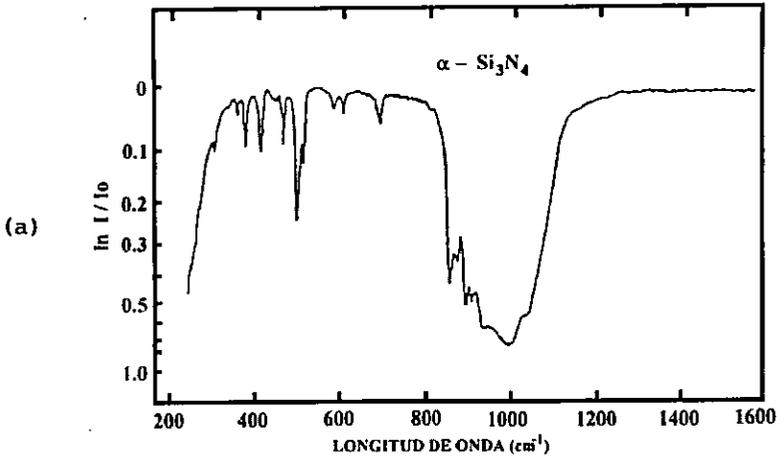
Por ultimo, se hace hincapié, en que los resultados que arroja la espectroscopia infrarroja, son consistentes, con los obtenidos, con la difracción de rayos X. Es decir, que todo apunta, a que la conversión total de sílice a alfa nitruro de silicio, se da a las diez horas de reacción, con las condiciones de reacción antes mencionadas.

TABLA 3.3

ASIGNACION DE BANDAS IR, QUE SE PRESENTAN EN LAS CENIZAS
NITRURADAS A DIFERENTES TIEMPOS DE REACCION (150 CC N₂ y a 1400 °C)

| Cristobalita ⁽⁴²⁾ | α -Si ₃ N ₄ ⁽⁴⁵⁾ | Si ₂ N ₂ O ⁽⁴²⁾ | Tiempo de reacción | | | | |
|------------------------------|--|--|--------------------|--------|--------|-------|---------|
| | | | 2 hrs. | 4 hrs. | 6 hrs. | 8hrs. | 10 hrs. |
| 1100 | | | 1100 | 1100 | 1091 | | |
| | 1040 | | | | | | 1040 |
| | 978 | | | | 975 | 975 | 975 |
| | | 960 | 960 | 960 | 960 | | |
| | 909 | | 905 | 905 | 905 | 905 | 905 |
| | 874 | | | | | 974 | 974 |
| | 855 | | | 853 | 853 | 856 | 856 |
| 792 | | | 792 | 792 | | | |
| | 685 | | 685 | 683 | 683 | 683 | 683 |
| 622 | | | 622 | 622 | | | |
| | 601 | | | 598 | 595 | 595 | 595 |
| | 580 | | | | | 580 | 580 |
| | | 534 | 535 | 535 | 535 | | |
| | 499 | | 499 | 499 | 495 | 495 | 495 |
| 488 | | | 488 | 488 | | | |
| | 462 | | | | 460 | 460 | 460 |
| | | 440 | 438 | 438 | 440 | 440 | 440 |
| | 412 | | 410 | 410 | 410 | 410 | 410 |

Número de onda en cm⁻¹



$\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$ (cm^{-1}) : 300, 355, 375, 412, 440, 463, 499, 512, 580, 600, 688, 855, 874, 895, 909, 935, 995, 1040.

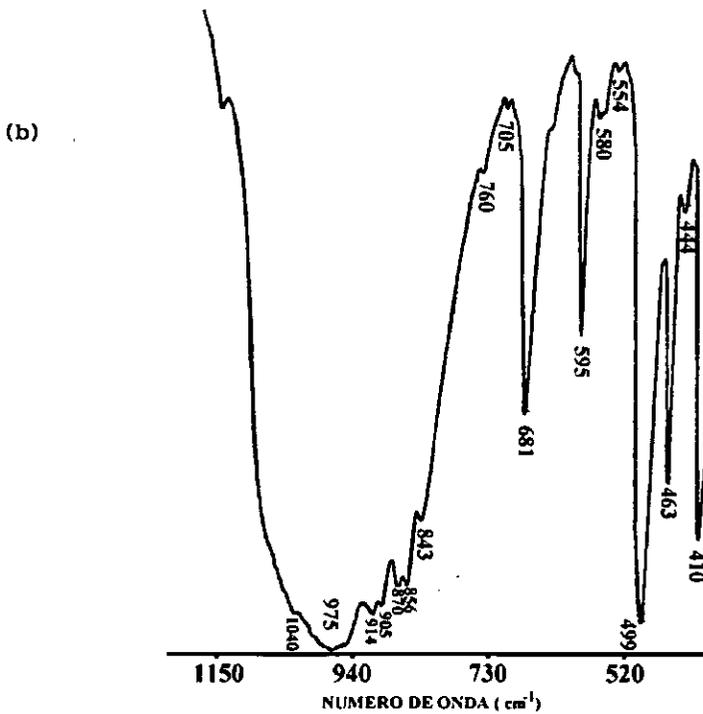


Figura 3.10

a) Espectro IR del $\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$ reportado por la literatura

b) Espectro IR $\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$ experimental (10 horas de reacción, 150 cc N_2/min , 1400°C)

3.5“CARACTERIZACION POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)”

Para este tipo de análisis se utilizó un microscopio electrónico de barrido de la marca Phillips del modelo XL30, de 30 kV, 25 Å, con aumentos de hasta 150,00 X, equipado con una sonda EDS (EDAX), filamento de tungsteno, software de mapas químicos y almacenamiento de imágenes por computadora.

Para observar las muestras obtenidas antes y después de reacción por SEM, estas se montaron en un portamuestra de latón, adhiriéndose a esta por medio de una película de pintura de plata. Posteriormente la muestra se recubrió con una película de oro por sputtering.

Las imágenes que se obtuvieron a través de esta técnica, se muestran a continuación:

Las figuras 3.11, 3.12 y 3.13, muestran el material que resulta de la pirólisis de la cascarilla de arroz, material que se utilizaría posteriormente para la síntesis del nitruro de silicio, de manera que la figura 3.11, muestra la estructura que presenta la cascarilla de arroz en la superficie externa, y en esta se puede observar una estructura dentada, semejante a una mazorca, con dientes de un diámetro aproximado de 50 μm , también es posible observar distribuidas en la superficie, estructuras a las que por su morfología se les ha dado el nombre de -pelos -.

Por observaciones a través del microscopio óptico, de las cascarillas que han sido recolectadas después de haber sido removidas del grano, y por la observación por microscopía electrónica de barrido, de estas mismas muestras, pero después de haber pasado a pirólisis. Se puede decir que, la cascarilla de arroz no sufre una insignificante alteración en su morfología, pues presenta en

ambos casos, el mismo aspecto. Es decir, el esqueleto silíceo del cual esta compuesto la cascarilla, le proporciona una gran estabilidad a la estructura celular aun después del tratamiento térmico.

En la figura 3.12 se muestra la superficie interior de la cascarilla y, por contrario a la sinuosa superficie exterior de la cascarilla, esta muestra una superficie prácticamente plana.

En la figura 3.13 se muestra la sección transversal de la cascarilla de arroz. Dejando ver que la cascarilla de arroz, no es un cuerpo denso, sino que esta formada por numerosos conductos, que habrían de haber cumplir con alguna función vital en la planta.

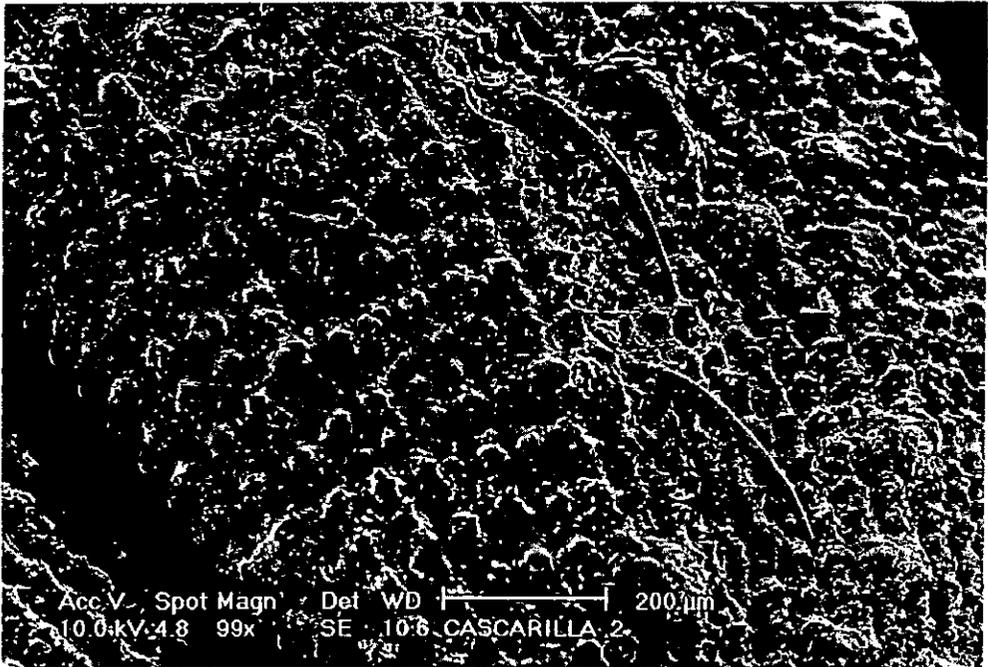


Figura 3.11 “ Imagen obtenida por SEM, de la superficie externa de la cascarilla de arroz. En ella se puede observar los arreglos rectangulares perfectamente alineados que se conservan aún después de la pirólisis.

También es posible observar la presencia de los denominados por la literatura como “pelos”, estructuras características de las subespecies japonicas.

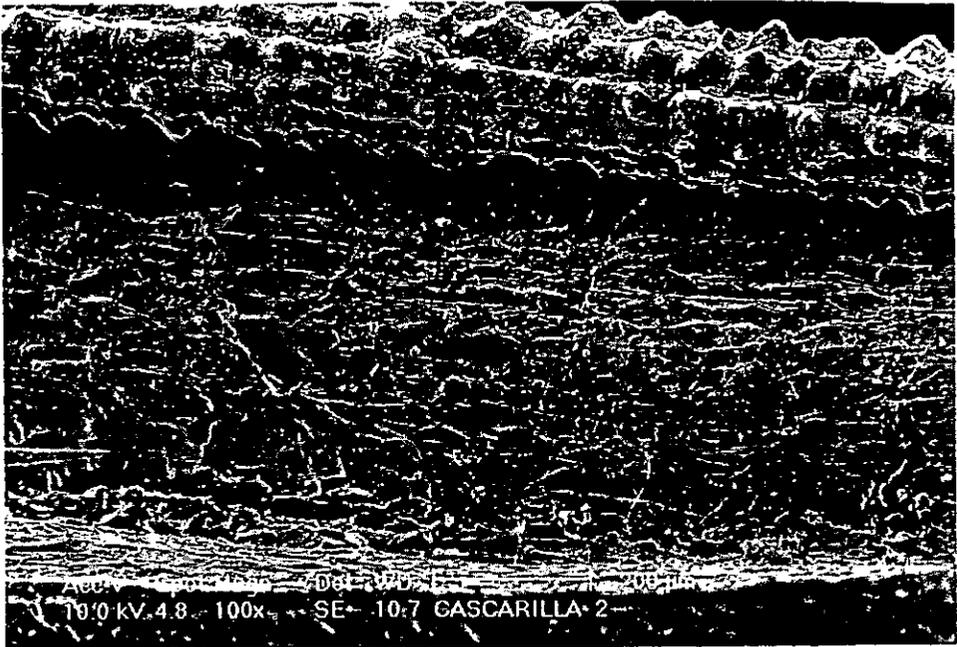


Figura 3.12 “ Imagen obtenida por SEM, de la superficie interna de la cascarilla de arroz después de pirólisis. En ella se puede notar una superficie prácticamente plana. Como habría de esperar, pues es esta zona, la que esta en contacto estrecho con el grano de arroz”

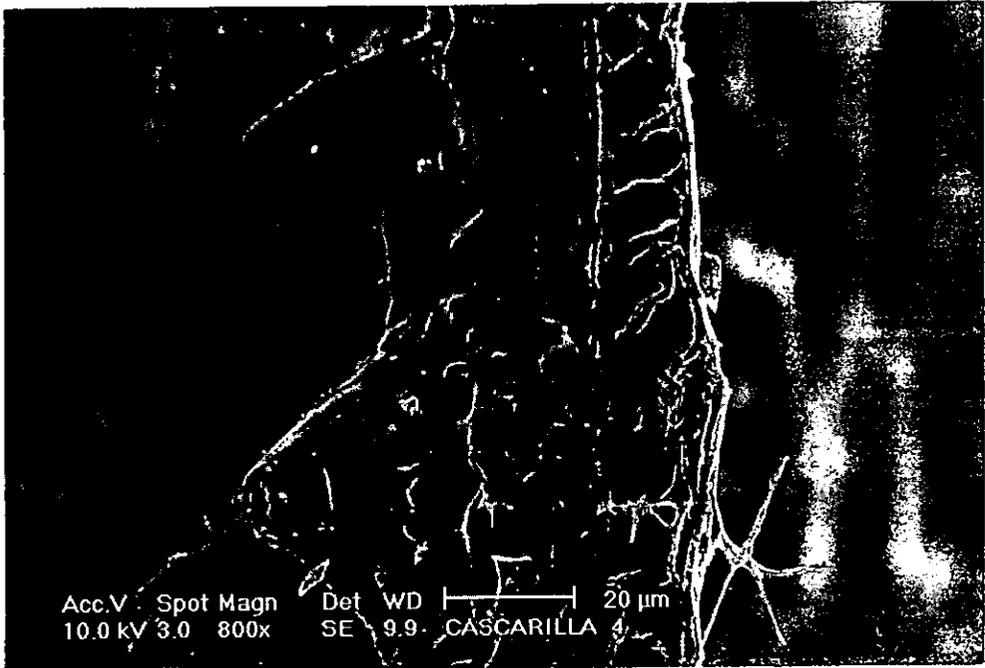


Figura 3.13 “ Imagen obtenida por SEM, de las capas que forman la cascarilla de arroz. Esta imagen nos permite ver los espacios que existen en la cascarilla, formado una especie de conductos, y que tuvieron alguna función vital durante el desarrollo del grano”

Las figuras 3.14, 3.15 y 3.16, representan las muestras que se obtienen al variar el flujo de nitrógeno.

De las tres imágenes que se muestran, resalta en la figura 3.16 la enorme cantidad de whiskers que se forman cuando el flujo de nitrógeno es de 150 cc de N_2 /min, y el tiempo de reacción de 10 horas. Por análisis de difracción de rayos X a esta muestra, se puede decir que este material es prácticamente α - Si_3N_4 (ver difractograma correspondiente en la figura 3.5).

En la figura 3.14, por el contrario, cuando el flujo de nitrógeno es mínimo (15 cc de N_2 /min), no hay crecimiento de whiskers, sin embargo, existe la presencia de dendritas bien definidas de sílice en su fase cristobalita, como se puede demostrar con el difractograma correspondiente (figura 3.5).

En la figura 3.15, muestra el material obtenido, con un flujo de 100 cc de N_2 /min. En esta imagen, se puede observar el crecimiento de una buena cantidad de whiskers, sobre la cascarilla de arroz, que aun conserva en gran medida su estructura original. El difractograma correspondiente a esta muestra y que se puede observar en la figura 3.15, muestra que este material, esta constituido por sílice, oxinitruro de silicio, y alfa nitruro de silicio.

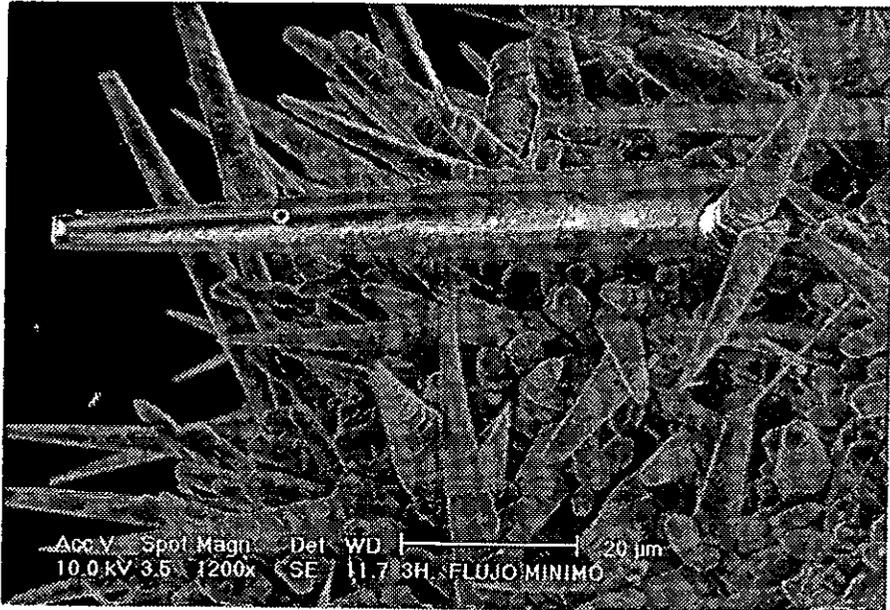


Figura 3.14 Imagen SEM, de la muestra obtenida con un tiempo de reacción de 1400° C, con un flujo de nitrógeno de 15 cc de N₂/min, y un tiempo de reacción de 10 horas. En ella es posible observar el desarrollo de una gran cantidad de dendritas sobre la superficie de la cascarilla de arroz. El análisis por difracción de rayos X, nos indica que este material es sílice en su fase cristobalita.

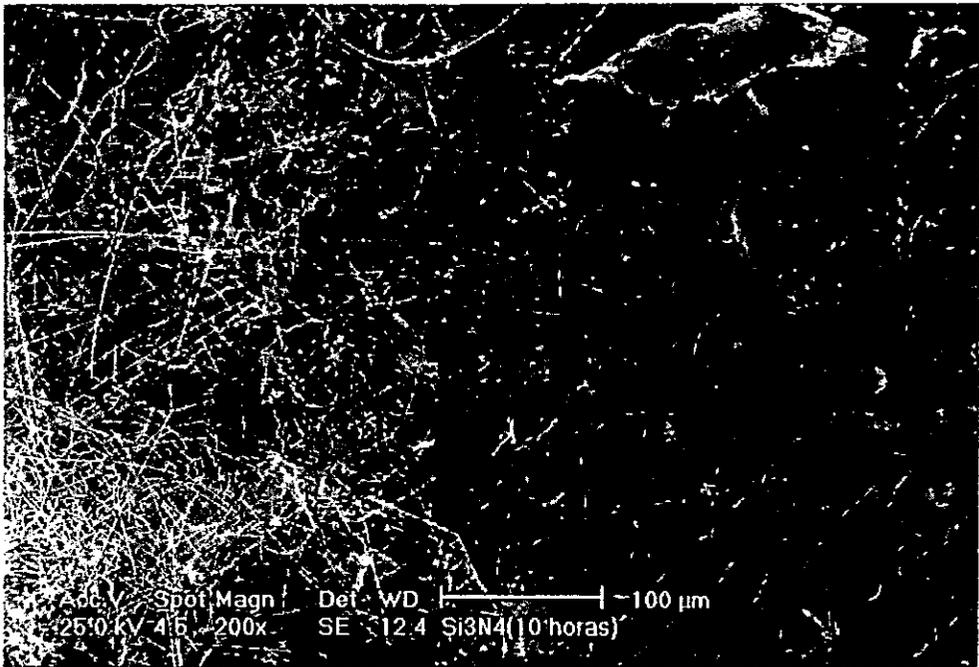


Figura 3.15. Imagen SEM, de la muestra obtenida con una temperatura de reacción de 1400 °C, un flujo de nitrógeno de 100 cc de N₂/min, y un tiempo de reacción de 10 horas. En ella es posible observar el crecimiento de whiskers sobre la superficie de la cascarilla, que aun conserva con gran detalle su estructura original. El análisis por difracción de rayos X practicado a esta muestra, nos indica que esta constituida por, silice en su fase cristobalita, oxinitruro de silicio así como por alfa nitruro de silicio.



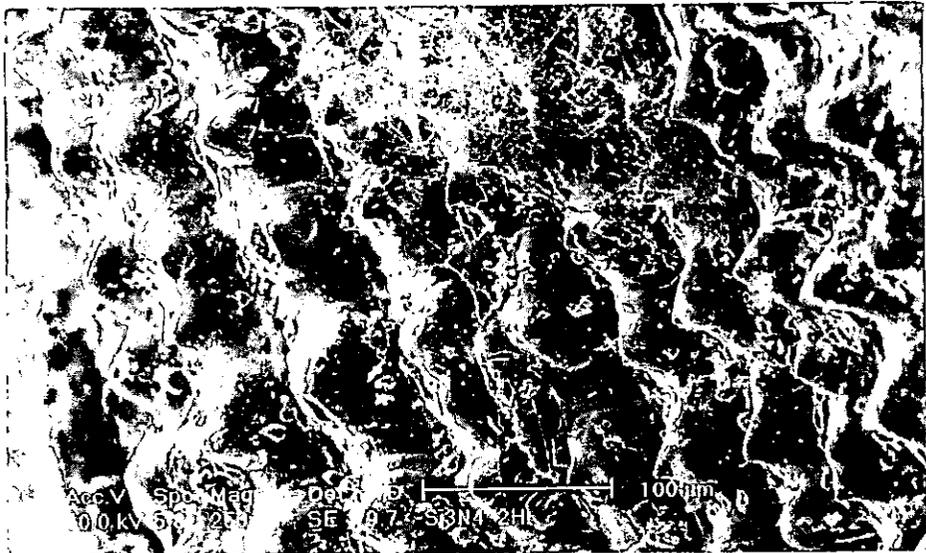
3.16 Imagen SEM, de la muestra obtenida con una temperatura de reacción de 1400°C , un flujo de nitrógeno de 150 cc/min , y un tiempo de reacción de 10 horas. En ella se puede observar una gran cantidad de whiskers, así como material aglomerado. También es posible observar, que superficie de la cascarilla de arroz ha perdido su estructura original. El análisis por difracción de rayos X, nos muestra que este material está constituido prácticamente por alfa nitruro de silicio.

Las imágenes que muestran la materia que se obtiene al variar el tiempo de reacción (2,4,6,8 y 10 horas) con flujo de 150 cc de N_2 /min, se muestran de la figura 3.17 a la 3.21.

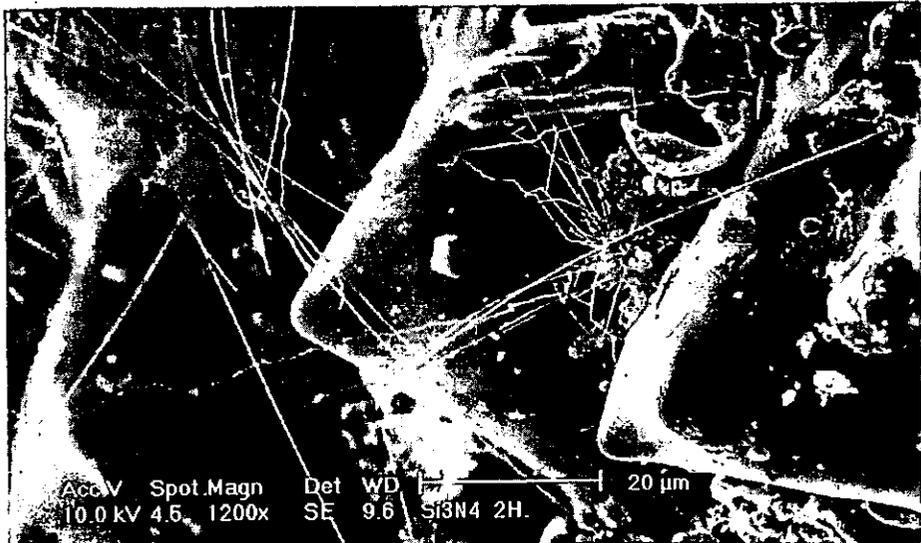
En ellas se puede observar claramente el avance de la reacción, esto es, a medida que aumenta el tiempo de reacción, va aumentando la cantidad de whiskers así como su engrosamiento; también es posible observar como la superficie de la cascarilla se va degradando.

Cabe hacer mención que en todas las muestras observadas por SEM fue eliminado por medio de un tratamiento térmico de 800°C durante tres horas, el carbón remanente que no reaccionó.

Para complementar las observaciones por SEM, se debe mencionar que, el estudio por difracción por rayos X (fig.3.6) y por espectroscopia infrarroja (fig.3.9), nos indican, que a medida que aumenta el tiempo de reacción, la presencia de alfa nitruro de silicio se hace mayoritaria, hasta ser la única fase que se detecta en el material obtenido a las 10 horas de reacción. Sin embargo en la micrografía correspondiente, al material obtenido a las 10 horas de reacción, se puede observar que existe material en forma de whiskers y material que no lo esta. Por lo que se puede decir que el material se presenta en dos hábitos cristalinos, en forma de whiskers y en partículas aglomeradas. Esta aseveración se confirmó con el microanálisis que se le practico al material, y en el cual se realizó de manera puntual, dos análisis, uno practicado sobre un whisker y otro sobre el material aglomerado, dando como resultado un análisis elemental similar. El resultado se puede observar de manera clara en la figura 3.22.

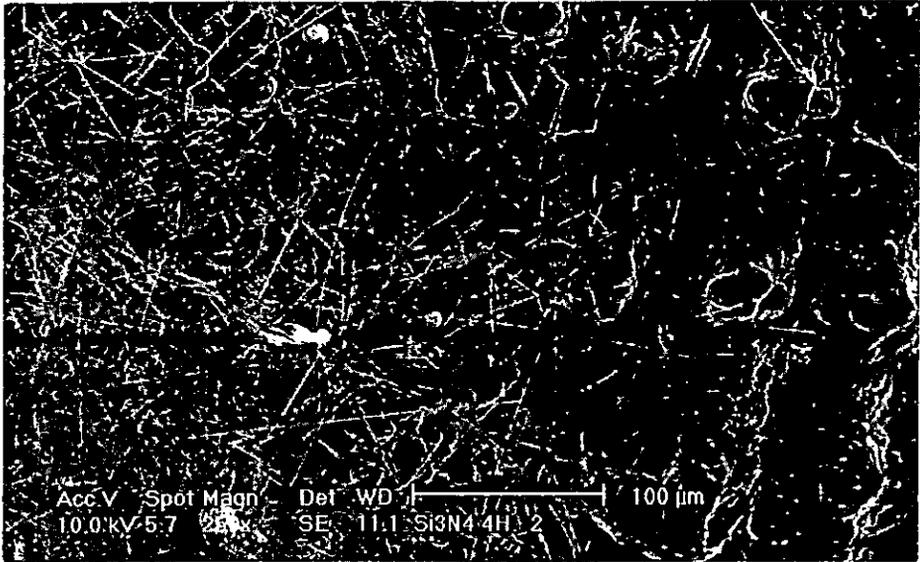


(a)



(b)

Figura 3.17. Imágenes SEM con una magnificación de (a) 250 X y (b) 1200 X, de la muestra obtenida a 1400° C, un flujo de nitrógeno de 150 cc/min, y un tiempo de reacción de 2 horas. Se puede observar la presencia de whiskers con un diámetro aproximado de 0.5 μm , por su parte la superficie de la cascarilla conserva en gran medida su estructura original.

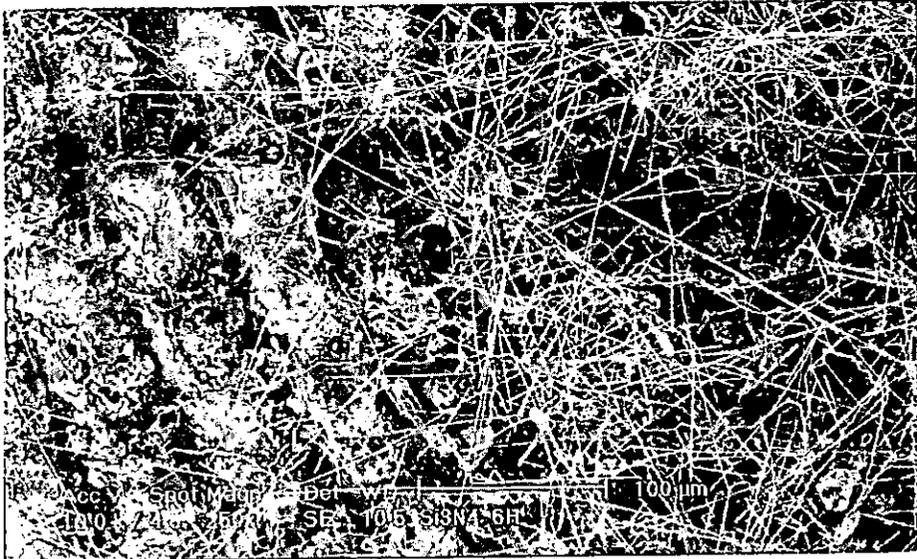


(a)

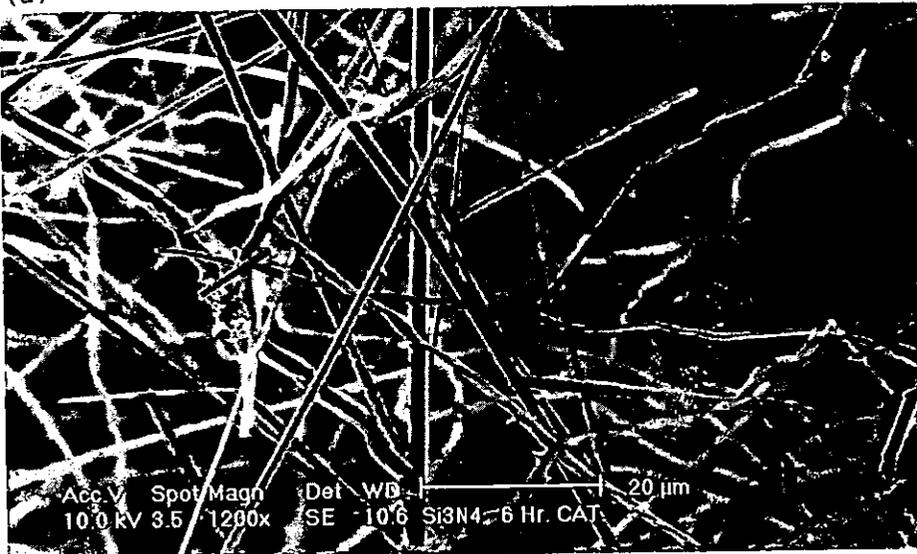


(b)

Figura 3.18. Imágenes SEM con una magnificación de (a) 250 X y (b) 250 X, de la muestra obtenida a 1400° C, un flujo de nitrógeno de 150 cc/min, y un tiempo de reacción de 4 horas. En esta imagen puede observarse que la superficie de la cascarilla empieza a perder su forma original, producto de la reacción de los materiales que la componen.

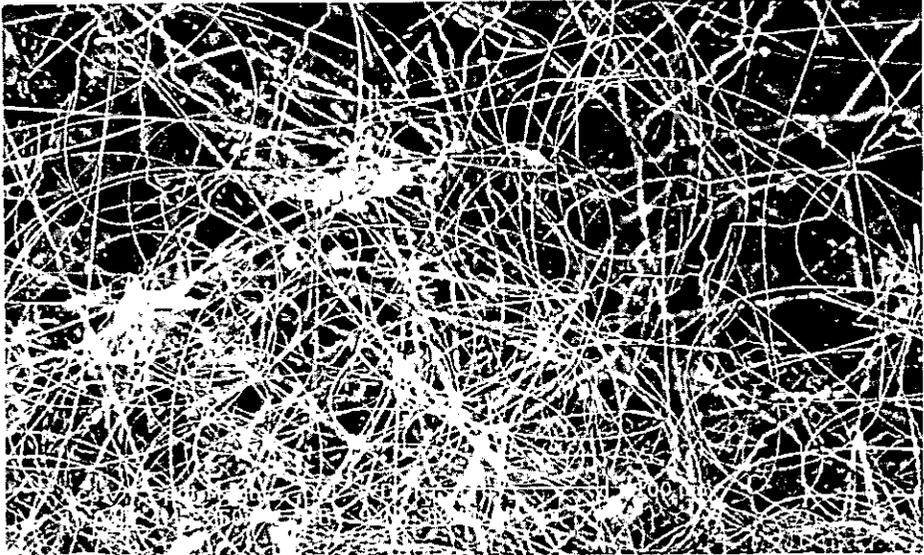


(a)

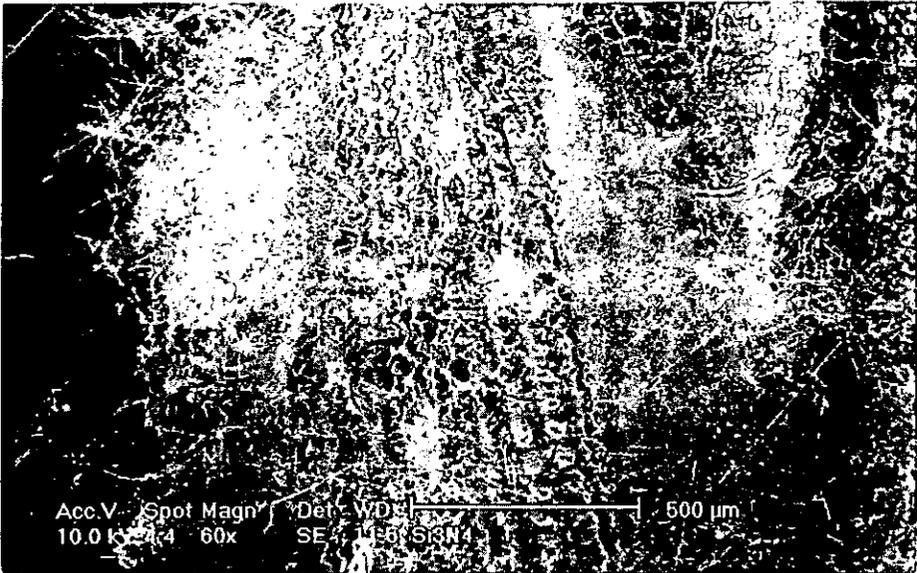


(b)

Figura 3.19. Imágenes SEM con una magnificación de (a) 250 X y (b) 1200 X, de la muestra obtenida a 1400° C, un flujo de nitrógeno de 150 cc/min, y un tiempo de reacción de 6 horas. Esta imagen muestra claramente que los whiskers van aumentando su grosor y su longitud, llegando a tener un diámetro de 1.5 μm .

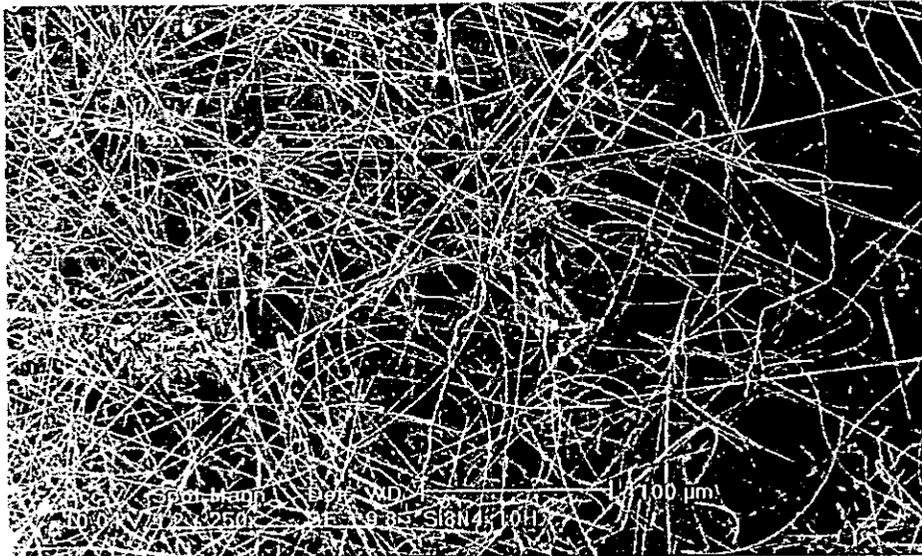


(a)

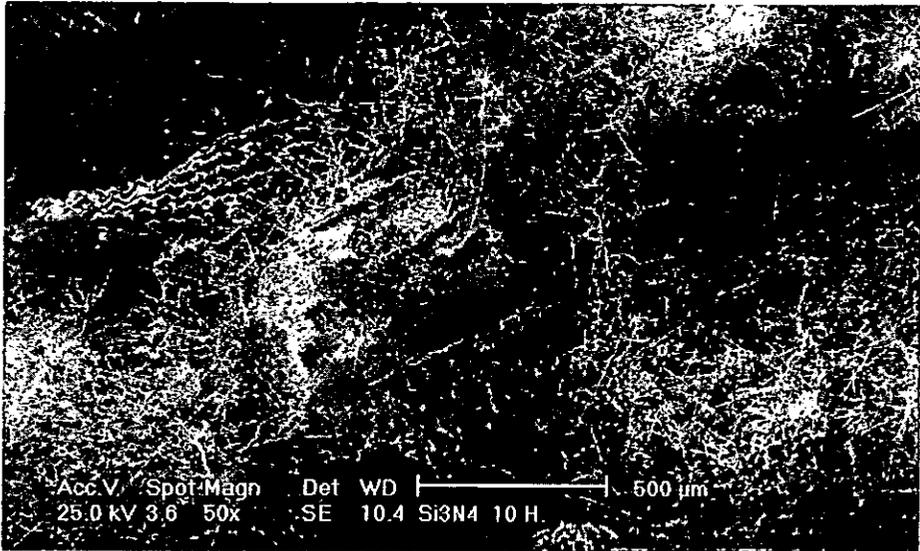


(b)

Figura 3.20. Imágenes SEM con una magnificación de (a) 250 X y (b) 60 X, de la muestra obtenida a 1400° C, un flujo de nitrógeno de 150 cc/min, y un tiempo de reacción de 8 horas. Estas imágenes muestran que los whiskers prácticamente han cubierto la totalidad de la superficie

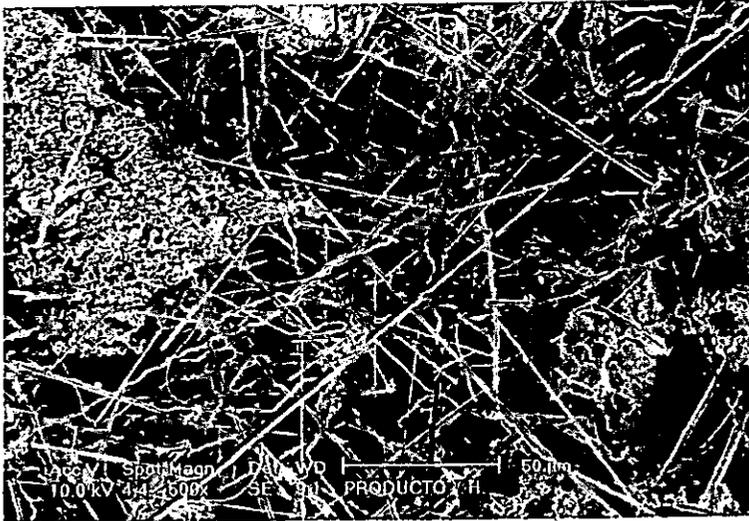


(a)



(b)

Figura 3.21. Imágenes SEM con una magnificación de (a) 250 X y (b) 50 X, de la muestra obtenida a 1400° C, un flujo de nitrógeno de 150 cc/min y un tiempo de reacción de 10 horas. Estas imágenes muestran que la cascarilla ha perdido su estructura original, siendo cubierta por una enorme cantidad de whiskers.



(a)

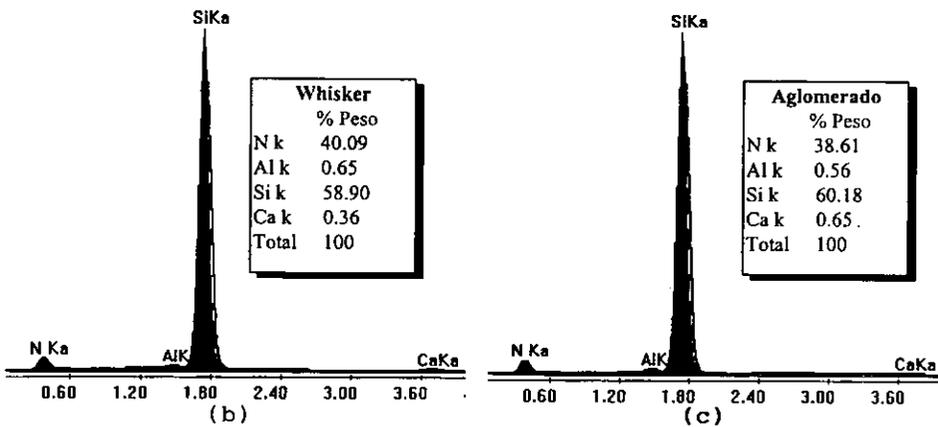


Figura 3.22. a) Imagen SEM con una magnificación de 250 X de las cenizas carbonizadas de la cascarilla de arroz tratadas en las mejores condiciones de reacción, es decir, a 1400° C, un flujo de nitrógeno de 150 cc/min y un tiempo de reacción de 10 horas.

b) Microanálisis EDS, practicado puntualmente sobre un whisker.

c) Microanálisis EDS, practicado sobre el material aglomerado.

Debe hacerse notar, la gran semejanza que existe entre los dos análisis elementales.

Por ultimo, la figura 3.23, muestra cuatro imágenes en las que es posible observar el incremento del diámetro de los whiskers como función del tiempo, así para un tiempo de reacción de 2 horas se tienen whiskers con un diámetro promedio de $0.5 \mu\text{m}$, mientras que para un tiempo de reacción de 10 horas el diámetro promedio es de $2.2 \mu\text{m}$

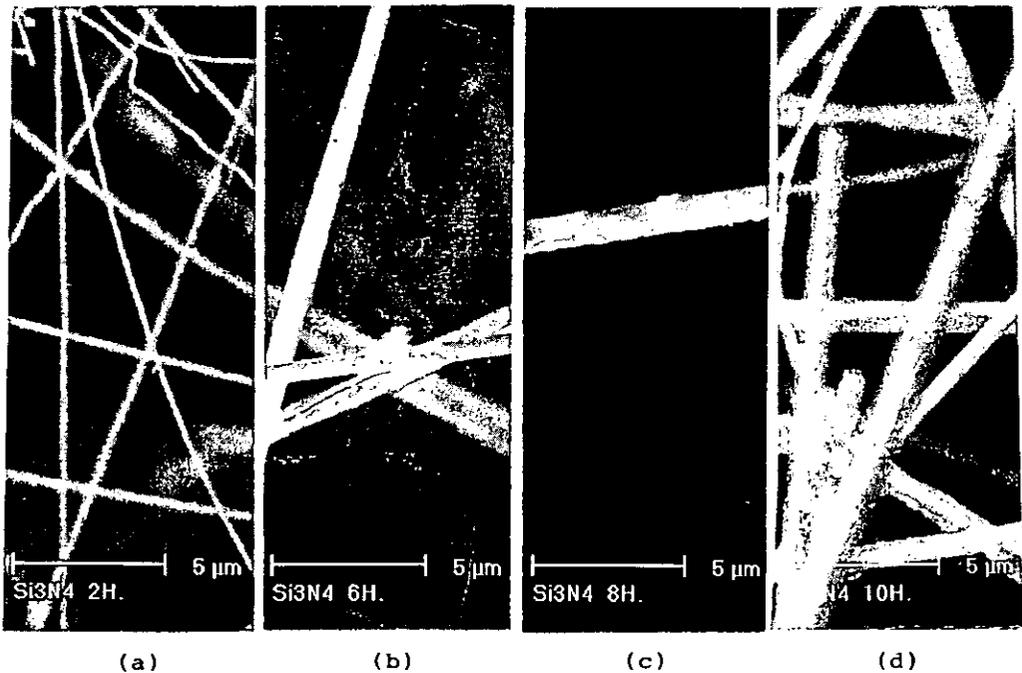


Figura 3.23. Imágenes SEM con una magnificación de 4000X. Es claramente visible el aumento del diámetro del whisker en función del tiempo de nitruración en las cenizas carbonizadas de cascara de arroz.

a) 2 horas, b) 6 horas, c) 8 horas y d) 10 horas de reacción.

3.6 "Simulación molecular"

La simulación como herramienta de la ciencia no es nada nueva, sin embargo la característica de vincular los modelos numéricos a entes gráficos en los últimos años han venido a dar mayor relevancia a esta técnica, debido a la facilidad que presenta para la transmisión de conocimientos con el apoyo de modelos que por sus condiciones visuales son ricos en información y fáciles de interpretar. Los modelos que se desarrollan son avalados principalmente por cálculos energéticos que definen su estabilidad, siendo estos cálculos efectuados principalmente de acuerdo a las características de los elementos que componen una específica estructura y bajo estas acotaciones se aplican técnicas de Mecánica Clásica Molecular o Mecánica Cuántica de primeros principios o bajo consideraciones semi - empíricas.

Por otra parte, la simulación de datos analíticos brinda una perspectiva de comparación sumamente efectiva, de manera tal que la aplicación de teorías como la formación de imágenes para microscopios electrónicos de transmisión, teorías de dispersión de rayos X, generan patrones simulados que al ser comparados con los experimentales brindan, en gran medida de exactitud, información acerca de las condiciones óptimas de un modelo.

Así, el objetivo de esta sección, es tener una primera aproximación a este tipo de análisis, realizando una simulación de las estructuras del nitruro de silicio.

Así las estructuras que se obtienen visualmente, son generadas, alimentado al programa (Cerius²) con datos cristalográficos tomados de la literatura.

Para el alfa nitruro de silicio se tiene una simetría hexagonal con los siguientes parámetros de celda:

$a = 0.7748 \text{ nm}$ y $c = 0.5619 \text{ nm}$, un grupo espacial P31c, con átomos en las posiciones siguientes:

$$(a) 0,0,z ; 0,0,1/2+z ;$$

$$(b) 1/3, 2/3,z ; 2/3,1/3,1/2+z;$$

$$(c) x,y,z ; \bar{y},x-y,z ; y-x,\bar{x},z ; y,x,1/2+z ; \bar{x},y-x,1/2+z ; x-y,\bar{y},1/2+z$$

$$2N_I \text{ en (a) con } z=0$$

$$2N_{II} \text{ en (b) con } z=3/4$$

$$6N_{III} \text{ en (c) con } x=1/3, y=0, z=0$$

$$6N_{IV} \text{ en (c) con } x=1/3, y=1/3, z=1/4$$

$$6Si_I \text{ en (c) con } x=1/2, y=1/12, z=1/4$$

$$6Si_{II} \text{ en (c) con } x=1/6, y=1/4, z=0$$

Para el beta nitruro de silicio se tiene una simetría hexagonal con los siguientes parámetros de celda:

$a = 0.760 \text{ nm}$ y $c = 0.2908 \text{ nm}$, un grupo espacial P6₃/m, con átomos en las posiciones siguientes:

| | x | y | z |
|---------------|-------|--------|-------|
| 6Si en 6(h) a | 0.172 | -0.231 | 0.250 |

| | | | |
|---------------------------|-------|-------|-------|
| 6N _I en 6(h) a | 0.333 | 0.033 | 0.250 |
|---------------------------|-------|-------|-------|

| | | | |
|----------------------------|-------|-------|-------|
| 2N _{II} en 2(c) a | 0.333 | 0.667 | 0.250 |
|----------------------------|-------|-------|-------|

En las figuras 3.16 Y 3.17 muestran a modo de ejemplo algunas imágenes que se generaron por medio del simulador.

Una vez alimentado el programa con los datos cristalográficos, se puede ver en la pantalla la celda unitaria de la estructura correspondiente. El programa es capaz de hacer rotar a la estructura en cuestión, agregar un sin numero de celdas contiguas en todas direcciones, puede darnos la morfología ideal del cristal, así también, es posible simular el patrón de difracción de rayos X, etc.

En las figuras 3.24 a la 3.27 muestran a modo de ejemplo algunas imágenes que se generaron por medio del simulador.

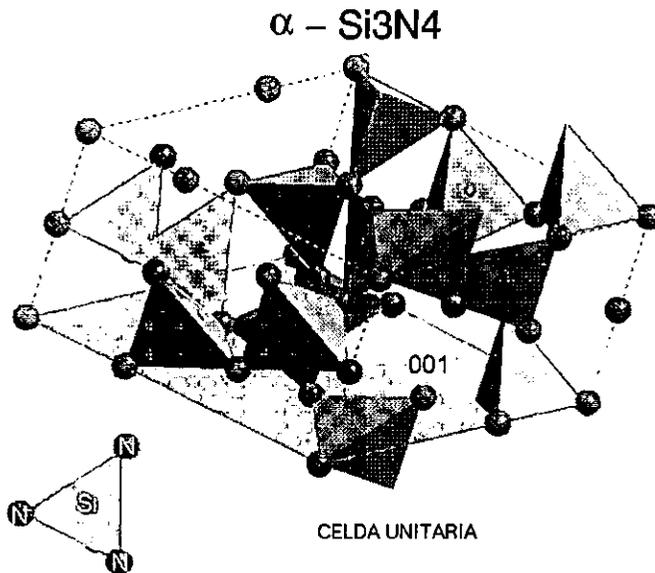


Figura 3.24. Celda unitaria del $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Modelo de poliedros

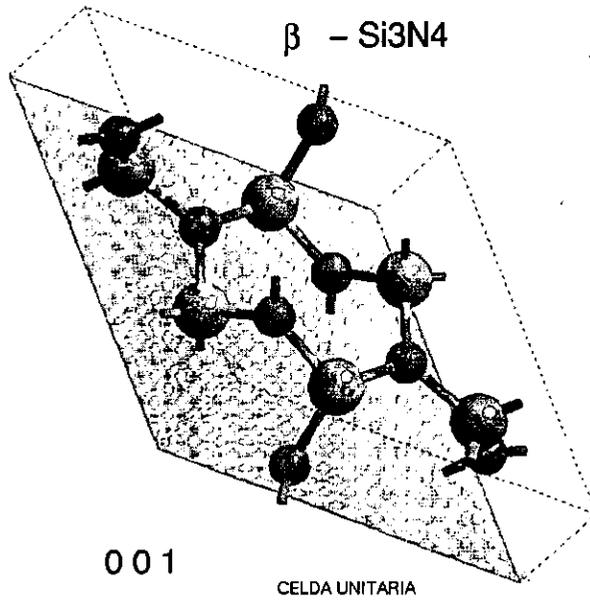


Figura 3.25. Celda unitaria del β -Si₃N₄. Modelo de bolas y varillas.

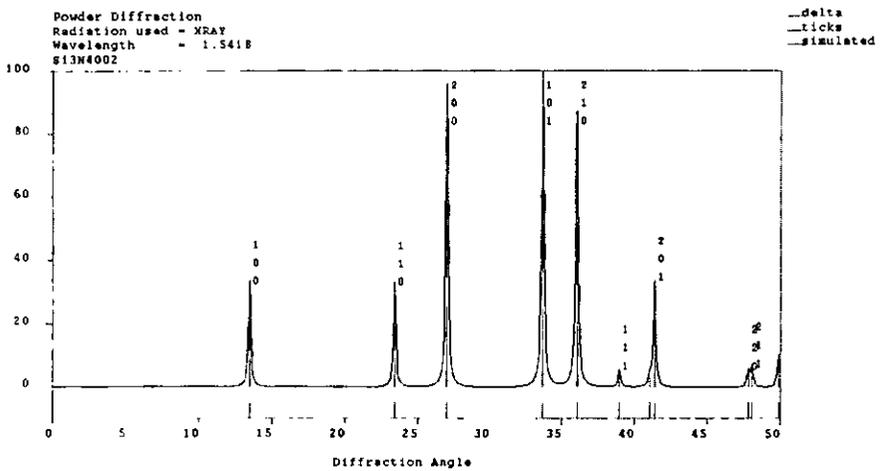


Figura 3.26. Simulación del patron de difracción de rayos X para la β -Si₃N₄

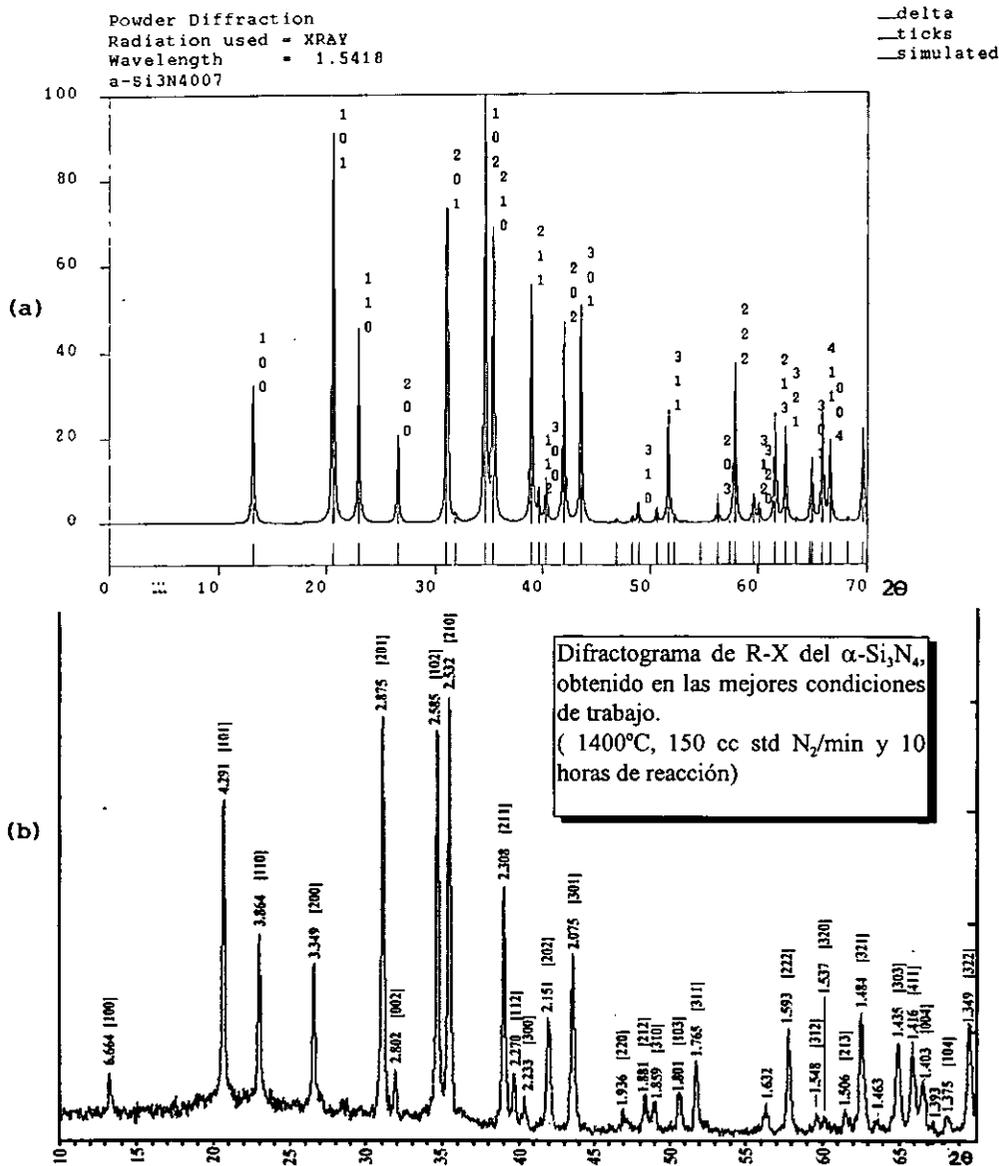


Figura 3.27. Comparación de los patrones de difracción de rayos X del α -Si₃N₄.
 a) Patrón simulado.

b) Patrón experimental. Muestra sometida a 10 horas de reacción.

Resalta la gran semejanza entre estos dos patrones. Por lo que es posible, que la muestra obtenida, tenga una estructura molecular semejante a la de la figura 3.24.

3.6 "DISCUSION DE RESULTADOS"

Sobre la base de los resultados que arroja la difracción de rayos X y espectroscopia infrarroja, se observa que las mejores condiciones en las que se obtiene una elevada conversión de la sílice, aproximándose al 100% de la reacción, son cuando se trabaja, bajo las siguientes condiciones de reacción:

1400°C, 150 cc de Nitrógeno/min, con tiempo de reacción de 10 horas.

En el difractograma correspondiente, se observa que la única fase presente, identificada por difracción de rayos X es el alfa nitruro de silicio. Sin embargo, y como se mencionó en el capítulo 2, el nitruro de silicio presenta dos formas cristalográficas, alfa y beta.

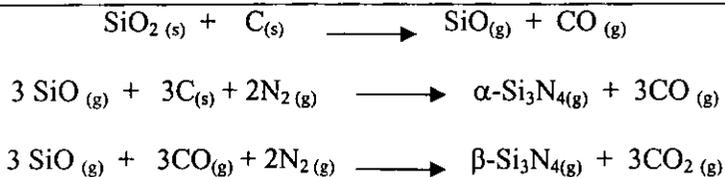
Una forma de explicar la presencia única de esta fase, se muestra a continuación:

La reacción para la preparación del nitruro de silicio a partir de la cascarilla de arroz es similar a la reducción carbotérmica y es la siguiente.

La reacción global es:



que puede tener lugar en varias etapas según el producto final sea la fase del Si_3N_4 , siendo más aceptados los siguientes mecanismos:



Como se puede deducir de las reacciones anteriores, es más probable la formación de la fase α , por que implica la reacción de solo dos gases con una fase sólida en lugar de tres gases en el caso de que se forme la fase β . Sin embargo, ésta no es la única vía de síntesis de la fase α , puesto que según algunos autores puede formarse a través de un oxinitruro intermedio ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$), si existen impurezas del tipo óxido metálico en el medio, especialmente CaO , por favorecer la formación de una fase líquida en la que se disuelva el nitrógeno para dar lugar a la forma del oxinitruro. Cabe recordar que en las cenizas de la cascarilla de arroz, existe la presencia de impurezas metálicas como el CaO .

Por otra parte, Una posible explicación, acerca de la presencia del oxinitruro de silicio, se debe, a que cuando la relación $p\text{SiO}/p\text{N}_2$ es alta, tiende a favorecer la formación de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ⁽³⁹⁾. De manera que, cuando se inicia la reacción, es posible que se cumpla esta relación en las zonas, donde no existe buena difusión del nitrógeno. Como lo es el centro del crisol.

La reacción que se llevaría a cabo sería la siguiente:



Con la consiguiente liberación de oxígeno.

A medida que la reacción avanza, la sílice va disminuyendo, y en consecuencia la presión parcial de SiO y de oxígeno. Este comportamiento, puede bien observarse en el siguiente diagrama, en donde a una temperatura de reacción de 1400°C (se señala con una flecha discontinua), nos va indicando que, cuando empieza a disminuir la presión parcial del oxígeno, la reacción se desplaza a la zona donde predomina la $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

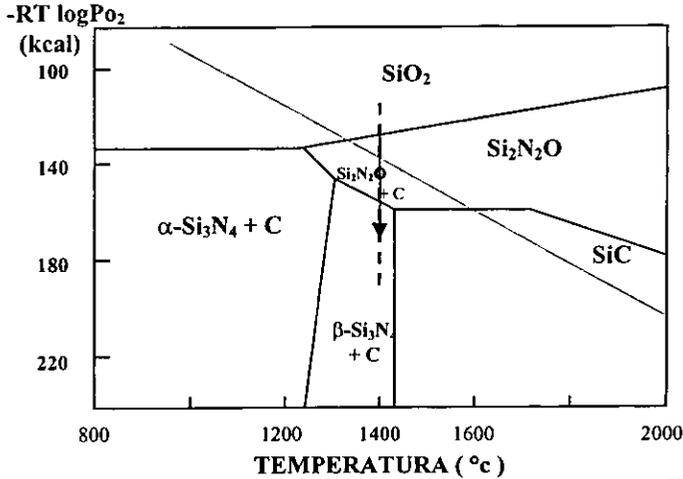


Figura 3. . "Estabilidad de fases en el sistema Si-C-O-N" (28)

Sin embargo, como se mencionó anteriormente en ninguna de las muestras que se obtuvieron en el presente trabajo, se encontró β - Si_3N_4 , y como ya explicábamos, puede tener origen, en la presencia de los óxidos metálicos que contiene la cascarilla de arroz, ya que estos pueden alterar, el equilibrio de fases cambiando la actividad termodinámica de las fases y en consecuencia la velocidad de competencia de las reacciones.

Finalmente, se debe mencionar que, el poder contar con un material que contenga aproximadamente el 100% en α - Si_3N_4 , es de gran trascendencia, ya que es esta fase, la que los industriales requieren para que en una etapa posterior, se lleve sin dificultad la densificación de este material.

CAPITULO 4

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Es posible obtener un cerámico avanzado a partir del desecho agroindustrial denominado cascarilla de arroz, ya que la mezcla sílice - carbón que se obtiene por pirólisis de este mismo material, a demostrado ser un buen material para la síntesis del nitruro de silicio.

Así, la cascarilla de arroz es una excelente fuente de sílice de gran calidad, con la que es posible contar en la industria cerámica.

La infraestructura que se requiere para sintetizar whiskers de nitruro de silicio, es simple; ya que el equipo más sofisticado que se requiere es un horno de atmósfera controlada, que pueda alcanzar una temperatura de trabajo de 1400°C.

El producto que resulta después de la reacción de nitruración, identificado por difracción de rayos X, nos indica que al aumentar el tiempo de reacción la fase α - Si_3N_4 se hace mayoritaria, llegando al 100% pasando las 10 horas de reacción.

El 100% de conversión del reactivo limitante (sílice), en la reacción para formar α - Si_3N_4 , se alcanza con una temperatura de 1400 °C, un flujo de nitrógeno de 150 cc/min, y tiempo de reacción de 10 horas.

Por medio de la microscopia electrónica de barrido se puede observar que a medida que se incrementa el tiempo de reacción, la presencia de whiskers aumenta de manera considerable, así también es claro el incremento en la longitud y el diámetro del filamento en función del tiempo. Para un tiempo de dos horas de reacción se tienen whiskers con un diámetro de 0.5 μm , llegando a ser de 2.2 μm para un tiempo de 10 horas.

El nitruro de silicio final se encuentra en forma de partículas aglomeradas así como en una gran cantidad de whiskers.

Por microscopia electrónica de barrido, se puede observar que no aparecen las pequeñas esperas metálicas sobre los whiskers, que son típicas del crecimiento V-L-S; por lo que se sugiere que el mecanismo de formación de los whiskers de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ es el mecanismo gas - sólido.

Obtener como una fase al en el material obtenido en las mejores condiciones de reacción, es de gran trascendencia, ya que para obtener materiales densos de este material, la industria requiere de la fase alfa con un porcentaje mayor de 95 %, ya que al sintetizar al material, la fase alfa pasa a la fase beta existiendo una reconstrucción estructural que favorece la densificación.

Con la obtención de whiskers de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, surge la posibilidad de preparar materiales compuestos, tanto de matriz cerámica como de matriz metálica.

Con el análisis practicado al material queda en evidencia la presencia de impurezas metálicas, y que como se sabe estas pueden afectar en las propiedades del material (empobreciéndolas). Sin embargo con estos niveles de impurezas es posible incursionar en una lucrativa industrialización de objetos de uso cotidiano que la aplicación de una industria tan costosa y a la vez tan pequeña como es la industria aeronáutica y espacial.

Por medio de la literatura se sabe es posible disminuir la cantidad de impurezas metálicas y dejar a la sílice un porcentaje mayor del 99 % de pureza, tratando a las cenizas de la cascarilla de arroz con lavado en ácido clorhídrico. Por otra parte es posible aumentar el porcentaje de whiskers y disminuir el tiempo de reacción si se introduce un catalizador del tipo metálico.

PERSPECTIVAS

El mercado mundial para los materiales cerámicos avanzados para los primeros años del siglo XXI ha sido estimado por algunos economistas, dando como resultado opiniones contradictorias, así por ejemplo, algunos economistas son muy optimistas y esperan por ejemplo, que el crecimiento será de aproximadamente de 187 billones de dólares para el año 2000, otros estiman que solo en los Estados Unidos, el mercado será de aproximadamente de 500 millones de dólares o más pequeño. Estas proyecciones indican que el potencial de crecimiento en la industria de los cerámicos avanzados es muy alta, pero incierta. Esta incertidumbre es resultado grandes variaciones en los costos de producción. El ejemplo más claro es el del nitruro de silicio, ya que para obtener este material, existen rutas tan sofisticadas y caras que hacen que el costo del material se eleve, por otro lado la ruta carbotérmica hace posible reducir los costos de producción de manera considerable, reduciendo el costo del material. Por ello en los últimos años los grandes productores de este material han vuelto sus ojos hacia este proceso.

Por otra parte en México no se producen este tipo de materiales, sin embargo es posible empezar a crearlos, cubriendo necesidades específicas, sin tener una elevada inversión, para obtener productos de elevado valor agregado.

APENDICE

A.1 CONTRUCCION DE UN HORNO DE ATMOSFERA CONTROLADA (TEMPERATURA MAXIMA DE OPERACIÓN: 1200 °C)

La mayor parte de la materia que constituye la cascarilla de arroz es materia volátil y esta al ser sometida a un proceso térmico de 800 °C esta se desprende en su totalidad. Un resultado evidente de este proceso es la gran cantidad de residuos que se adhieren en las paredes del horno. Aunque el horno se puede limpiar con gran facilidad, trabajando el horno con una atmósfera oxidante a 800°C (por ejemplo aire), siempre resulta un inconveniente para cualquier horno de laboratorio. Así, la necesidad de realizar el proceso de pirólisis a la cascarilla, nos llevó a construir un horno de atmósfera controlada.

“CONSTRUCCION DEL HORNO”

El horno se construyó con un cilindro de alúmina de alta pureza que tiene una temperatura de trabajo de hasta 2000 °C, su longitud es de 70 cm y tiene un diámetro de 5 cm. El calentamiento se logra mediante un filamento a la que se le dio una forma de espiral, y que rodea al horno con 8 vueltas por pulgada de alambre de Kanthal A-1 de 1 mm de diámetro. En total se emplearon 18 m de alambre, enrollado a lo largo del centro geométrico y abarcando 30 cm de longitud. La espiral resultante se adherió al tubo por medio de una capa de cemento refractario de aproximadamente 5 mm de espesor, se cuidó que las espiras quedaran equidistantes y así evitar un posible corto. La temperatura máxima de trabajo del filamento es de 1350 °C.

El tubo de alúmina y la resistencia se forró con un aislante térmico Durablankel 2600-1 hecho de fibra de vidrio (cuarzo), con una temperatura

máxima de trabajo de hasta 1600 °C. Este aislante de fibra de vidrio se cubrió con una camisa metálica de aluminio, con el fin de hacerlo más compacto.

Las espiras que forman la resistencia y el aislante que las cubre se encuentran en la parte central del tubo, de tal manera que los extremos del tubo se encuentran al descubierto, tal y como se ilustra en la figura 1, existiendo así un gradiente de temperatura que permite sellar los extremos del tubo con dos tapas circulares hechas de teflón; estas tapas se encuentran perforadas de manera tal que son atravesadas por tubos cerámicos que sirven de conductos para la entrada y salida de los gases, en una tapa además es posible introducir un termopar de cromel- alumen.

Las tapas de teflón son sostenidas mediante dos placas de aluminio que comprimen y mantienen hermético al horno, pues ejercen presión sobre las placas de teflón por medio de ocho resortes, 4 de cada lado, mismos que facilitan la expansión del horno en el proceso térmico.

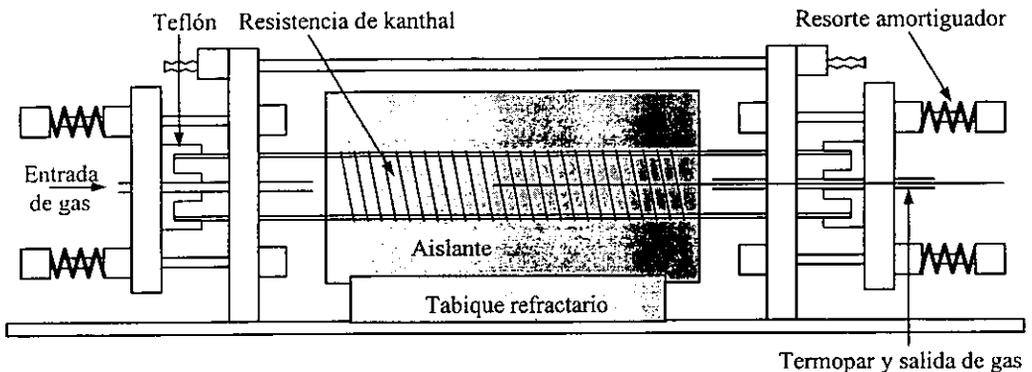


Figura A1. Horno de atmósfera controlada (Temperatura máxima de trabajo = 1200°C)

A1.2 "CARACTERIZACION"

Con el fin de estimar el gradiente de temperaturas se tomaron lecturas de temperatura como función de la distancia a lo largo del eje del horno, a partir de su centro geométrico. Estas lecturas se tomaron en una atmósfera de argón y con una potencia de 330 watts mediante el suministro de 110 v y de 3 A. Con esta potencia, la máxima temperatura alcanzada fue de 950 °C, medida en el centro geométrico. Desplazando el termopar a lo largo del eje se tomaron lecturas centímetro a centímetro. De acuerdo con la curva obtenida al gráficar esta información (fig.A2), existe una zona de aproximadamente 4.0 cm donde la temperatura es prácticamente constante (3 °C). El centro real fue establecido justo a la mitad de esta zona.

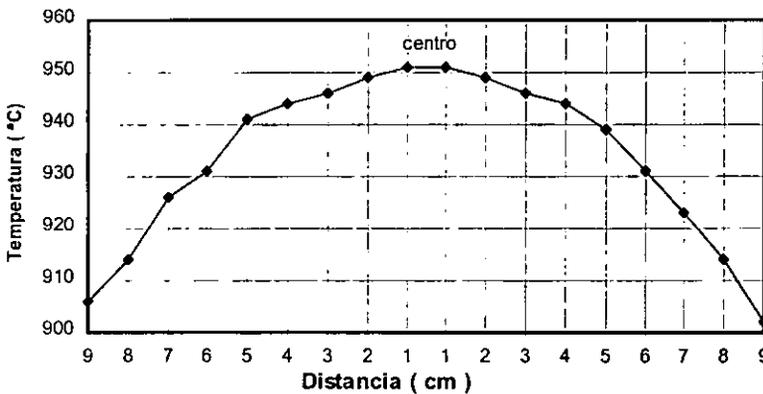


Figura A2. Gradiente de temperatura alrededor del centro geométrico.

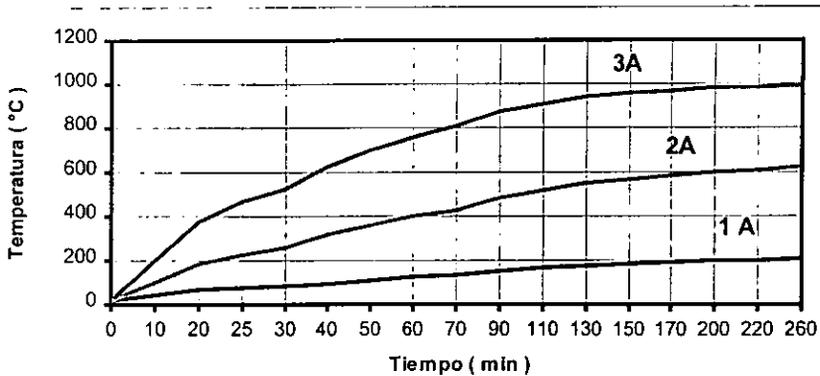


Figura A3. Temperatura en función del tiempo (Para 1,2 y 3 A, respectivamente)

La figura A3 nos muestra una gráfica de la temperatura del horno en función del tiempo para diferentes corrientes. Al igual que en la figura anterior, el termopar se colocó en su centro geométrico. Las temperaturas máximas alcanzadas son de 205, 630 y 1000 °C para corrientes de 1,2 y 3 A, respectivamente.

A1.4 “CONCLUSION”

De la caracterización practicada al horno podemos concluir que las características de este son tales que cumple con las necesidades específicas para el cual fue construido. Su versatilidad, eficiencia y hermeticidad lo hacen adecuado para aplicarse en procesos en los que se una elevada temperatura y una atmósfera controlada con un alto grado de pureza. Su bajo gradiente de temperatura (1200 °C) en la zona central garantiza una homogeneidad en aproximadamente 3 cm en la dirección del eje del cilindro. Por los resultados obtenidos en la pirólisis de la cascarilla de arroz se puede asegurar que el horno funciona adecuadamente.

A2.1 TECNICAS DE CARACTERIZACION

A medida que la ciencia y la tecnología han ido conquistado nuevos logros, las posibilidades de fabricar materiales con nuevas propiedades se multiplican. Un buen ejemplo de esto es el gran desarrollo que han experimentado los materiales cerámicos, para lo cual ha sido necesario conjugar conocimientos en técnicas con un control preciso de la temperatura y presión, así como desarrollar técnicas diversas (eléctricas, ópticas y magnéticas).

A menudo los materiales así fabricados poseen propiedades más exactas y reproducibles de los conocidos hasta la fecha, esto a su vez da lugar al desarrollo de técnicas más precisas de preparación y caracterización.

Por otra parte, a medida que el mercado se ha universalizado se ha puesto de relieve la importancia de que los materiales fabricados respondan a unas propiedades preestablecidas, y que éstas sean contrastables en cualquier laboratorio del mundo.

Para alcanzar este objetivo ha sido necesario normalizar ciertas técnicas de medida para obtener como resultado el valor de una o más magnitudes que nos caractericen un material y a su vez implementar equipos experimentales capaces de realizar estas técnicas de medida con exactitud.

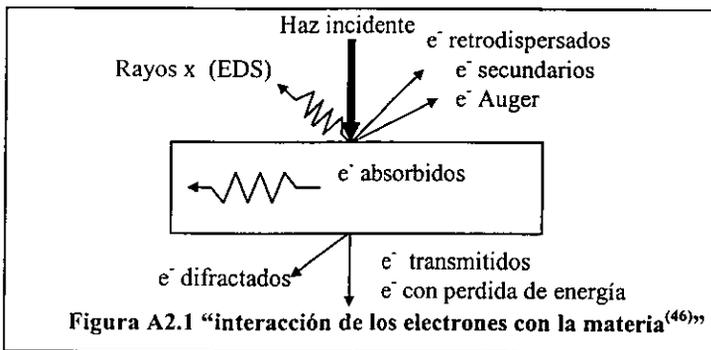
A continuación se revisa brevemente los fundamentos básicos sobre las técnicas de caracterización empleadas en este trabajo.

A2.2 “MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO⁽⁴⁶⁾”

En el presente, no es posible concebir un laboratorio o centro de investigación moderno en ciencia de materiales que no cuente con un microscopio electrónico, una de las herramientas más versátiles y útiles con que cuentan los investigadores para el estudio de materiales, pues ofrece la oportunidad de una observación topográfica de los sólidos, debido a que posee mayor profundidad de campo.

“ Sistema de formación de imágenes⁽⁴⁶⁾”

Al incidir un haz de electrones sobre un material pueden ocurrir varios procesos (como se muestra en la figura A2.1). Todas las señales que nos envía el sólido pueden ser detectadas y amplificadas por medio de dispositivos adecuados a cada caso, y cada uno de los fenómenos provee de distintas información acerca del material estudiado.



a) **Electrones retrodispersados.** Son aquellos que se desvían del haz hacia atrás debido a dispersión elástica por los átomos de la red; por lo tanto, su energía está muy cercana a la del haz incidente. Estos eventos se llevan a cabo

muy cerca de la superficie de incidencia, por lo que el número de electrones dispersados a un ángulo dado dependerá de la posición del área donde incide el haz (ángulo de incidencia). Si barreos distintas zonas de la muestra tendremos variaciones en la intensidad de electrones retrodispersados a un ángulo dado (ángulo de observación), y el resultado será una fotografía de la topografía superficial de la muestra.

b) Electrones secundarios. Son originados en el sólido y emitidos como el resultado de excitación atómica por el haz primario y se caracterizan por tener un espectro de energías comparativamente bajo (< 50 eV) con relación al haz inicial.

c) Electrones absorbidos. Son los electrones que pierden tal cantidad de energía que no pueden salir del sólido y pueden ser detectados si ponemos electrodos en la muestra, de manera que cualquier exceso de carga fluya a través de ellos a tierra. Cualquier incremento local en el número de electrones que abandonen el sólido (dispersados o emitidos), causa el decremento correspondiente en la corriente de absorbidos, por lo que la detección de estos electrones produce un contraste complementario al obtenido por a) y b), al barrer la superficie de la muestra.

d) Rayos X característicos y electrones Auger. Es de esperarse que se emitan rayos x característicos debido a las transiciones de los electrones excitados por el haz primario, por lo que sí utilizamos algún espectrómetro apropiado, y un detector tipo Geiger o un fotomultiplicador, podremos construir un perfil de intensidades y conocer tanto los elementos que componen la muestra, así como su concentración; Es decir podremos efectuar un análisis químico. Podría suceder que, como alternativa, el átomo excitado regresara a un estado de menor energía menor emitiendo uno de sus electrones en vez de rayos X. Tales electrones, llamados Auger, se caracterizan por tener valores discretos

bien definidos de energía y por lo tanto pueden usarse para un análisis químico análogo.

e) Electrones transmitidos y difractados. Estos son los electrones del haz inicial que logran atravesar la muestra estudiada y llevan información sobre estructura interna de la misma. La formación de una imagen a partir de estos electrones es lo que constituye la microscopía electrónica de transmisión.

De los fenómenos mencionados anteriormente se puede inferir que tenemos dos posibles maneras de formar una imagen: una consiste en enfocar el haz sobre un área muy reducida de la muestra y barrer la superficie de la misma, detectando en cada zona una intensidad promediado; esto es lo que se llama **microscopía electrónica de barrido(MEB) ó como sus siglas en ingles SEM: scanning electron microscopy**). La otra consiste en iluminar un área relativamente grande de la muestra con un haz fijo y adaptar un sistema electro-óptico para la amplificación de la imagen; esto es lo que se conoce como microscopía electrónica convencional.

PRINCIPIO Y ESTRUCTURA DE UN SEM⁽⁴⁷⁾

Esencialmente un microscopio electrónico consiste de tres partes:

La primera de ellas consta de un sistema de bombas de vacío que extrae el aire de la columna del microscopio. Es necesario un buen vacío para permitir que los electrones viajen sin dificultad a través de la columna y minimizar la contaminación de la muestra resultante de las interacciones entre el haz electrónico y las moléculas.

La segunda parte es el suministro de energía. Las lentes en un microscopio electrónico son electromagnéticas, consiste de una bobina de alambre, a través de la cual fluye la corriente, produciendo un campo magnético. De tal forma que, funciones tales como brillo, foco y amplificación se controlan alterando los niveles de corriente eléctrica en las lentes.

Además de controlar estas funciones el suministrador energético proporciona el alto voltaje necesario para acelerar los electrones hacia la muestra. El voltaje determina la longitud de onda de los electrones en el haz y debe mantenerse constante.

La tercera parte del microscopio es la columna misma. En la parte superior se encuentra una cámara en la que se resguarda la fuente de electrones (cañón electrónico). Los electrones se obtienen por emisión termoiónica, ya que poseen velocidades muy semejantes y por lo tanto existe mayor homogeneidad en la distribución de velocidades del haz formado con ellos.

El principio del cañón electrónico es el de una lente electrostática. Un filamento de tungsteno sirve como uno de los electrodos de la lente, mientras el otro (al que se llama selector) es un capuchón metálico con una abertura central y elevada a un potencial 10^2 ó 10^3 veces más negativo que el filamento, del cual se extrae una corriente de electrones debido a estas diferencias de voltaje, produciéndose además un efecto de enfoque.

En el microscopio electrónico de barrido, las lentes condensadoras se operan en tal forma que se produce un haz electrónico muy fino, que se enfoca en un área muy reducida de la muestra (100 Å). El haz se barre sobre la muestra en una serie de líneas y marcos, como el haz electrónico (más débil) en una televisión ordinaria. Los movimientos de barrido se ejecutan por medio de pequeñas bobinas de alambre que transportan la corriente controlada llamadas bobinas de barrido.

El sistema de barrido puede usarse para formar una imagen en distintos modos de operación de acuerdo con el tipo de electrones que se detecten tras la interacción del haz con la muestra. Lo más común es la formación de la imagen por medio de los electrones secundarios ya que puede usarse casi con cualquier muestra. Estos son atraídos selectivamente a una rejilla sujeta a un potencial

positivo bajo (50V) respecto a la muestra. Detrás de la rejilla esta un disco que consiste en una lámina de centelleo recubierta con una delgada capa de aluminio. Los electrones pasan a través y golpean el disco, causando emisión de luz de la lámina de centelleo.

La luz se conduce hacia un tubo fotomultiplicador que convierte los fotones luminosos en voltaje. La fuerza de este voltaje depende del número de electrones secundarios que golpean el disco. De tal forma que los electrones producidos por una pequeña área del material producen una señal de voltaje de fuerza particular, que se conduce hacia un tablero electrónico (fuera de la columna del microscopio), donde se procesa y amplifica para generar un punto de brillo en la pantalla de un tubo de rayos catódicos (o de televisión) como se ilustra en la figura A2.2.

El MEB no contiene lentes objetivo, intermedia ni proyectora para amplificación de la imagen. La amplificación viene dada como la razón entre el área barrida en la pantalla y el área cubierta por el haz incidente en la muestra. Por lo tanto el incremento en la magnificación en el MEB se ejecutara barriendo el haz electrónico sobre un área más pequeña de la muestra. Comparada con la microscopía óptica se presenta mayor resolución de campo.

Microanálisis en microscopía electrónica⁽⁴⁷⁾: La emisión de rayos X característicos, cuando un haz de electrones incide sobre una muestra, bien puede servir para analizar muestras muy pequeñas o estudiar áreas muy pequeñas de muestras mayores. Ya que las técnicas convencionales de análisis no permiten esto, el análisis en microscopía electrónica se ha convertido en una técnica muy importante para la caracterización de todo tipo de materiales sólidos.

En un espectro de rayos X; la medida de la longitud de onda o de la energía, permite determinar los elementos que están presentes en la muestra, es decir realizar un *análisis cualitativo*. La medida de la cantidad de rayos X

emitidos por segundo permite realizar *un análisis cuantitativo*. Este tipo de análisis, sin embargo, requiere unas características especiales de instrumental y muestra, por lo que el paso de análisis cualitativo a cuantitativo no resulta fácil.

Hay tres tipos de microscopios que utilizan comúnmente para microanálisis: los microscopios electrónicos de barrido con detectores de rayos X, la microsonda electrónica que es esencialmente un microscopio del tipo barrido construido específicamente, y los microscopios de transmisión o de transmisión- barrido con detectores de rayos X.

Para analizar una muestra, sea en un microscopio de transmisión o de barrido, hay que elegir entre los métodos diferentes de obtener los datos:

a) Medida de la longitud de onda de los rayos X, que da lugar al espectrómetro de dispersión de longitudes de onda, denominado microsonda electrónica.

b) Medida de la energía de los rayos X, base del **espectrómetro de dispersión de energías (Energy-Dispersive X ray Spectroscopy-EDS)**.

Este tipo de medida, aunque quizá menos precisa que la anterior, es actualmente el sistema más utilizado (ver fig. A2.3). El desarrollo de análisis por dispersión de energías ha supuesto una revolución en el uso de microscopio electrónicos para la microcaracterización de materiales.

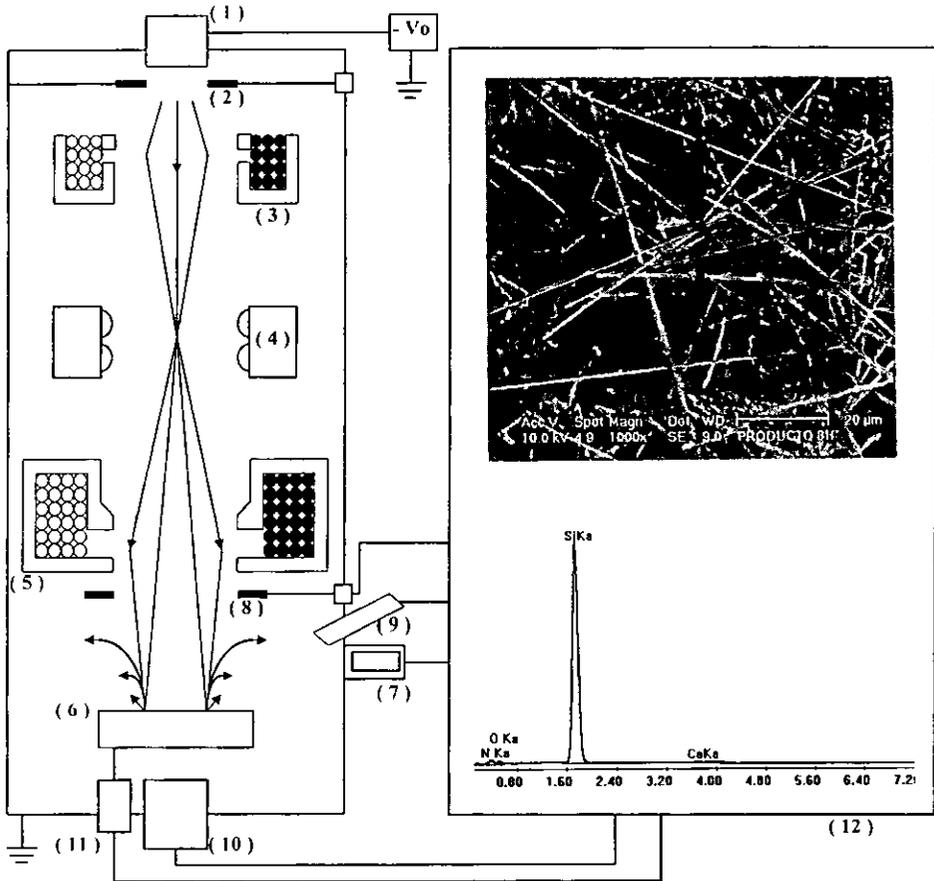


Figura A2.2 “diagrama básico de un SEM⁽⁴⁶⁾”.

- (1) Fuente de electrones; (2) Anodo; (3) Lente condensadora; (4) Bobina de barrido; (5) Lente objetivo; (6) Muestra; (7) Detector de electrones secundarios; (8) detector de electrones retrodispersados; (9) espectrometro de rayos X (EDS); (10) Detector de electrones transmitidos; (11) medida de corriente absorbida; (12) unidad de control: Adquisición y procesamiento de datos, imagen en pantalla

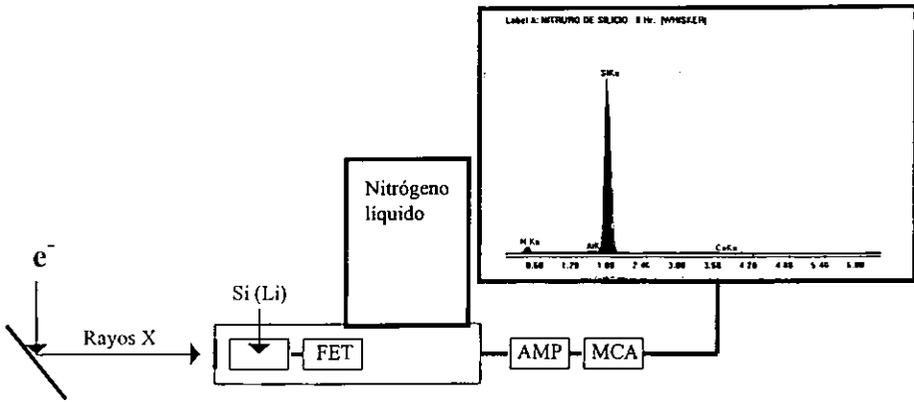


Figura A2.3 Esquema de un sistema EDS montado en un SEM⁽⁴⁸⁾.

El electrón incidente interactúa con el espécimen con la emisión de rayos X. Estos rayos X pasan a través de la ventana que protege al detector semiconductor de Si (Li). La energía de los rayos X es transferida al Si(Li) y se procesa como una señal digital que es desplegada como un histograma de numero de fotones versus energia

A2.3 ANALISIS TERMICO⁽⁴⁹⁾

a) La termogravimetría (TG) o análisis termogravimétrico (TGA, de *thermogravimetric analysis*) proporciona una medición cuantitativa de cualquier cambio de peso asociado a transiciones térmicamente inducidas. Por ejemplo, la TGA puede registrar directamente la pérdida en peso como una función de la temperatura o del tiempo (cuando se opera en condiciones isotérmicas) para las transiciones que involucran una deshidratación o descomposición.

Las curvas termogravimétricas son características de un compuesto o material dado, debido a la secuencia única de las transiciones físicas y las reacciones químicas que ocurren sobre los intervalos definidos de temperatura. Las velocidades de estos procesos térmicamente inducidos son frecuentemente una función de la estructura molecular. Los cambios de peso resultan de la formación y del rompimiento de los enlaces físicos y químicos a temperaturas elevadas. Estos procesos pueden dar lugar a la formación de productos volátiles

o productos de reacción que conllevan a un cambio de peso de la muestra. Los datos obtenidos por TGA son útiles en la caracterización de materiales al igual que en la investigación de la termodinámica y la cinética de las reacciones y transiciones que resultan de la aplicación de calor a estos materiales. El intervalo de temperatura usual para la TGA es desde temperatura ambiente hasta 1200° C, tanto en atmósfera inerte como reactiva.

En TGA el peso de la muestra se registra continuamente a medida que se incrementa la temperatura. Las muestras se colocan en un crisol o platillo poco profundo que se introduce en un horno sobre soporte de cuarzo unido a una balanza de registro automático.

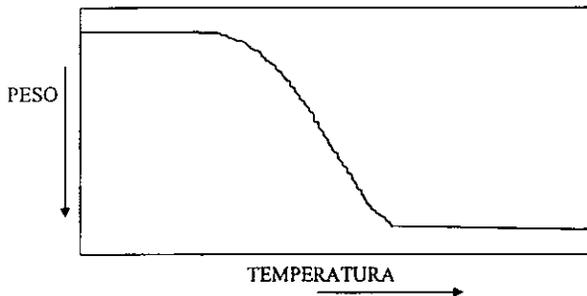


Figura A2.4 Curva TG

b) Análisis térmico diferencial (DTA)

El DTA, es una técnica en la cual se mide la diferencia de temperatura (ΔT) entre la muestra y un material de referencia inerte, en función de la temperatura. La muestra se encuentra asimismo sometida a un programa de calentamiento o enfriamiento controlado. Una curva ideal de DTA aparece en la figura A2.5, ΔT se representa en ordenadas, y T en el eje de las abscisas. Los endotermos se representan hacia abajo y los exotermos hacia arriba.

(Los efectos endotérmicos y exotérmicos significan cambios de energía térmica en la muestra. Para que una muestra funda, es necesario

suministrar energía suficiente en forma de calor con el fin de vencer las fuerzas que mantienen la muestra en estado sólido. Este aporte de energía corresponde a un efecto endotérmico. Los procesos de ebullición y vaporización, que son también cambios de estado, son asimismo procesos endotérmicos. Inversamente, la solidificación es un proceso exotérmico ya que se libera energía térmica cuando la muestra cristaliza del fundido).

Los cambios estructurales que tienen lugar en las transiciones sólido - sólido, pueden ser exotérmicos o **endotérmicos**. Los picos correspondientes en las curvas DTA son generalmente reproducibles. En el DTA, los cambios que experimenta el material, se controlan midiendo la diferencia de temperatura (ΔT), entre una muestra (S) y una referencia (R) (ver figura A2.6).

Las curvas DTA pueden ser consideradas, hasta cierto punto, como la huella dactilar de un material. Sin embargo, la forma de estas curvas se ven influenciadas por las condiciones experimentales a las que se obtienen.

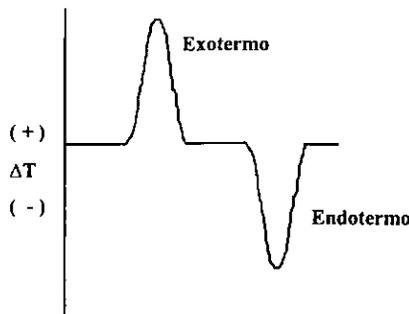


Figura A2.5 Curva DTA

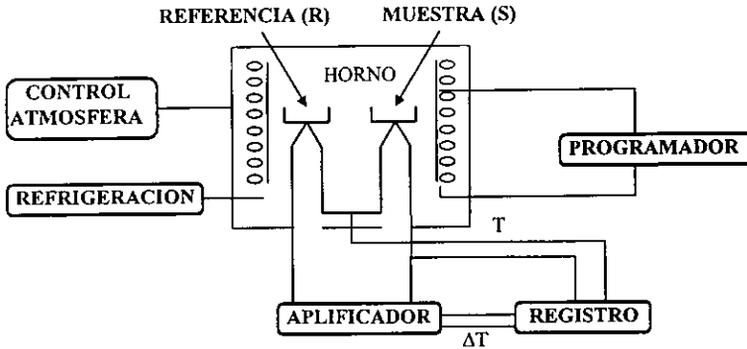


Figura A2.6 "Esquema de un sistema DTA⁽⁴⁸⁾"

A2.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA^(50,51)

El espectro IR resultante de la absorción de frecuencias definidas es una propiedad característica del sólido que, "no sólo sirve como una huella dactilar de identificación sino que también, en casos favorables, dan una información sobre la estructura, naturaleza de los constituyentes isomórficos, diferencia entre el agua molecular y los OH estructurales, grado de regularidad estructural y cambios en el espectro por efecto de moléculas adsorbidas.

La región del Infrarrojo del espectro electromagnético se extiende desde el extremo del rojo del espectro visible hasta la región de las microondas. Esta región incluye radiación de longitudes de onda comprendidas entre 14000 y 20 cm^{-1} . Dada la gran extensión del espectro IR, se trató de dividirlo en tres regiones: El IR cercano de 5000 a 4000 cm^{-1} , el IR medio de 4000 a 200 cm^{-1} y el IR lejano de 200 a 20 cm^{-1} . Sin embargo, esta división es arbitraria y ambigua.

Por ejemplo, para el estudio de espectros IR de minerales de suelos, la región espectral de mayor interés es aquella entre 4000 a 200 cm^{-1} .

En los cristales, moléculas o agrupación de átomos (a cualquier temperatura incluyendo el cero absoluto), los átomos se encuentran en movimiento continuo, vibrando, rotando y moviéndose desde sus posiciones de

equilibrio a frecuencias de 10^{12} a 10^{14} ciclos/seg. (Hertz). Esta frecuencia molecular es del mismo ámbito de vibración que la radiación IR. En tales movimientos se producen cambios periódicos de las distancias y ángulos internos, sin translación del centro de gravedad y sin que se comunique movimiento de rotación a la molécula. Cada molécula tiene una frecuencia de vibración específica para esos movimientos y mientras que moléculas idénticas tienen una estructura atómica igual y la misma clase de frecuencia, moléculas diferentes tienen frecuencias distintas. Estas vibraciones son las que constituyen el origen de la absorción IR. Como la amplitud de las vibraciones aumentan con la temperatura, por esto se les llama **vibraciones térmicas**.

En las moléculas poliatómicas las variaciones energéticas se deben no sólo a desplazamientos de los electrones sino también al movimiento de los átomos unos en relación con otros, es decir a movimientos de rotación vibración.

Las bandas de absorción IR, se deben a un fenómeno de resonancia que se produce cuando la frecuencia de la radiación IR se aproxima a la frecuencia de vibración de la molécula. Tal fenómeno ocurre si el campo eléctrico de la onda puede ceder energía a la molécula aumentando su energía cinética. Para que esto suceda la molécula vibrante debe tener un momento dipolar.

Cierto grupo de átomos originan bandas de vibración alrededor de algunas frecuencias, independientemente de la molécula en que cada átomo se encuentra. Los movimientos de una molécula en vibración resultan de la superposición de cierto número de vibraciones simples, llamadas **vibraciones normales** de la molécula, **modos normales** de vibración a frecuencias características. En la mayoría de los casos, los modos de vibración asociados a un enlace covalente pueden ser de dos tipos: de contracción o extensión y de deformación.

Una molécula diatómica tiene un sólo modo de vibración y por ello su espectro es simple. Una molécula que tenga n átomos, ($n > 2$) tiene $3n-6$ modos de vibración, siendo $n-1$ vibraciones de valencia (o extensión) y $2n-5$ de deformación. En las moléculas lineales estos valores son $3n-5$, $n-1$ y $2n-4$, respectivamente. Sin embargo, como consecuencia de factores de simetría, dos o más vibraciones pueden coincidir, en cuyo caso se dice que son **degeneradas**. Una molécula triatómica lineal debe tener cuatro modos de vibración: uno de ellos doblemente degenerados, de modo que habrá tres vibraciones normales diferentes. Las frecuencias correspondientes con ν_1 , ν_2 , ν_3 de las cuales ν_3 es degenerada, ν_1 se denomina simétrica y la ν_2 es antisimétrica. Según la dirección del momento dipolar de la molécula que acompaña la vibración, éstas se clasifican en vibraciones paralelas (ν_1 y ν_2) y perpendiculares (ν_3) siendo las vibraciones paralelas y perpendiculares los ejes de simetría de la molécula.

En una molécula lineal simétrica como el CO_2 , ν_1 es inactivo al infrarrojo ya que la simetría eléctrica no es alterada durante la vibración (su momento dipolar no se altera). En una molécula asimétrica hay variación del momento dipolar y ν_1 es activo además de ν_1 y ν_3 .

El análisis IR corresponde a un análisis de absorción. Es un análisis de espectros moleculares. Una muestra de espesor y masa conocidas se radia con un haz infrarrojo cuyas longitudes de onda, para el IR-medio, están comprendidas entre 4000 y 400 cm^{-1} . La luz transmitida se analiza mediante un espectrógrafo, determinándose la intensidad relativa de las radiaciones de longitud de onda variable que atraviesa la muestra.

La intensidad de una banda de absorción (E) depende de la magnitud del cambio del momento dipolar de los átomos durante el movimiento vibracional. El cambio del momento dipolar es lo que se llama **momento de transición**.

Instrumentación de la espectroscopia IR

La función del espectrofotómetro IR es medir y registrar la absorción de la radiación IR en el ámbito de las frecuencias en que opera el instrumento. Para este fin se requerirán tres dispositivos:

a: una fuente de emisión capaz de producir radiación IR, que pueda cubrir el ámbito espectral completo (el ámbito del IR-medio, o el ámbito del IR lejano);

b: un monocromador que pueda descomponer la radiación emergente en sus longitudes de onda componentes y

c: un detector que mida la intensidad de la radiación antes y después de haber pasado por la muestra y sea capaz de accionar un sistema indicador registrador.

La instrumentación de infrarrojo se divide en dos clases: la dispersiva y la no-dispersiva.

Los instrumentos dispersivos usan un prisma o una rejilla y son parecidos a los espectrómetros dispersivos de ultravioleta o de visible excepto porque, en la región del infrarrojo, pueden usarse diferentes fuentes y detectores. Los espectrómetros no dispersivos pueden usar filtros de interferencia, fuentes láser sintonizable o un interferómetro - como es el caso y como lo ilustra la figura 3.4 del muy utilizado espectrómetro de infrarrojo de transformada de Fourier (fourier transform infrared, FTIR); también en esta región, se usan espejos por un sólo lado, porque el vidrio y el cuarzo usado en las lentes son opacos a la radiación infrarroja.

El espectro se registra como un trazado a pluma sobre una carta de papel, la cual lleva inscrita la frecuencia (cm^{-1}) en numero de onda.

En los gases a partir de la simetría de moléculas sencillas pueden deducirse cuáles son las frecuencias de vibración fundamentales. En los sólidos

esto resulta extremadamente difícil, por ejemplo, para los minerales de silicatos es prácticamente imposible; de ahí que se usen aproximaciones empíricas. Se seleccionan minerales de estructura similar y se determinan o seleccionan los diagramas de las configuraciones funcionales Si-O para cada grupo mayor.

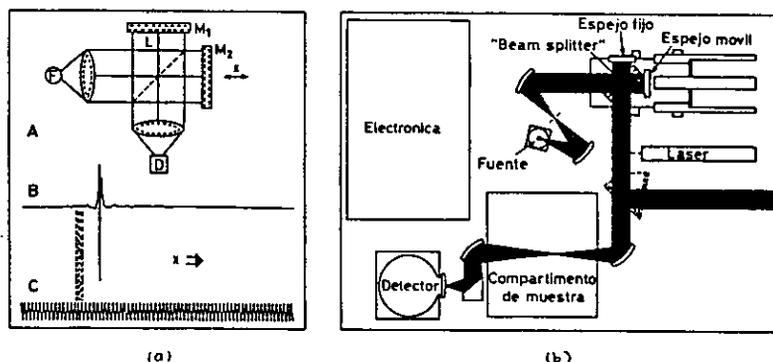
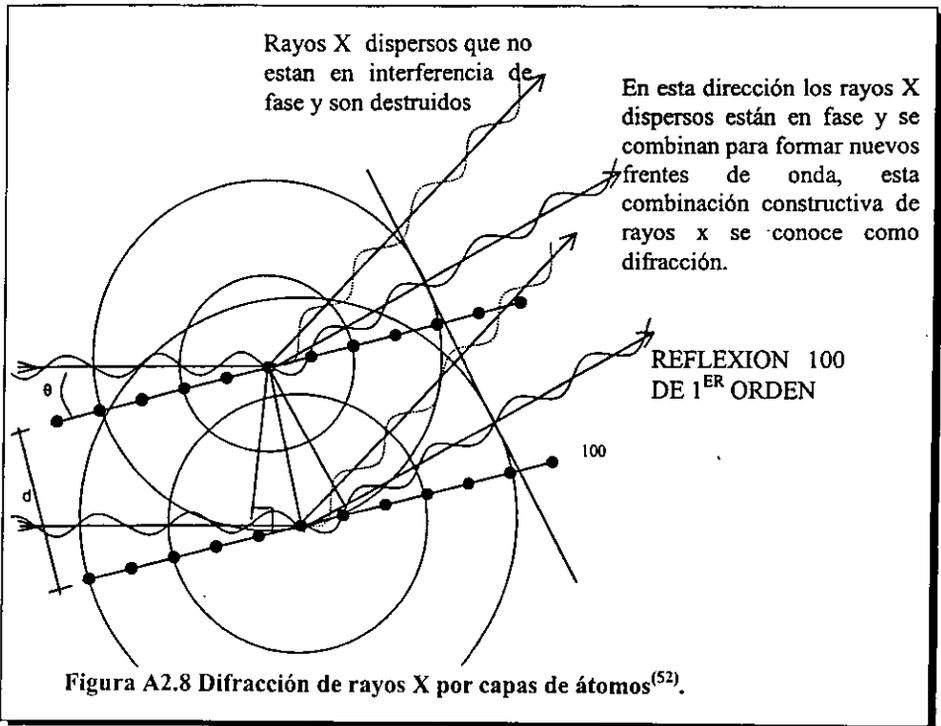


Figura A2.7 a) Interferómetro de Michelson; b) Espectrofotómetro IR por transformada de furier (20SXB).

A2.5 TECNICA DE DIFRACCION DE RAYOS X^(52,53)

Un cristal es una disposición de átomos y todos los átomos en la trayectoria de un haz monocromático de rayos X dispersan simultáneamente a éstos en todas direcciones. En la figura A2.8 se representa una estructura cristalina por dos filas de átomos y los frentes de onda de los rayos X esparcidos por los átomos opuestos y mutuamente perpendiculares se representan a su vez por círculos. Considérese las ondas esparcidas en la dirección representada por las líneas negras en la figura. En esta dirección las ondas esparcidas están exactamente en fase y las oscilaciones perpendiculares a la dirección de las ondas se intensifican, de modo que el haz incrementa a su intensidad. Esta

dispersión constructiva da como resultado la formación de un haz de rayos X secundarios en una dirección particular se conoce como **difracción**.



Bragg descubrió que el fenómeno de difracción podía representarse como una reflexión del haz incidente provocada por conjuntos de planos de átomos.

Consideremos una familia de planos del cristal con una distancia d entre ellos, como lo indicamos en la figura A2.9. Sobre estos planos incide un haz de rayos X de longitud de onda λ a un ángulo. El haz está compuesto por los rayos 1 y 2. Estos rayos son dispersados en todas direcciones. De éstos solamente el 1^o y el 2^o están en fase y forman un ángulo θ con los planos. Los rayos 1 y 2 viajan distancias iguales hasta la línea AC y los rayos 1^o y 2^o viajan

distancias iguales a partir de la línea AD. La diferencia de caminos recorridos entre los rayos 1-A-1* y 2-B-2* resulta ser:

$$CBD = CB + BD = 2AB \operatorname{sen}\theta = 2d^* \operatorname{sen}\theta$$

Si los rayos están en fase, su diferencia de caminos debe ser un número entero de longitudes de onda, esto es:

$$n\lambda = 2d^* \operatorname{sen}\theta \quad (\text{ley de Bragg})$$

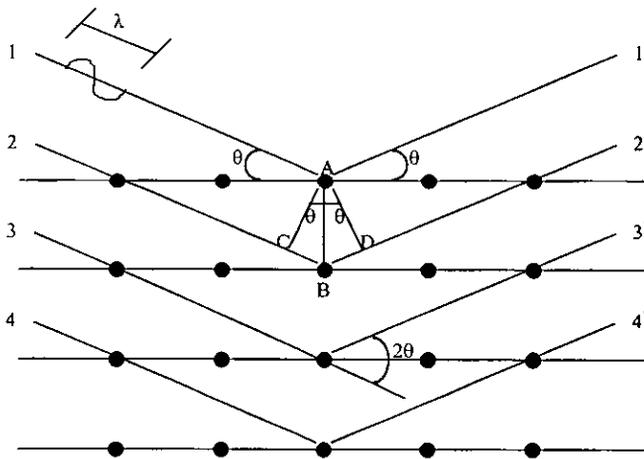


Figura A2.9 Familia de planos de un cristal a la que se hace incidir un haz de rayos X a un ángulo θ .⁽⁵²⁾

“Difractometría de polvos⁽⁵²⁾”

La difracción de rayos X en los polvos policristalinos fue propuesta por primera vez en Alemania por P. Debye y P. Scherrer (1916) y casi simultáneamente por A.W. Hull en los Estados Unidos.

El método presenta características muy interesantes para su utilización. En primer lugar, es el único procedimiento de difracción de rayos X que, en cierta medida, permite abordar el estudio cristalográfico de las especies que no se

presentan o no es posible obtener en forma de monocristales. El estado habitual de estas especies es el agregado o polvo policristalino.

Dado que uno de los parámetros experimentales en que se basa la teoría del método es la desorientación relativa existente entre los numerosos cristalitas que componen la muestra, en los diagramas de difracción quedarán reflejados, tanto cualitativa como cuantitativamente, los defectos debidos a las orientaciones preferenciales que puedan existir en los cristalitas.

Posiblemente, el campo de aplicación más importante del método del polvo está en la identificación de fases cristalinas, tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. El registro del espectro difractado puede realizarse dos dispositivos experimentales con características bien diferenciadas: Cámaras de polvo y difractómetro de polvo. En las cámaras de polvo el espectro se registra en una película fotográfica. Con el difractómetro se obtiene un registro gráfico de las señales que las reflexiones originan en detectores electrónicos de radiación (ver figura A2.10); dichas señales son, en principio, proporcionales a las intensidades de las reflexiones, por lo que la valoración de éstas se realiza de una forma más directa y precisa que con el procedimiento de registro fotográfico.

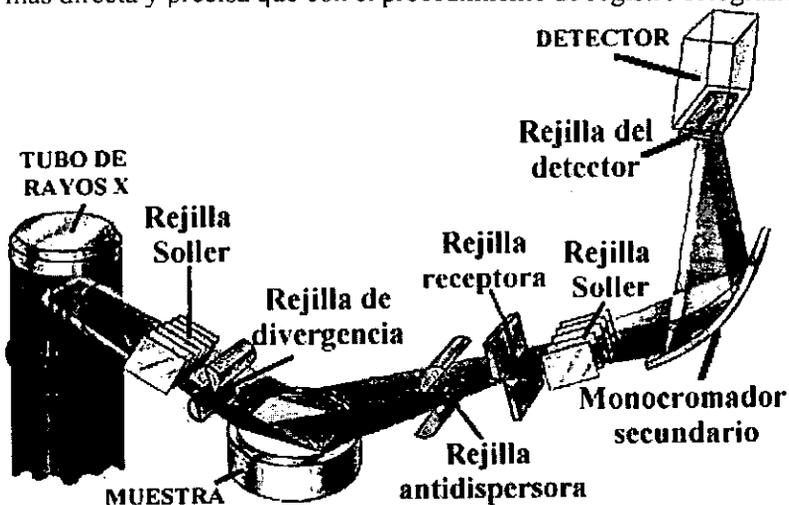


Figura A2.10 Estructura del difractómetro de rayos X.⁽⁵³⁾

Identificación de fases cristalinas⁵²

Cualquier especie cristalina produce siempre un diagrama de difracción característico y, si la muestra está constituida por una mezcla de diferentes especies, el diafractograma correspondiente manifestará la suma de los efectos de difracción individuales de cada una de ellas. El difractograma de difracción puede ser considerado, por tanto, como la "huella dactilar" de la fase cristalina que lo ha producido, pudiendo ser usado para su inequívoca identificación.

La característica más interesante de este método de análisis deriva del hecho de que la información que proporciona se refiere en exclusiva a la fase cristalina íntegramente considerada, no en términos de los elementos que la constituyen. Así por ejemplo, si la fórmula de la sustancia es A_xB_y , el diagrama de difracción correspondiente será representativo de la fase A_xB_y , como tal entidad estructural, mientras que el análisis químico sólo pondría de manifiesto la presencia en la misma de los constituyentes elementales A y B. Si la sustancia en cuestión existe en dos o más variedades alotrópicas, $(A_xB_y)_1$, $(A_xB_y)_2$,... los diagramas de difracción serán distintos en cada uno de ellas, pudiendo diferenciarlas de forma inequívoca, mientras que mediante el análisis químico elemental sólo es posible detectar la presencia de A y B, idéntica en todos los casos.

Hanawalt, Rinn y Frevel, en 1936, fueron los primeros en idear un procedimiento sencillo para la clasificación y subsiguiente identificación de las sustancias cristalinas mediante sus diagramas de polvo (contrastaban los valores de los espaciados y de las intensidades de las tres líneas más intensas del diagrama, para poder diferenciar las sustancias entre sí). Estos hombres llegaron a recopilar datos de difracción de hasta 1000 especies cristalinas distintas, esta labor fue posteriormente continuada por la American Society for Testing

Materials (ASTM) en el ámbito internacional. Actualmente el archivo de datos de ASTM está constituido por algunas decenas de miles de sustancias cristalinas, tanto orgánicas como inorgánicas. Cada sustancia integrada en la clasificación ASTM tiene asignada una ficha de datos, donde se reporta información como lo es, las distancias interplanares, intensidades relativas, simetría, propiedades ópticas, así como referencia bibliográfica.

En la actualidad se utilizan banco de datos que se pueden manejar por medio de la computadora, uno de los más utilizados es el JCPDS powder file; este se conecta directamente a los modernos difractómetros de polvos, de este modo, una vez que el difractómetro muestra el patrón de difracción se puede iniciar la identificación de la especie cristalina comparándola con posibles patrones de difracción que se tienen en la memoria de la computadora.

Las dificultades que se pueden presentar en la identificación del material por medio del método de polvos, son las siguientes:

- a) Nuevas especies
- b) Una cristalinidad pobre
- c) Una orientación preferencial (puede reforzar algunos picos que no son considerados como máximos)
- e) Mezcla de dos o más especies.
- d) Cambios en la composición química con respecto a las especies compiladas
(un ejemplo son las soluciones sólidas)

Una medida precisa de las distancias interplanares así como de los valores de las intensidades es de gran importancia para salvar algunas de las dificultades anteriores.

A2.6 ESPECTROSCOPIA DE EMISION POR PLASMA⁽⁴⁷⁾

En su aplicación espectroscópica se da el nombre de plasma a un gas parcialmente ionizado, eléctricamente neutro en su conjunto y confinado en un campo electromagnético. Sus temperaturas (4,000 - 10,000 K) son notablemente superiores a las de las llamas químicas, lo que constituye la base del interés de su aplicación como fuente de emisión en espectroscopia, donde deben dissociarse las combinaciones químicas, incluidas las más refractarias. Un Sistema típico de análisis elemental por espectroscopia con un plasma como fuente de excitación y atomización, está constituido por: el plasma, el generador eléctrico, el sistema de introducción de la muestra, el sistema de alimentación de gas, el sistema óptico y el sistema de tratamiento de la señal.

Plasma: Se define como un estado de equilibrio entre las partículas cargadas y neutras de un gas ionizado.



Tendremos diferentes tipos de plasma en función de la forma de obtener y mantener dicho equilibrio.

El plasma de acoplamiento inductivo ICP (inductively coupled plasma) se obtiene por la acción de una corriente de alta frecuencia que genera un campo magnético oscilante hasta el que se lleva el gas que va a sustentar el plasma.

Estos campos magnéticos provocan la aparición de iones y electrones que se mueven siguiendo trayectorias anulares acelerados por efecto de alternancia de los campos magnéticos, produciéndose por efecto Joule una liberación de energía calorífica que permite alcanzar temperaturas de hasta 10,000 K en el interior de las zonas de máxima corriente circular. De esta forma se consigue una configuración toroidal del plasma confinado en el campo

magnético con una fuerte luminosidad radiante que se denomina, por semejanza, “llama”

Físicamente el plasma se confina en un conjunto de tres tubos concéntricos (generalmente de cuarzo) abiertos por un extremo a la presión atmosférica.

El tubo interior denominado “inyector”, se utiliza para hacer llegar el aerosol a la muestra hasta el interior de la llama del plasma. Los otros dos tubos forman una columna cilíndrica a través de la cual se transporta el argón que sustenta el plasma en régimen de turbulencia. Este argón tiene la doble misión de mantener el plasma y de refrigerar las paredes del tubo exterior, a fin de evitar su fusión por las elevadas temperaturas alcanzadas en la llama.

Generador de radiofrecuencia: es el elemento que permite aplicar la energía necesaria para sustentar y confinar el plasma ICP. Se clasifican según el tipo de oscilador, la frecuencia y la potencia.

Sistema de introducción de muestras: El espectro de emisión se produce introduciendo la muestra en el seno del plasma en cualquiera de los estados (S, L, G).

Esta afirmación es correcta pero es necesario matizar, ya que por razones operativas (reproducibilidad, facilidad para disponer de patrones de calibración, homogeneidad, etc.) el método más difundido de introducción de la muestra es en forma de solución a través de la nebulización.

Sistema óptico: Los átomos de la muestra absorben energía en el plasma pasando a un estado excitado desde el que vuelven a su estado fundamental liberando dicha energía en forma de radiación electromagnética característica de cada elemento presente. Por tanto, tendremos desde el plasma una radiación luminosa policromática representativa de todos los elementos de la muestra.

Para identificar y medir la presencia de estos elementos en la muestra necesitamos un sistema que separe cada una de las radiaciones monocromáticas que constituyen el haz policromático, esto se consigue gracias al sistema óptico.

Los elementos fundamentales de los sistemas ópticos empleados en espectroscopia son: la ventana o rendija de entrada a través de la cual se introduce la radiación policromática al sistema, el elemento dispersivo que separe las radiaciones monocromáticas en función de su longitud de onda y la rendija secundaria, a través de la cual se conducen al detector las radiaciones monocromáticas.

Sistema de detección y tratamiento de la señal: La radiación monocromática que sale a través de la rendija secundaria es recogida por un tubo fotomultiplicador que transforma la señal óptica en impulsos eléctricos que son convenientemente amplificados y tratados para su identificación y cuantificación.

La mayoría de los instrumentos disponen de sistemas de proceso de datos que permiten automatizar el proceso y aumentar la rapidez de análisis.

Características fundamentales del análisis por espectroscopia de emisión de plasma (ICP):

- a) Excitación de las líneas más sensibles para casi todos los elementos.
- b) Carácter único de la excitación para todos ellos.
- c) Linearidad en un intervalo de 6 ordenes de magnitud.
- d) Posibilidad de corrección de interferencias.
- e) Posibilidad de introducción de muestras en diferentes estados.
- f) Rango analítico que comprende constituyentes mayoritarios minoritarios, trazas y ultratrazas.

A2.7 SOFTWARE PARA DISEÑO MOLECULAR⁽⁵⁴⁾

En la década de los noventas se ha visto una gran expansión del rol de la ciencia computacional en el desarrollo científico. Una de las claves para esta revolución, ha sido el rápido desarrollo de sistemas de visualización, lo que ha ayudado a los científicos e investigadores a analizar el abrumador volumen de datos creados por modelos computacionales.

Un resultado inevitable del crecimiento de la ciencia computacional, es la gran cantidad de datos.

Los científicos e ingenieros, están coleccionando o creando datos a tal velocidad que las series de datos resultantes sobrepasan las técnicas de análisis computacional convencionales. Los bancos de datos investigados son típicamente del orden de los terabytes, y los mejores programas, como lo son Human Genome o Global Change, esperan manejar petabytes en el futuro. La NASA a estimado que solo será capaz de analizar cerca del 10 % de la información disponible

Uno de los métodos que ha tomado gran auge para poder analizar tal cantidad de datos es la **visualización**.

Nosotros nos congratulamos con la extraordinaria capacidad de nuestro sistema visual. Observando datos en un sentido visual, se pueden obtener resultados y realizar un discernimiento analítico mucho más rápido que observando o procesando solo números. La visualización ha sido usada por la ciencia por centurias; modelos físicos de los planetas girando alrededor del sol o los átomos que se conectan para formar moléculas son comunes. La ciencia molecular en particular ha tenido una historia rica en el uso de madera, metales y modelos de plástico para representar las complicaciones de este campo. Así el

enlace de la ciencia computacional con la visualización permite una expansión significativa de nuestra habilidad para representar los fenómenos.

El corazón de la visualización es la representación de datos numéricos en una forma pictórica. En ciencia molecular, los datos pueden ser adquiridos de la cristalografía de rayos X y RMR, o a partir de simulación.

“Cerius²”

CERIUS y Cerius² es una familia de productos de software usados como instrumentos computacionales. Cada instrumento predice propiedades o asiste en el análisis estructural usando modelos moleculares o atómicos para polímeros, zeolitas, catalizadores, cerámicos, semiconductores, metales, aleaciones, materiales moleculares y organometálicos.

El Cerius² es el ambiente de modelación central para todos los modelos de aplicación, entre otras cosas, estos módulos proveen las herramientas precisas para energía de minimización, adsorción, alta resolución TEM, simulación de difracción de rayos X, análisis cuantitativo de fases, y refinamiento de estructuras cristalinas, Cerius² también brinda las capacidades únicas de observar el crecimiento del cristal y el estudio de catálisis.

La visualización central permite al usuario desplegar y construir modelos en tres dimensiones.

La observación de estructuras 3-D en la pantalla de la computadora, es en sí mismo uno de los más importantes y poderosos aspectos de la visualización.

APENDICE 3

41-360 JCPDS-ICDD Copyright (c) 1995 PDF-2 Sets 1-45 database Quality: ★

| | | | | |
|--|--|-----------|-------------|------------|
| alpha - Si₃N₄ Silicon nitride | | dÅ | Int. | hkl |
| | | 6.71 | 8 | 100 |
| | | 3.310 | 78 | 101 |
| Rad: Cuka1 lamda: 1.5406 Filter: Mono d-sp. Diff. | | 3.877 | 41 | 110 |
| Cutoff: Int: Diffractometer I/lor | | 3.359 | 31 | 200 |
| Ref: Norris, D.et al., Powder Diffraction, 5 225 (1990) | | 2.883 | 100 | 201 |
| | | 2.810 | 11 | 002 |
| Sys: Hexagonal s.G.: [P31c (159) | | 2.593 | 85 | 102 |
| a: 7.7541(4) b: c: 5.6217(4) A: C: .7250 | | 2.538 | 99 | 210 |
| A: B: C: Z: [4] mp: | | 2.313 | 54 | 211 |
| Ref: Ibid | | 2.276 | 11 | 112 |
| Dx: 3.183 Dm: SS/FOM: F30= 75 (.011,37) | | 2.238 | 6 | 300 |
| | | 2.155 | 28 | 202 |
| ea: nwB: ey: Sign: 2V: | | 2.0796 | 44 | 301 |
| Ref: | | 1.9385 | 16 | 220 |
| | | 1.8837 | 9 | 212 |
| Produced by thermal decomposition of silicon diimide and the Starck powder by nitridation of metallic silicon. N ₄ Si ₃ type. Si used as internal standar. | | 1.8627 | 8 | 310 |
| PSC: hP28. To replace 9-250. Mwt: 140.28. Volume[CD]292.73 | | 1.8046 | 10 | 103 |
| | | 1.7679 | 19 | 311 |
| | | 1.7522 | 1 | 302 |

| dÅ | Int. | hkl | dÅ | Int. | hkl |
|--------|------|-----|--------|------|-----|
| 1.5955 | 22 | 222 | 1.5449 | 8 | 413 |
| 1.5521 | 3 | 312 | 1.0658 | 2 | 205 |
| 1.5398 | 3 | 320 | 1.0505 | 3 | 423 |
| 1.5068 | 5 | 213 | 1.0380 | 3 | 324 |
| 1.4856 | 32 | 321 | 1.0275 | 7 | 432 |
| 1.4365 | 24 | 303 | 1.0140 | 3 | 513 |
| 1.4177 | 24 | 411 | 1.0071 | 2 | 611 |
| 1.4052 | 13 | 004 | 0.9510 | 3 | 433 |
| 1.3754 | 3 | 104 | 0.9455 | 1 | 531 |
| 1.3507 | 30 | 322 | 0.9311 | 4 | 620 |
| 1.3206 | 10 | 313 | 0.9078 | 4 | 532 |
| 1.3059 | 5 | 501 | 0.8984 | 2 | 613 |
| 1.2991 | 20 | 412 | 0.8918 | 4 | 415 |
| 1.2922 | 11 | 330 | 0.8840 | 3 | 622 |
| 1.2691 | 2 | 420 | 0.8785 | 6 | 711 |
| 1.2375 | 5 | 421 | 0.8619 | 2 | 505 |
| 1.2290 | 9 | 214 | 0.8537 | 3 | 533 |
| 1.2107 | 1 | 502 | 0.8480 | 3 | 712 |
| 1.1897 | 9 | 323 | 0.8436 | 2 | 226 |
| 1.1789 | 5 | 511 | | | |

Strong Lines:
 2.88/X
 2.54/X
 4.31/8
 2.31/5
 2.08/4
 3.88/4
 1.49/3

-
- 1.- Antonio Tiranelli, "El arroz", ediciones Mundi - prensa.Madrid, 1989.
 - 2.- A.R.Staniforth,"Paja de cereales", Ediciones Acribia, S.A.España.
 - 3.-J.G.Lee and I.B. Cuttler, Am. Ceram. Soc. Bull.54 (2)195 (1975).
 - 4.- Tesis (Maestría en ciencias), Ventura Rodriguez Lugo. Facultad de Ciencias. UNAM . 1995.
 - 5.-I-Wie Chen, "Silicon Nitride Ceramics". (Scientific and Technological Advances), Materials Research Society, Pittsburg, Pensilvania.1993.
 - 6.-Bor S. Luh, "RICE", vol.II, Van Nostrand Reinhold, 1991.
 - 7.-F. Rodríguez Reinoso and F.J. Narciso Romero, An. Quím.87 (1991)778.
 - 8.-Silvia Vásquez, "Monografía del arroz". ENEP Aragón . UNAM, 1987.
 - 9.- [http:// agrinet.tamu.edu/kb//sagar/produccion.html](http://agrinet.tamu.edu/kb//sagar/produccion.html)
 - 10.-R. Carl Hosney, "Principios de ciencia y tecnología de los cereales", Ediciones Acribia, S.A. Zaragoza, España 1991.
 - 11.-O.H. Grist, "ARROZ", Compañía Editorial Continental. México 1975.
 - 12.-Concha Real and María D. Alcalá. J.Am.Ceram,Soc.79 (8) 2012-16 (1996).
 - 13.-Andre Angladette, "EL ARROZ", Ediciones Blume, Barcelona, España 1969
 - 14.-William F. Smith, "Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales", Mc-Craw-Hill.1993.
 - 15.-<http://www-dept.satnford.edu/~ajeyb/reserch.html>.
 - 16.-francis S. Galasso. "Chemical vapor deposited material". CRS Press, USA.1991.
 - 17.- R.W. Cahn, Material Science and Technology, Vol.II,VCH.1994.
 - 18.-Allen M. Alper, Phase Diagrams: Material science and technology.Vol-V. Academic Press. USA 1978.
-

-
- 19.- Chaitanya K. Narula, "Ceramic precursor technology and its applications", Marcel Dekker, Inc., USA 1995.
 - 20.- I.J. McColm. "Ceramic harness", Plenum Press. New York, 1990.
 - 21.- William Callister. "Materials science and engineering". John Wiley and Sons, Inc. USA 1994.
 - 22.- Albert P. Levitt. "Whiskers technology". Wiley – Interciencia. EUA 1970.
 - 23.- David Belitskus. "Fiber and whiskers reinforced ceramics for structural applications". Marcel Dekker Inc. USA 1993.
 - 24.- Mel M. Schwartz, "Handbook of structural ceramics". Mc Graw- Hill, Inc. USA 1992.
 - 25.- Charles Kittel. "Introducción a la física del estado sólido". Reverté, S.A. Barcelona 1981.
 - 26.- R.J. Brokk. "Concise encyclopedia of advanced material". Pergamon Press. USA 1991.
 - 27.- Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.168. Materials Reserch Society. 1990.
 - 28.- Stuart Hampshire. "Non-Oxide technical and engineering ceramics. Elsevier Applied Science. 1986.
 - 29.- Yukako Mizahara and Masao Noguchi, J.Am.Ceram,Soc.,74 (4) 846-48 (1991).
 - 30.- Shi-Chang Zhang and W.R. Cannon, J.Am.Ceram,Soc.,67, 691 (1984).
 - 31.- M. Vlasova . Journal of Materials Science 30 (1995) 5263-5271.
 - 32.-Magnus ekelund and Bertil Forslund, J.Am.Ceram,Soc.,75 (3) 532-39.1992.
 - 33.- Allen m: alper. "Phase diagrams in advanced ceramics". Academic Press. USA 1995.
 - 34.- S.A. Siddiqi and A. Hendry. Journal of Materials Science 20 (1985) 3230 – 3238.
-

-
- 35.- I.A. Rahman and J. Ismail, *J. Mater. Chem.*, 1997, 7 (8), 1505-1509.
- 36.- Jose James and M. Subba Rao. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 65 (8) 1177-80 (1986).
- 37.- Simon J. P. Durham and Kartik Shanker. *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1) 31-37 (1991).
- 38.- *Journal of materials science letters* 15(1996) 403-405.
- 39.- Ralph K. Iler. "The Chemistry of silica", Wiley-Interscience Publications. 1979.
- 40.- S. Motojima and S. Gakei, *J. Of Mat. Science*, 30 (1995) 3888-3892.
- 41.- Clit R. Bickmore and Richard M. Laine. *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (11) 2865-77 (1996).
- 42.- P.D. Ramesh and K.J. Rao. *J. Mater. Res.* Vol.9, No. 9, Sep. 1994.
- 43.- K.S. Mazdiyasi and Charles M. Cooke. *J. Am. Ceram. Soc.* 56 (12) 628-633 (1973).
- 44.- T. K. Trout and J.M. Bellama. *J. Mater. Res.* Vol.4, No. 2, Mar/Apr 1989.
- 45.- Wada, S. A, J. Wong and S. Prochazka, *J. Non-Cryst. Solids* 43, 7 (1981).
- 46.- BARRIO P.R.A., FORMACION DE IMÁGENES EN EL MICROSCOPIO ELECTRONICO, UNAM. México, 1982.
- 47.- J.P. Eberhart. STRUCTURAL AND CHEMICAL ANALYSIS OF MATERIALS. John Wiley and Sons, England. 1991.
- 48.- C. Richard Brundle. "Enciclopedia of materials caracterizacion" BUTTERWORTH-HEINEMANN, USA 1992.
- 49.- Hobart H. Willard. "Instrumental methods of analysis", Wadsworth/publish company. 1988.
- 50.- Murcillo J., Madroño R. "APLICACIONES PRACTICAS DE LA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA". Ed. Labor S.A. España, 1962.
-

51.- Brand J.C. "APPLICATIONS OF SPECTROSCOPY". Oldburne Chemistry. London, 1965.

52.- Bermúdez- Polonio, . "Métodos de difracción de R-X. Principios y aplicaciones". Piramide, Madris 1981.

53.- Rodríguez Gallego, M. La difracción de R-X. Alhambra . Madrid 1982.

54.- Jack E. Bowie. "Data Visualization in molecular Science" Addison-Wesley Publishing Company. USA 1995.