

00368

2

1 ei

RECEIVED
4.27.1986



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**SILICE DE ALTA PUREZA
A PARTIR DE CASCARAS DE ARROZ**

T E S I S

Que para obtener el grado de
Maestro en Física de Materiales
p r e s e n t a

MARIA CRISTINA GARZA LOZANO

México, D. F.

1986

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE

I.- Introducción

II.- Antecedentes .

- a) Silice. Generalidades
- b) Silice. Purificación
- c) Silice como fuente de silicio para celdas solares
- d) Silice. Absorción, movimiento y fijación en plantas
- e) Silice en cáscaras de arroz

III.- Resultados

- a) Preliminares
- b) Diseño experimental
- c) Modelo de extracción de impurezas y costo energético del proceso.

IV.- Conclusiones

C A P I T U L O 1

INTRODUCCION

El objetivo principal de esta tesis es la obtención de sílice de alta pureza para ser ocupado, posteriormente a su reducción, como silicio de alta pureza en la elaboración de celdas solares. El trabajo consiste en obtener la sílice de una fuente que no sea arena sílica.

El silicio se encuentra naturalmente como sílice y silicatos constituyendo un poco más del 25% de la corteza terrestre, por esta razón y debido a sus características físicas y químicas es ampliamente usado en la industria de los semiconductores y específicamente en la construcción de celdas solares.

El silicio grado semiconductor es caro debido a que su purificación a partir de silicio metalúrgico consiste de un proceso muy largo. En la manufactura de celdas solares el silicio debe tener una concentración no mayor a 1 ppm de impurezas metálicas, ya que la eficiencia de la celda depende directamente de la pureza del silicio; ahora que algunos autores como Wakefield et al [51, 52] han establecido que el silicio que

contiene no más de 120 ppm de diversas impurezas, puede formar parte de celdas solares con al menos 11.5% de eficiencia.

El capítulo 2 presenta un panorama general de la sílice, propiedades físicas y químicas, purificación y específicamente se aborda el tema de su presencia en cáscara de arroz.

En el capítulo 3 se detalla el proceso seguido para obtener la sílice de alta pureza, mencionando paso a paso el lavado y calcinado, así como el equipo empleado.

En el capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos, un modelo teórico de la purificación de cáscaras de arroz y el costo energético que representa la obtención de sílice a partir de las cáscaras purificadas por este proceso. Finalmente se establecen las conclusiones y se discute el proceso seguido.

CAPITULO 11

SILICE. GENERALIDADES

El término silice denota al dióxido de silicio SiO_2 designación que incluye varias formas cristalinas en las que se puede encontrar. Comercialmente es la fuente principal de silicio elemental y además es usado en gran escala como desecante, adsorbente, catalizador, etc; es utilizado también en forma especializada en cristales piezo-eléctricos, silice vítrea y vidrio resistente al calor o al impacto, además la silice es el material básico del vidrio, la cerámica y la industria refractaria. Desde el punto de vista químico una importante rama en la que se utiliza la silice es la producción de silicatos solubles, silicio y sus aleaciones, carburo de silicio y sus aleaciones.

ESTRUCTURA

El silicio al igual que los otros elementos del grupo IV en la tabla periódica forma un óxido del tipo XO_2 (X = metal) que muestra propiedades ácidas, no así el CO_2 que tiene carácter básico o el SnO_2 que es anfotérico (se comporta como ácido o como base). Igual que los dióxidos de Ge, Sn y Pb la silice es un sólido de alto punto de fusión basado en un silicio tetracoordinado.

La unidad básica estructural de muchas de las formas de la sílice y los silicatos minerales es un arreglo tetraedral de cuatro átomos de oxígeno rodeando a un átomo de silicio central en donde la unión Si-O posee carácter covalente. La geometría de estos materiales puede ser tratada de forma aproximada con una regla empírica que introduce la estabilidad de cristales iónicos y que fué formulada por Pauling [1]. Esta aproximación trata a la estructura de la sílice como un agregado de cationes Si^{4+} (radio iónico 41 pm) y aniones O^{2-} (radio iónico 140 pm) en donde la razón de radios catión - anión es 0.29 que es un buen valor representativo para la geometría propuesta en este caso.

La estequiometría del SiO_2 requiere que en promedio cada oxígeno pueda ser compartido por silicios en dos tetraedros, mientras que de acuerdo con la regla de la valencia electrostática un átomo de oxígeno no puede estar compartido en más de dos tetraedros. El compartir las esquinas en forma múltiple es el modo más común de unión de la coordinación poliedra. El compartimiento de los bordes es raramente encontrado y el compartimiento de las caras nunca ocurre debido al decaimiento en estabilidad que ocurriría de estar los silicios tan cercanos.

Estructuralmente la sílice representa un caso límite en el que se forma una red tridimensional donde se comparten todos los átomos de oxígeno de un tetraedro dado con sus vecinos. La posibilidad de enlazar tetraedros con algunas esquinas que permanezcan no unidas da un gran intervalo de posibilidades estructurales, algunas de las cuales se encuentran en los silicatos. En estructuras donde todas las esquinas del tetraedro

permanecen sin compartir, cada átomo de oxígeno no compartido contribuye a los grupos aniónicos con una carga negativa la cual es compensada por la presencia de otros cationes en la estructura de los silicatos. Existen diferentes caminos en los cuales el tetraedro de SiO_2 podría ser unido y de hecho es la base para formar una clasificación estructural de los silicatos y de la sílice misma [2]. Existen 5 estructuras básicas: (Fig.1).

a) Tetraedro SiO_4^{4-} llamados iones de silicatos, ortosilicatos ó tetraoxosilicatos(IV).

b) Poliedros $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ llamados aniones de disilicatos ó formalmente piroxilicatos en los que dos tetraedros comparten una misma esquina.

c) Estructuras compuestas de tetraedros compartiendo dos átomos de oxígeno dan aniones cíclicos tales como el $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ llamado ciclotrisilicato.

d) Estructura de doble cadena en las que en el tetraedro SiO_4 algunos átomos de silicio comparten dos oxígenos y otros tres oxígenos.

e) Estructuras en las que tres átomos de oxígeno de cada tetraedro de SiO_4 son compartidos.

Las estructuras en las que el tetraedro SiO_4 comparte los cuatro átomos de silicio es la forma principal de la sílice.

El tratamiento de la sílice y los silicatos en términos de la regla de Pauling sugiere un modelo iónico, enfatizando que la unión Si-O posee apreciable covalencia. Pauling estima la longitud de la unión en 163 pm y el valor observado es de 162 pm.

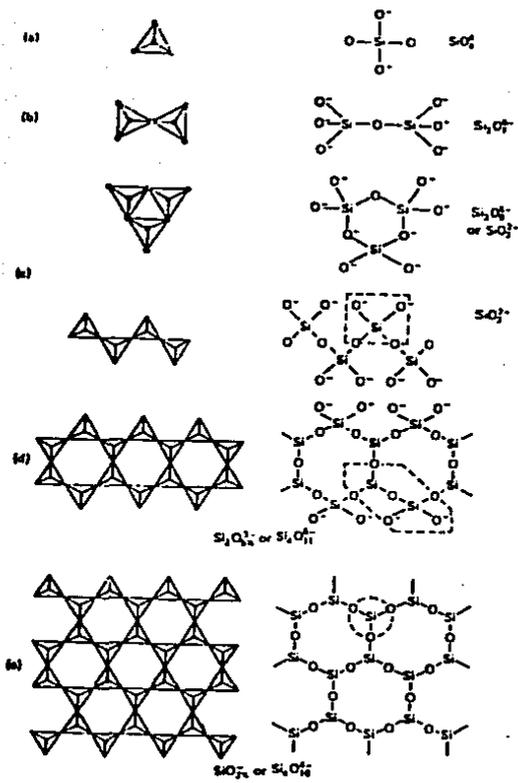


Figura 1.- Estructuras básicas de los silicatos [2].

PROPIEDADES

Solubilidad de la sílice

Se ha visto que la solubilidad de la sílice en agua se complica por la presencia de impurezas y las capas superficiales que afectan la obtención del equilibrio. Algunos valores reportados para la solubilidad del cuarzo a temperaturas ambiente son del orden de 6 a 11 ppm (como SiO_2); para sílice amorfa son de aproximadamente 70 ppm y para otros tipos de sílice son de 100 a 130 ppm. La solubilidad se incrementa con la temperatura con un mínimo de pH = 7 y se incrementa marcadamente arriba de este pH [13].

Los resultados obtenidos a altas temperaturas indican que la solubilidad de las diferentes formas de sílice se encuentran en el siguiente orden: tridimita > cristobalita > cuarzo.

La sílice se disuelve en agua a altas temperaturas y presiones; para sílice amorfa arriba de 200°C , la solubilidad en agua líquida es: $C = 0.382 (13.6 + T) \times 10^{-3}$ donde C es la concentración de sílice disuelto en por ciento en peso y T es la temperatura en grados centígrados. La solubilidad del cuarzo bajo presión en agua, pasa a través de un máximo a 330°C donde la solución contiene 0.07% de sílice [5].

Reacciones químicas más comunes.

A temperaturas ordinarias la sílice es químicamente resistente a los reactivos más comunes, sin embargo existen una gran variedad de transformaciones químicas bajo condiciones

apreciables, particularmente a altas temperaturas o cuando los productos volátiles se escapan de la reacción. La reactividad es altamente dependiente de la forma, el pre-tratamiento y el estado de subdivisión de la muestra investigada.

Las soluciones de ácidos no atacan a la sílice excepto el HF con el cual forma aniones de fluorosilicatos SiF_6^{2-} . La disolución de las diferentes formas de sílice por HF acuoso decrece con el incremento en la densidad de la sílice, esto es:

Sílice vítrea ($\rho = 2.20 \text{ g/cm}^3$) < tridimita ($\rho = 2.22 \text{ g/cm}^3$)
 Cristobalita ($\rho = 2.33 \text{ g/cm}^3$) < cuarzo ($\rho = 2.65 \text{ g/cm}^3$)

La coesita ($\rho = 3.01 \text{ g/cm}^3$) es prácticamente insoluble en HF acuoso. La Stishovita ($\rho = 4.35 \text{ g/cm}^3$) es aun menos soluble quizá por la presencia de un tetraedro en forma de concha. El cuarzo bajo es atacado sobre el plano perpendicular al eje óptico a una velocidad cien veces más grande que sobre las caras prismáticas, por la reflexión de las distintas estructuras sobre los diferentes planos del cristal [3]. El ácido fosfórico ataca la sílice vítrea a elevadas temperaturas formando un silicofosfato cristalino además de que la solubilidad de la sílice es más alta con soluciones diluidas de este ácido [4].

Reducción de sílice a silicio



La sílice es reducida a silicio entre 1300° y 1400°C por hidrógeno, carbón y algunos elementos metálicos formando silicio gaseoso, etc

La formación de silicio por reducción de sílice con carbón es importante en la preparación del elemento y sus aleaciones y en la preparación de carburo de silicio en un horno eléctrico. La reducción con litio y sodio ocurre entre 200 - 250° C con la formación del óxido del metal y silicato. De 800 - 900° C la sílice se reduce con calcio, magnesio y aluminio. Otros metales reportados para reducir la sílice a silicio son niobio, uranio, lantano, cerio, neodimio, manganeso y hierro [6].

De los halógenos, únicamente el flúor ataca la sílice formando SiF_4 y O_2 . Existen algunos compuestos que se forman con el silicio, en general volátiles, que pueden ser los siguientes:

| Compuesto halogenado | Productos | Referencia |
|---|--|------------|
| HF | SiF_4 | [15] |
| FNO | $\text{SiF}_4, \text{N}_2\text{O}_3$ | [13] |
| SeOF_2 | $\text{SiF}_4, \text{SeO}_2$ | [16] |
| BrF_3 | $\text{SiF}_4, \text{O}_2, \text{Br}_2$ | [7] |
| BF_3 | $\text{SiF}_4, (\text{SiOF}_2)_n,$ $(\text{BOF})_3$ | [8] |
| | $\text{B}_2\text{OF}_4, \text{F}_2\text{BOSiF}_3$ | [8] |
| CF_3CF_3 | $\text{SiF}_4, \text{CO}, \text{CO}_2$ | [9] |
| $\text{BCl}_3, \text{B}_2\text{Cl}_2, \text{PCl}_3$ | SiCl_4 | |

La formación de SiCl_4 por clorinación directa de mezclas de sílice y carbón es de las más importantes reacciones de tipo técnico.

El carácter ácido de la sílice se demuestra por sus reacciones con un gran número de óxidos básicos para formar silicatos. Las reacciones de la sílice a elevadas temperaturas

con Alkali y carbonatos alcalinos resultan en el desplazamiento de ácidos volátiles tales como CO_2 y la formación de silicatos. Reacciones similares ocurren con un gran número de nitratos y sulfatos si la sílice se trata a altas temperaturas con sulfuros de tiosilicatos ó disulfuros como SiS_2 .

Las reacciones de la sílice con compuestos orgánicos y organometálicos dan como resultado compuestos que contienen uniones Si-C y Si-D-C. El tratamiento de la sílice con Alkali ó Grignard seguido por una hidrólisis, da organociclosiloxanos con altos rendimientos [10]. Si la sílice se trata con metanol ó metóxido de sodio por un periodo de días ó semanas, se obtienen pequeñas cantidades de compuestos de silicio de bajo peso molecular [11]. Otros estudios indican que la sílice en polvo produce sitios activos que reaccionan con alcoholes para formar ésteres. Con olefinas se obtienen especies oligomerizadas unidas en la superficie a través de uniones Si-O que no pueden ser hidrolizadas [12].

Un aspecto muy importante de la química de la sílice es la concerniente al sistema sílice-agua. La interacción de las diferentes formas de sílice con agua tiene importancia geológica ya que se aplica en la ingeniería que maneja la fuerza producida por el vapor, donde puede ocurrir que la sílice se volatilice y se deposite en las navajas de las turbinas, en la producción de cristales sintéticos de cuarzo por procesos hidrotérmicos y en la preparación de silicatos comercialmente importantes, sílice coloidal y sílice gel.

FORMAS DE LA SILICE.

Silice cristalina

La silice existe en una gran variedad de formas polimórficas cristalinas, [17,18] en diferentes modificaciones amorfas y como líquido. La literatura existente sobre este tema es muy controversial, pero de acuerdo al punto de vista convencional acerca del polimorfismo de la silice, existen sólo tres formas estables a la presión atmosférica que son: cuarzo, estable abajo de 870°C , tridimita cuya forma estable es de 870° a 1470°C y cristobalita en la que su forma más estable se encuentra entre 1470° y el punto de fusión que es de 1723°C . En todas estas formas las estructuras se basan en tetraedros de SiO_4 unidos en tal forma que cada átomo de oxígeno es compartido entre dos átomos de silicio; sin embargo, las estructuras son diferentes en detalle. En los límites de temperaturas estas formas se interconvierten y de hecho la transformación involucra un cambio en la coordinación secundaria (segundos vecinos), requiriendo la ruptura y reacomodo de las uniones Si-O. El proceso de transformación es conocido como transformación polimórfica reconstructiva [20], y es lenta, como lo muestra el hecho de que polimorfos de alta temperatura pueden persistir fuera de su rango de estabilidad. Estas transformaciones son inducidas o pueden requerir la presencia de impurezas o minerales tales como los óxidos de metales alcalinos; de hecho se ha sugerido que la tridimita no puede ser formada en ausencia de impurezas y algunos textos modernos aseguran que el SiO_2 puro se

encuentra sólo en dos formas, cuarzo y cristobalita [21].

Adicionalmente a las transformaciones de las principales formas de la sílice, ésta presenta una o más transformaciones de tipo martensítico que involucran algunos rearrreglos como rotaciones pequeñas del tetraedro sin rompimiento de enlaces; en general éstos son fáciles y reversibles, por ejemplo la transformación de cuarzo alfa, que es la forma estable a temperatura ambiente, a cuarzo beta a 574°C ; este cambio es importante porque involucra un cambio de volumen considerable. La cristobalita tiene una transición similar a 270°C y las transformaciones de la tridimita son tan importantes que hay abundante literatura acerca de ellas [18, 22, 23].

Las transformaciones entre los principales tipos cristalinos de la sílice pueden ser representadas simplificadaamente de la siguiente forma [20]:



Las direcciones verticales representan las transformaciones polimórficas mientras que las horizontales representan las transformaciones reconstructivas.

ALGUNAS PROPIEDADES TERMODINÁMICAS [25]

| | Cuarzo bajo | Cristobalita baja | Cristobalita alta | Silice líquida |
|---------------------------|----------------|----------------------|----------------------|-------------------|
| ΔH_f° KJ/mol | -910.9 | -908.3 | -905.5 | -902.7 |
| S° J/molK | 41.5 | 43.4 | 50.5 | 47.93 |
| C_p° J/molK | 44.59 | 44.95 | 26.58 | 44.18 |

Calor de transformación de varias formas de silice

| Transformación | Temperatura, K | ΔH_f° KJ/mol |
|-------------------------------------|----------------|---------------------------|
| Cuarzo bajo-cuarzo alto | 847 | 0.73 |
| Cuarzo alto-cristobalita alta | 1079 | 2.01 |
| cristobalita baja-cristobalita alta | 5.3 | 1.34 |
| Cuarzo alto-líquido | 1696 | 7.7 |
| Cristobalita alta-líquido | 1996 | 9.6 |

Una representación de las relaciones de estabilidad de la silice se muestra en la figura 2. Este diagrama muestra la relación de la presión de vapor con la temperatura y significa que a medida que aumenta la temperatura, aumenta la presión de vapor, por lo tanto la forma cristalina más estable es la que tiene menor presión de vapor.

Adicionalmente a las tres principales formas polimórficas de la silice, aparecen tres fases de alta presión que son la keatita, coesita y stishovita. La figura 3 muestra la relación

de coesita, cuarzo, tridimita y cristobalita.

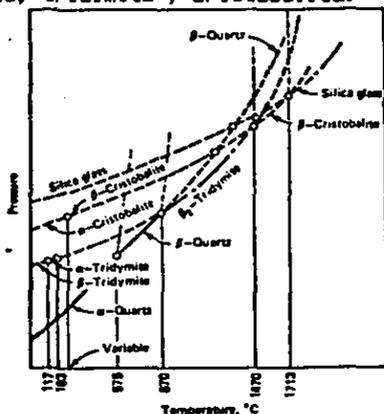


Figura 2.- Relaciones de estabilidad de la silice [14].

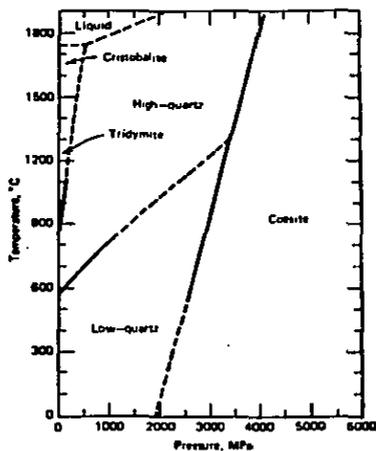


Figura 3.- Relación de las principales formas polimórficas de la silice y la coesita (fase de alta presión) [20].

Cuarzo

El arreglo atómico en el cuarzo alto (β) consiste de tetraedros unidos formando hélices, las cuales pueden ser hélices derechas o izquierdas [26]. La celda unitaria hexagonal contiene tres unidades SiO_2 con los siguientes parámetros:

$a_0 = 0.501 \text{ nm}$ $c_0 = 0.547 \text{ nm}$ a 600°C [34].

Grupo espacial $P6_2$. Distancia Si-O = 0.162 nm Densidad a 600°C = 2.53 g/cm^3 [34].

La estructura del cuarzo bajo (α) es similar al anterior pero un poco más irregular. Figura 4.

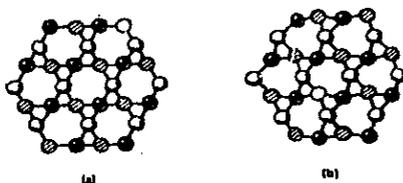


Figura 4.- a) Cuarzo de alta temperatura (β)

b) Cuarzo de baja temperatura (α)

La celda unitaria tiene las siguientes dimensiones $a_0 = 0.4913$ $c_0 = 0.5405$ con tres formas unitarias en la celda unitaria hexagonal. Grupo espacial: $P3_2$ y dos diferentes distancias Si-O: 0.1597 nm y 0.1617 nm en el tetraedro. Densidad a $0^\circ\text{C} = 2.265 \text{ g/cm}^3$ [34].

La forma más común de la silice es el cuarzo bajo, el que por sus virtudes de piezoelectricidad es considerado de muy alta importancia comercial.

Tridimita

La tridimita es una forma de la sílice estable de 870-1470°C a presión atmosférica. La estructura de la tridimita es más abierta que la del cuarzo, similar a la cristobalita y es una forma que puede mantenerse metaestable abajo de 870°C. Las dos inversiones alta-baja observadas en la tridimita ocurren a 1179°C y 163°C designándose éstas como α , β , β_1 con respecto al aumento de la temperatura. Comúnmente se conocen como tridimita baja, tridimita media y tridimita alta. Trabajos posteriores han revelado que esta situación es mucho más compleja [18] ya que se ha visto que algunas variedades de tridimita incluyen una tridimita monoclónica M que se transforma a la fase estable por medio de una transición de tipo reconstructivo y un poco de tridimita altamente desordenada [23]. Con respecto a la tridimita estable, se han identificado seis tipos diferentes, denotándose S1 a S6 y cuyas temperaturas de aparición son 64, 117, 163, 210 y 475°C respectivamente. Con respecto a la tridimita monoclónica se presenta la misma situación, sólo que las modificaciones son tres a 117° y 163°C [18].

La forma de más alta temperatura, probablemente S4, tiene una celda unitaria hexagonal que contiene cuatro unidades SiO_2 con los parámetros de red siguientes:

$a_0 = 0.503 \text{ nm}$ y $c_0 = 0.822 \text{ nm}$ a 200°C. Pertenece al grupo espacial $P6_3/mmc$. La distancia Si-O es 0.152 nm y tiene una densidad a 200°C de 2.22 g/cm^3 [23].

La existencia de la tridimita como una fase distinta de la sílice cristalina, ha sido muy cuestionada [27, 28] y se

considera que a la presión atmosférica sólo existe cuarzo y cristobalita altamente ordenada, entonces la formación de tridimita y su estabilidad parece ser debida a la presencia de iones extraños, por lo tanto se ha sugerido que las fases de la sílice están determinadas por la pureza del sistema.

Cristobalita

La cristobalita es una forma sólida de la sílice de alta temperatura; su estabilidad es de 1470 -1723°C, aunque es capaz de existir en forma metaestable obteniéndose abajo de 1470°C y es una fase de la sílice que se encuentra en forma natural en algunas rocas volcánicas.

La estructura de la cristobalita alta es cúbica con parámetro de red $a = 0.716 \text{ nm}$ a 290°C; el grupo espacial al que pertenece es $P2_3$. [23].

Keatita

Su estructura es tetraonal con doce unidades de SiO_2 en la celda unitaria; sus parámetros de red son $a = 0.745 \text{ nm}$ y $c_0 = 0.8604 \text{ nm}$; el grupo espacial al que pertenece es $P4_2$. La keatita tiene un coeficiente de expansión volumétrica negativo de 20 a 550°C y permanece inalterable si se le calienta a 1100°C, pero se transforma completamente a cristobalita en tres horas a 1620°C.

Coesita

La coesita es la segunda fase más densa de la sílice, (3.01 g/cm^3); su estructura es monocínica con parámetros de red

$a_0 = b_0 = 0.717$ nm. $c_0 = 1.238$ nm, $\alpha = 120^\circ$ y 16 unidades de SiO_2 por celda unitaria. Su grupo espacial es $C2/c$. Su densidad es variable con valores de 2.97 ± 7.01 g/cm³ [14]. La coesita ha sido encontrada en forma natural en cráteres meteoricos en Arizona.

Stishovita

Se ha visto que esta fase de la sílice se presenta simultaneamente con la coesita, o sea en cráteres meteoricos y por lo tanto a estos materiales puede considerárseles como indicadores de impactos meteoricos. La stishovita es la fase más densa conocida de la sílice (4.35 g/cm³). Su grupo espacial es $P4_2/mnm$. Su estructura consiste de un átomo de silicio octaédricamente coordinado por 6 oxigenos [30]. Cuatro distancias Si-O en el octaedro son de 0,176 nm y dos son 0.181 nm.

Sílice H

Esta es la fase más ligera de la sílice (1.97 g/cm³). Este tipo de sílice forma hilos microcristalinos y difiere radicalmente de las otras fases porque los tetraedros formados por el SiO_4 comparten aristas en lugar de esquinas. La estructura consiste de cadenas paralelas y es análoga a la estructura que se forma en compuestos tales como SiSe_2 y SiS_2 . La sílice H reacciona rápidamente con el vapor de agua, transformandose a sílice amorfa con tetraedros de sílice que

comparten esquinas en lugar de aristas.

Silices microcristalinas

Las silices microcristalinas existen naturalmente en, por ejemplo, tierras con diatomeas y se originan de sílice amorfa que se compacta y microcristaliza a través del tiempo. De hecho es un proceso de tipo geológico y su origen es biogénico.

Silice no cristalina

Existen varios tipos de sílice no cristalina tales como la sílice vítrea y una gran variedad de sílices amorfas. A continuación se ven las características más importantes de ellas:

a) Sílice vítrea

Es lo que comúnmente conocemos como vidrio y esencialmente se considera como un líquido sobreenfriado formado por la fusión y posterior enfriamiento de sílice cristalina. La estructura de la sílice cristalina es una desordenada red continua de tetraedros de SiO_4 unidos entre sí por las esquinas; básicamente difiere de la sílice cristalina por su gran distribución de los ángulos en las uniones Si-O-Si y una distribución al azar de un tetraedro con respecto a otro [20]. Su densidad es de 2.2 g/cm³.

La sílice vítrea de alta calidad tiene alta resistencia a productos químicos, bajo coeficiente de expansión térmica ($5.5 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), alta resistencia al choque térmico, alta resistividad eléctrica y alta transmisión óptica, especialmente en el ultravioleta.

La sílice vítrea es vidrio compuesto esencialmente de sílice

y ha sido sujeto de estudios considerables por dos razones: primero, por sus muchas y únicas propiedades y la segunda, por la simplicidad de sus constituyentes químicos, sin embargo, la sílice vítrea es actualmente un material muy complicado cuyas propiedades varían, entre otras cosas, con el método de manufactura, el material empleado y su historia térmica [20].

b) Sílice amorfa

Existe en una gran variedad de formas compuestas de pequeñas partículas, posiblemente agregados. Comúnmente se encuentran productos que incluyen la sílice coloidal, las geles de sílice, la precipitada y la sílice fumante ó sílice pirogénica [31, 32].

La palabra amorfa, denota una carencia de estructura cristalina y se detecta por difracción de rayos x. La sílice puede estar hidratada hasta más del 14% y por lo tanto las uniones existentes en sílice amorfa deben ser del tipo $-Si-O-Si$ que son los llamados siloxanos; $-Si-O-H$ silanoles, y en la superficie los silanos $-Si-H$ ó sílice orgánica $Si-O-R$ ó $-Si-C-R$.

c) Sílice microamorfa

En este tipo de sílices se encuentran incluidos los soles, geles, polvos y vidrios porosos todos los que están compuestos de unidades estructurales menores a 1μ de diámetro y áreas superficiales generalmente altas, del orden de $3 \text{ m}^2/\text{g}$.

La sílice microamorfa se divide en otros tipos de sílice como son: sílice de micropartículas, fibras y hojas microscópicas y sílice amorfa hidratada [33].

Las sílices de micropartículas son el grupo más importante comercialmente e incluyen sílices pirogénicas y sílices precipitadas de soluciones acuosas. Las sílices pirogénicas se forman a altas temperaturas por condensación de SiO_2 de fase vapor. La sílice formada en solución acuosa puede presentarse como soles, geles o partículas. Un gel tiene tres dimensiones o sea una estructura de tipo continuo mientras que un sol es una dispersión estable de partículas finas. Las fibras y hojas de sílice amorfa son preparadas básicamente a través de soles de sílice y la sílice amorfa hidratada se prepara por la polimerización de ácido silícico en agua. El contenido de agua de la sílice resultante puede ser tan alto como 14% lo que corresponde a 1 mol de agua por 2 moles de sílice y esta cantidad de agua es estable a 60°C además de que no se pierde por evaporación a temperatura ambiente.

Las propiedades de este tipo de sílice se dan en la tabla número 1.

| | Gules | Gules SiO ₂ seca | SiO ₂ pp de sol. | SiO ₂ piro- génica |
|------------------------------------|-----------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| SiO ₂ % | 10-50 | 96.5-99.6 | 80-90 | 99.7-99.9 |
| CaO% | ----- | ----- | 0.1-4 | ----- |
| Na ₂ O% | 0.1-0.8 | 0-1 | 0-1.5 | ----- |
| Perdida de peso % | | | | |
| a 105°C | 50-80 | ----- | 5-7 | 0.5-2.5 |
| a 1200°C | 50-90 | 2-17.5 | 10-14 | 0.5-2.5 |
| Area superficial m ² /g | | | | |
| | 50-700 | 200-700 | 45-700 | 15-400 |
| pH | 3-5, 8-11 | 2.3-7.4 | 4-9 | 3.5-8 |
| Densidad g./cm ³ | | | | |
| | 2.2-2.3 | 2.22 | 2.0-2.1 | 2.16 |
| Indice de refracción N | | | | |
| | 1.35-1.45 | 1.35-1.45 | 1.45 | 1.45 |

Tabla 1.- propiedades de diferentes formas de sílice amorfa.

SILICE. PURIFICACION

La demanda de semiconductores más eficientes, de detectores más sensibles, nuevos materiales para láseres, más eficientes fibras ópticas, etc. requieren el incremento en la producción de materiales de alta pureza. Muchos de estos materiales pueden ser purificados por métodos físicos y algunos otros deben ser sometidos a procesos químicos utilizando reacciones químicas como procesos de purificación. El propósito de una reacción de purificación es la de convertir un contaminante a otra forma de compuesto que pueda ser completamente separado del material a purificar sin introducir otras impurezas, ya que cualquier otra impureza introducida por este medio sería difícil de remover en pasos posteriores. Frecuentemente una reacción particular se escoge en base a la magnitud de su energía libre pero aun así suelen dejar una pequeña cantidad de impurezas sin reaccionar de tal forma que la eliminación no es totalmente eficiente. Si el material contiene algunas impurezas que pueden reaccionar con un componente común, las reacciones simultáneas se acoplan y pueden producir productos o concentraciones inesperadas.

Si se considera una expresión general para un sistema en el cual algunas de las reacciones pudieran ocurrir:

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \Delta \tilde{r}_i d\xi_i \dots \dots \dots (1)$$

donde $\Delta \tilde{r}_i$ es el potencial de reacción y $d\xi_i$ la diferencial de la extensión de la reacción. A temperatura y presión constantes

la ecuación (1) se transforma a:

$$dG = \sum_i \Delta \bar{\mu}_i d\xi_i \quad \dots\dots\dots (2)$$

El potencial de la reacción para cada reacción está dado por:

$$\Delta \bar{\mu}_i = \left(\partial G / \partial \xi_i \right)_{P, T, G} \quad \dots\dots\dots (3)$$

donde i es la reacción considerada y j todas las otras reacciones. Adicionalmente a la ecuación (1) se tiene que:

$$\partial \Delta \bar{\mu}_i / \partial \xi_j = \partial \Delta \bar{\mu}_j / \partial \xi_i \quad \dots\dots\dots (4)$$

donde i y j representan cualquier par en el conjunto de reacciones acopladas. La ecuación (4) explícitamente muestra la dependencia de la extensión de una reacción sobre otra.

El efecto puede ser significativo cuando las reacciones involucran una o más especies en común. A temperatura y presión constantes la condición más general para la espontaneidad en un sistema de reacciones acopladas puede ser obtenida de la ecuación (2) como:

$$\Delta \bar{\mu}_i d\xi_i + \Delta \bar{\mu}_j d\xi_j + \dots < 0$$

En el equilibrio todos los potenciales de reacción deben ser cero que es la condición necesaria para tratar cada reacción separadamente y calcular las concentraciones de equilibrio a partir de los valores de ΔG para cada reacción individual. Sin embargo puede ocurrir un equilibrio parcial si alguno de los potenciales de reacción se vuelve cero. El sistema puede ser entonces cambiado de su "reposo" perturbando uno de los potenciales de reacción, lo que se lograría con sólo cambiar la concentración de alguno de los componentes. El resultado de esta perturbación sería que el potencial químico cambiaría y el potencial de reacción cambiaría sus reacciones. Esto hecho

tolerancia la condición de equilibrio parcial de (4) y las reacciones cambiarían a un nuevo "reposo" o a completar el equilibrio. En este caso el resultado sería una purificación más pobre que la supuesta en el equilibrio termodinámico completo.

Otra consecuencia de reacciones acopladas es la formación de productos inesperados. Si el potencial de reacción de una de las reacciones tiene un gran valor negativo, la energía libre de Gibbs del sistema puede tener valor de cero aun cuando una de las reacciones que lo componen tenga un potencial de reacción positivo, lo que algunas veces hace que se dificulte el control de la estequiometría de la reacción.

La purificación química involucra sustancias presentes en concentraciones traza tal que sus potenciales químicos son pequeños lo cual fuerza al uso de reacciones con grandes potenciales negativos de reacción. Es raro que sólo haya una impureza presente, por lo que la mayoría de las reacciones remueven una clase entera de impurezas reduciendo el número de pasos requeridos en el proceso. Si las energías de Gibbs para todas las especies presentes son conocidas, es posible calcular la concentración final de las impurezas. Cuando hay datos insuficientes la única alternativa es utilizar el proceso experimental [19].

El área de purificación de materiales ha crecido a medida que se han desarrollado los métodos de análisis químicos de trazas y de las sofisticadas técnicas empleadas en la preparación de dichos materiales de alta pureza.

Las partes más esenciales de un proceso de ultra-pureza son

cuatro: preparación, manejo, análisis y envasado del material en condiciones de máxima pureza.

Las impurezas de una sílice comercial (sílice metalúrgica) se encuentran como compuestos muy complejos yaciendo generalmente en las fronteras intercristalinas del material. El camino más sencillo para remover la mayor cantidad de impurezas es pulverizar el material hasta que tenga un tamaño de partícula de 50 a 70 μm ; después lavar sucesivamente con varios ácidos ó con una combinación de ellos. Los ácidos empleados pueden ser HCl, HF, H_2SO_4 y HNO_3 .

Tucker [33] en 1927 obtuvo silicio con 99.94% de pureza realizando baños sucesivos de polvos muy finos de silicio con agua regia, HF, H_2SO_4 , y finalmente HCl. Estos ácidos disuelven impurezas tales como silicatos de fierro y aluminio, ademas de otros compuestos de fierro, calcio, magnesio, etc.

Gampel [35] obtuvo silicio de 99.99% de pureza por medio de métodos de bañado.

Hunt et al [36] obtuvieron silicio con menos de 400 ppm por medio de bañados de ácidos pero a temperaturas elevadas y tiempos de 12 horas.

Un análisis químico de silicio metalúrgico con al menos 99 % de pureza purificado por el método de bañado con ácidos es el siguiente:

| | | | |
|----|----------|----|----------|
| Mn | 270 ppm | Al | 2100 ppm |
| Cr | 30 ppm | Ca | 1800 ppm |
| Cu | 30 ppm | Mg | 60 ppm |
| Ni | 50 ppm | Ti | 180 ppm |
| Fe | 4100 ppm | B | 15 ppm |

P

30 ppm

Como se ve elementos como el boro, cobre y fósforo no son removidos efectivamente de esta manera. La técnica industrial para obtener silicio de al menos 99.99% de pureza es arrastrar las impurezas con gases. Los gases que se emplean son cloro, oxígeno, tetracloruro de silicio, hidrógeno húmedo, CO_2 o combinaciones de ellos; Con cloro y sus derivados, se forman cloruros con las impurezas las que por su bajo punto de fusión y ebullición se volatilizan. Se ha observado [37] que grandes porcentajes de C, Ca, Mg, Al, B, P y Ti son removidos por este método.

En general es preferible utilizar materiales más puros que el silicio metalúrgico, (en la obtención de silicio grado celda solar ó grado semiconductor) para evitarse tantos pasos de purificación que sólo aumentan el costo del proceso, sin embargo el material más utilizado para la obtención de silicio de alta pureza es la arena sílica que contiene grandes cantidades de impurezas, particularmente boro y fósforo que no se remueven después del proceso descrito anteriormente. La solución a este problema ha sido utilizar otros materiales que no contengan a estos elementos naturalmente. Se ha seleccionado para este propósito sílice (arena sílica natural) de depósitos en Arkansas (USA) y Canadá como materiales adecuados, ya que su contenido en B es menor a 3 ppm, P es menor a 10 ppm, Al menor que 40 ppm y Fe menor que 20 ppm y así de manera natural se pueden obtener sílices o silicios de pureza muy alta [36].

SILICE COMO FUENTE DE SILICIO PARA CELDAS SOLARES

Generalidades

El silicio grado semiconductor es altamente usado en la manufactura de celdas solares de alta eficiencia. En general los métodos de obtención de silicio grado celda solar o grado semiconductor son muy complejos y principalmente caros, por lo que el costo de las celdas es muy alto. En general los niveles de pureza del silicio requerido para la manufactura de celdas solares de alta eficiencia son considerablemente más bajos que los niveles de pureza del silicio grado semiconductor.

El silicio se obtiene por medio de varios métodos que parten de diferentes compuestos de silicio; entre ellos, la sílice; de hecho el cobre se ha usado para obtener silicio por la reacción con sílice y formar predominantemente una aleación Cu-Si, posteriormente este compuesto se calienta con azufre para formar CuS_2 y sílice amorfa [55]. El método comercial más común para producir silicio es reducir la sílice con carbón, generalmente en un horno de arco eléctrico [34, 40-43]; hay otros métodos que reducen SiO_2 con carburo de silicio ó también reducen silicatos con carbón ó aluminio; sin embargo, actualmente se produce silicio de alta pureza a partir de tetracloruro de silicio y triclorosilano.

Las impurezas en el silicio afectan directamente en el rendimiento y la eficiencia de las celdas solares; su efecto se manifiesta de muy diversas formas ya que durante el crecimiento del cristal de silicio pueden inducirse defectos, inclusiones y precipitados que acaban con la estructura esencial del cristal

[34].

Las impurezas que se presentan normalmente en un cristal de silicio pueden incluirse en tres grandes grupos:

a) Impurezas electroactivas (de diferentes grupos de la tabla periódica y con niveles de concentración bajos).-

En este tipo de impurezas se incluye el oxígeno, carbón, boro, fósforo y aluminio; la influencia de boro, fósforo y aluminio en celdas solares ha sido investigada directamente;

Redfield [45] puso en evidencia que el exceso de oxígeno afecta a los materiales policristalinos arriba de 600°C. En el caso del carbón, esta es una impureza predominante en silicio metalúrgico, el cual no puede removerse con los procesos anteriormente descritos y cuya concentración depende de las condiciones de operación en el horno de reducción; las concentraciones de carbón en silicio pueden ser tan altas como 300 ppm y ser reducidas a 5 ppm.

b) Metales de transición

Con respecto a este tipo de impurezas, investigadores de Monsanto [48], Westinghouse y Dow Corning [49] han concluido que las impurezas que afectan más fuertemente a la celda es el Ti y el V.

c) Metales alcalinos y metales alcalinotérreos.

Existe una información muy limitada sobre estos elementos, excepto para magnesio y sólo en concentraciones determinadas.

Aspectos económicos

La cantidad de impurezas de los distintos tipos de silicio disminuye de un 1% aproximadamente en rocas de cuarzita a aproximadamente 0.03% en cristal de roca, por medio de tratamientos mecánico-químicos. Los precios de los cuarzos producidos son de 0.02 dolares por kilo para la silice de arena hasta 10 dolares por kilo para la silice de cristal de roca. Los precios varían dependiendo sobre todo del tipo de tratamiento y del número de pasos durante su refinación. Como se ve, la silice obtenida de arena requiere de procesos más caros y por lo tanto los depósitos de cuarzo naturales representan una fuente adecuada de silice con cierta pureza.

El proceso industrial más utilizado en la obtención de silicio parte de arena silica que se reduce en hornos eléctricos mezclado con carbón para obtener silicio metalúrgico (método carbotérmico) este material se produce comercialmente a una velocidad estimada de 600 000 toneladas por año globalmente a un precio de 1.20 dolares por kilo. El silicio metalúrgico obtenido por este medio tiene una pureza de 95 - 99%. Un análisis típico de esto, está dado en la tabla 2. Se observa que la alta concentración de impurezas impiden el uso directo de este silicio para aplicaciones fotovoltaicas ya que la concentración tolerable de impurezas establecida por Wakefield et al [51 - 52] para ser utilizado en celdas solares esta dada en la tabla 3.

| IMPUREZA | CONCENTRACION (ppm) |
|----------|------------------------|
| Al | 1000-4000 |
| B | 40-60 |
| Cr | 40-220 |
| P | 20-45 |
| Fe | 1500-6000 |
| Cu | 15-40 |
| Mn | 10-80 |
| Ni | 10-95 |
| Ti | 120-275 |
| V | 50-250 |
| C | 1000-3000 |
| Ca | 250-620 |
| Zr | 15-25 |

Tabla 2.- Análisis químico de silicio metalúrgico obtenido por el método carbotérmico.

| Impurity | atoms/cm ³ | ppm |
|----------|-----------------------|---------|
| Cu | 1×10^{16} | 2000 |
| Fe | $9.3 (10^{15})$ | 184 |
| W | $8.8 (10^{15})$ | 176 |
| Zr | $< 5.0 (10^{15})$ | < 100 |
| Co | $4.6 (10^{15})$ | 92 |
| Mn | $3.8 (10^{15})$ | 76 |
| Cr | $3.6 (10^{15})$ | 72 |
| Ta | $1.3 (10^{15})$ | 26 |
| Mo | $9.6 (10^{14})$ | 19 |
| P | $5.7 (10^{14})$ | 11.4 |
| Nb | $< 1.4 (10^{15})$ | < 2.8 |
| Ti | $1.3 (10^{15})$ | 2.6 |
| V | $1.1 (10^{15})$ | 2.2 |
| Al | $3.3 (10^{15})$ | 6.7 |

Tabla 3.- Concentración de impurezas toleradas en silicio para aplicaciones foto-ópticas [51 - 52]

El silicio grado semiconductor tiene un costo aproximado de 75 dólares por kilo obtenido desde arena silica y tiene menos de 1 ppm de impurezas metálicas. Wakefield et al [51-52] han establecido que el silicio que se ocupa en la fabricación de celdas solares contiene alrededor de 120 ppm de impurezas, de las cuales el límite superior para Al es de 25 ppm, para B y P es de 0.01 ppm y el resto de los metales contaminantes no deben exceder 5 ppm, por lo tanto un silicio con pureza de 9.999 a 9.9999 es suficiente, ya que la eficiencia de la celda crece poco comparado con los costos de refinación. Figura 5.

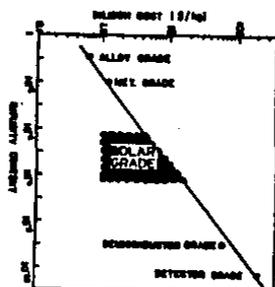


Figura 5.- Relación entre la pureza y el costo del silicio [52]

Es notorio que reduciendo los requerimientos de pureza de aproximadamente 1 ppm a 10-50 ppm (silicio grado semiconductor a silicio grado celda solar) el costo del silicio puede ser reducido de 70 dólares por kilo a valores más bajos. Wakefield et al han situado el precio del silicio grado celda solar en el área sombreada de la figura anterior.

En los Estados Unidos en el departamento de energía en

colaboración con Jet Propulsion Laboratory y el National Science Foundation se han propuesto desarrollar la tecnología para la producción de silicio que serviría para construir celdas solares a bajo costo en una planta que operaría en 1986. Asimismo se financian algunas organizaciones para que investiguen en el área; entre las empresas en el proyecto están Union Carbide, Dow Corning, Hemlock Semiconductor Corp., BRI International Corp., Aerochem. Research Lab. Inc. y Crystal Systems Inc. En Alemania Federal Siemens and Wacker; en Italia Smil; en Japón, bajo el proyecto Sunshine, Osaka Titanium, Koateu Electronics y Shim Etsu Silicon se encuentran trabajando activamente en este proyecto.

Para la producción de silicio Graham et al [53, 54] han identificado cerca de 200 reacciones posibles, de las cuales 148 son termodinámicamente factibles y sólo 17 son consideradas económicamente adecuadas. En el Solar Energy Research Institute se ha mostrado la factibilidad de reducir electrolíticamente el SiO_2 disuelto en cryolita con un ánodo de grafito y cátodo de cobre, obteniéndose una aleación cobre-silicio. Este silicio puede ser purificado mediante una segunda electrólisis a menor temperatura (700°C) en la que se obtiene silicio de calidad celda solar en un cátodo de grafito [55-58]. Este proceso es similar al proceso de obtención del aluminio el cual tiene costos bastante menores, y el gasto energético es menor que el método convencional por lo que pudieran esperarse reducciones en el costo total. Por otra parte, los procesos electrolíticos permitirían obtener capas delgadas, que se requieren en las fotoceldas, adelantando etapas en la fabricación de las mismas.

Silice, absorción movimiento y fijación en plantas

Todo parecería indicar que la sílice no es necesaria para el crecimiento y la salud de las plantas y en realidad tiene efectos secundarios, por ejemplo, algunas plantas emplean sílice para construir partes del esqueleto de ellas y otras tienen sílice que aparentemente no cumple una función básica ó específica. En cuanto al valor nutricional de la sílice es confuso por el hecho de que en algunas plantas la presencia de sílice aumenta la resistencia a las enfermedades por hongos, haciendo que la planta crezca saludable. Se ha probado que además, en algunas tierras, la adición de silicatos solubles aumenta el crecimiento de las plantas incrementando la cantidad de fosfatos para que la planta los utilice; de hecho se cree que la sílice tiene una importante función biológica como estimulante del crecimiento jugando un papel importante en el mantenimiento del equilibrio fisiológico.

La importancia del silicio en la planta del arroz ha sido altamente estudiada por investigadores de Japón, enfatizando que la sílice es necesaria en ella para que pueda abrir, para que tenga un crecimiento normal y especialmente forme la cubierta de la planta. Existe la posibilidad de que el silicio pudiera tomarse como un sustituto del boro ya que plantas sembradas en tierras ricas en silicio y plantas sembradas en tierras ricas en boro, son muy diferentes, siendo las primeras más sanas que las segundas.

Se han propuesto varias funciones que la sílice podría cumplir en las plantas, por ejemplo, si a una planta de arroz se

le agrega sílice coloidal a sus soluciones nutritivas. La planta tolera el potasio; se cree entonces que la sílice actúa como ión adsorbente. El polen de algunas plantas contiene 0.8% de silicio (cerca del 2% de sílice) aparentemente concentrado en las estructuras externas. En otros casos, la fijación de sílice en la planta se restringe a regiones características. Finalmente en algunas plantas la sílice entra directamente en el metabolismo de los nutrientes de tal forma que se deposita en forma y lugares precisos.

Naturaleza de la sílice depositada en plantas.

Generalmente ha sido observado que la sílice en plantas es amorfa, sin embargo se han reportado casos de sílice cristalina y otros que aseguran haberla encontrado como cuarzo.

En vista de la solubilidad de la sílice en agua y los relativamente grandes volúmenes de ella que circulan por las plantas al transpirar, es de esperarse que éstas no estén altamente silificadas pues se cree que la secreción de sílice en las plantas podría considerarse meramente como una separación del material no asimilable, y depositarse preferentemente en los tejidos periféricos y a lo largo de los vasos vasculares.

Se ha estimado que con 400 ppm de sílice en la solución nutritiva, las plantas la acumulan primariamente en las raíces, y como la sílice sólo es soluble en 100 ppm es evidente que mucha de esta acumulación podría deberse a la filtración de sílice coloidal hacia las membranas de la raíz; sin embargo, la sílice soluble se mueve con los vapores de transpiración (59).

SILICE EN CÁSCARA DE ARROZ

Estudios en la India y Egipto muestran la factibilidad de obtener SiO_2 con una alta pureza a partir de la calcinación de cáscara de arroz, la que contiene de modo natural menos boro y fósforo que las arenas silíceas convencionales, se mencionan éstos ya que son particularmente dañinos para el funcionamiento de las celdas solares.

La cáscara de arroz es el recubrimiento natural de los granos de arroz, que se desarrolla al mismo tiempo que ellos; estas cáscaras son removidas durante la refinación del arroz.

El silicio en la cáscara de arroz y también en todas las plantas, está como silice amorfa hidratada, éste es tomado por la planta y transportado a través de ella como ácido monosilícico moviéndose hacia la superficie donde se concentra por evaporación y se polimeriza para formar una membrana de silice en forma de celulosa [61].

Las cáscaras de arroz son de aproximadamente 4 a 5 mm de longitud, de 1 a 2 mm de ancho y 0.5 mm de espesor, contienen celulosa, lignina, materiales silíceos y el resto es SiO_2 .

De 1978 a 1979 la producción mundial de arroz fue estimada en 373 millones de toneladas y ya que las cáscaras representan la quinta parte del peso total, entonces la producción mundial de cáscaras de arroz fue de 75 millones de toneladas. Si el contenido de silice en las cáscaras es de aproximadamente el 15% en peso, entonces 11 millones de toneladas representan la silice total; en el supuesto caso de que se tuviera esa cantidad de

silice, el 20% podría ser ocupada para el consumo de corriente eléctrica por la industria de los semiconductores y el 80% restante podría ocuparse para compuestos orgánicos que pueden ser pirolizados a carbón [62]. El resultado de esta pirólisis es un material granular que consiste de 55% en peso de silice y 45% en peso de carbón, lo que corresponde a un promedio de 4:1 de C:Si. El pirolizado de las cáscaras ha sido usado para preparar carburos de silicio, cloruros de silicio y para obtener silice; sin embargo, no existe un proceso comercial para este tipo de comercialización.

Las cáscaras de arroz tienen la composición química siguiente: 37.7 % de C; 3.2 % H₂; 36.6 % O₂; 0.5 % N₂ y 20 % de ceniza (silice). El promedio del contenido de silicio en la ceniza es del 94 % aproximadamente, el 6 % restante son óxidos de potasio, sodio, calcio y magnesio [63].

La naturaleza de la silice contenida en las cenizas de cáscaras de arroz ha sido estudiada intensamente por Bartha y Huppertz [64]. Ellos han mostrado que la silice en las cenizas se encuentra en forma de cristobalita, que es la fase cristalina de la silice entre 600° C y 725° C temperatura a la cual ocurre la cristalización de ella. Otro tipo de estudios muestran que la silice en las plantas existe en dos formas Si-O y SiOH [64]. La cristobalita crece alrededor de la temperatura antes mencionada y la tridimita, que se ve favorecida por la presencia de impurezas, se forma arriba de 1200° C [65].

Fenner [66] considera que el rango de estabilidad de las tres formas cristalinas de la silice en las cáscaras de arroz es de la siguiente manera:

cuarzo > tridimita > cristobalita

Es notorio que en algunos estudios [67] no se ha detectado cuarzo en las cenizas de cáscaras de arroz. de hecho se supone que la sílice de éstas cenizas está predominantemente compuesta de enlaces de tipo inorgánico y que la formación de tridimita es a expensas de la cristobalita cuando las temperaturas son muy altas y el tiempo al que son expuestas a esas temperaturas es muy largo.

Las cenizas de cáscaras de arroz están caracterizadas en general por su alto punto de fusión, alta porosidad, alta superficie, alta reactividad durante cambios en la estructura y reacciones químicas características de la sílice [63].

Las cáscaras de arroz naturales contienen niveles sustanciales de impurezas metálicas, tales como Ca, Mg, Mn y Fe con pequeñas cantidades de Al, Cu, Na, Ti y B. En total las impurezas suman cerca de 10,000 ppm que significa el 1 % del peso total, que es comparable a la cuarzita comercial usada para preparar silicio metalúrgico.

| | Impurities- | Residue | |
|--|------------------|---------|------|
| Dopant | B | 10 | |
| | Al | 200 | |
| | P | N.D. | |
| | Lifetime killers | Ce | N.D. |
| | | Mn | 1500 |
| | | Fe | 150 |
| Cu | | 10 | |
| Mobile ions | Mg | N.D. | |
| | Ti | 20 | |
| | Zn | — | |
| | Hg | — | |
| | Na | 400 | |
| | K | 250 | |
| Miscellaneous | Mg | 40.0 | |
| | Ca | — | |
| | Pb | — | |
| | Pd | — | |
| Total (Other than Si) Residue (AAR) | | 10,000 | |

Figura 6.- Análisis químico característico de cáscaras de arroz.

Las impurezas se reducen fuertemente por medio de soluciones de HCl caliente seguido de un lavado con agua destilada o agua des-ionizada [62]. Este tratamiento reduce las impurezas de Mn, Fe, Cu, Na, Ca y Mg; los niveles de B, Al y Ti no se ven afectados apreciablemente por este medio, pero pueden ser reducidos por pasos subsiguientes.

El lavado con solución de ácido significa poner en contacto las cáscaras con un ácido que tenga una concentración del 10 al 50 % de preferencia HCl grado semiconductor [68], aunque es posible utilizar algún otro ácido fuerte tal como el ácido sulfúrico; después del lavado con solución de HCl las cáscaras son lavadas con agua destilada y des-ionizada lo que reduce de 10,000 a 40,000 ppm a cerca de 400 ppm de impurezas. De particular importancia es la reducción de Ca y Mg, ya que son iones móviles, lo que va en detrimento con las características semiconductoras del silicio y de Mn y Fe que degradan la vida media del semiconductor. Repitiendo subsiguientemente con diferentes baños de ácidos y agua se logra reducir aún más las impurezas [69,70]. Las cáscaras lavadas de esta forma se secan con una corriente de aire caliente (110° C) y después se transfieren a un horno para su calcinación.

El proceso de calcinado incluye el calentamiento de las cáscaras de arroz lavadas, a una temperatura cercana a 920° C en atmósfera no oxidante, es decir, atmósferas de HCl, HBr ó HI con argón ó nitrógeno como acarreador por un periodo suficiente para que se quemen; puede ser de una hora mas o menos. Las cáscaras se pirolizan durante el calentamiento expulsando impurezas de tipo orgánico, y las cenizas se caracterizan físicamente por ser

secas, finamente divididas y por no tener partículas aglomerantes [68]. Algunos otros autores han realizado este mismo proceso con algunas variantes.

Ibrahim - Helmy [64] ha preparado cenizas blancas quemando las cáscaras en atmósfera de aire a 500° C por tres horas y después las ha sometido a nuevos calentamientos hasta de 24 horas y 1200° C, para realizar estudios sobre el crecimiento de las fases cristalinas de la sílice. Ellos mismos [67] han hecho estudios con espectroscopia de infrarrojo para detectar el tipo de uniones que hay en la sílice de la ceniza.

Banerjee, Sen y Acharya de la India lavan las cáscaras con agua para remover toda la tierra en un recipiente que evite la contaminación, después secan al sol. Las cáscaras limpias y secas las introducen en un horno eléctrico; colocan dos termopares de cromel-alumel, uno exterior al horno y otro dentro del seno de las cáscaras, para observar los cambios térmicos que ocurren durante el calcinado; ellos obtuvieron por cada kilo de cáscaras 150 grs de cenizas que al ser analizadas por rayos x mostraron que la sílice obtenida de cáscaras de arroz es amorfa. Esta ceniza fue disuelta sucesivamente en HCl diluido y HCl conc. por tres ó cuatro horas, después lavado y secado para determinar la cantidad de sílice obtenida en la ceniza.

CAPITULO III

RESULTADOS

Preliminares.

Cáscaras de arroz procedentes del estado de Morelos en la República Mexicana fueron lavadas con cantidades determinadas de agua destilada a temperatura ambiente y, posteriormente, decantadas para que el agua de lavado fuera evaporada con el fin de medir el porcentaje de sólidos disueltos en el agua. Este procedimiento fue aplicado a la misma muestra de cáscaras de arroz cinco veces, con los siguientes resultados en porcentaje de sólidos extraídos respectivamente: 0.30, 0.28, 0.17, 0.13 y 0.11. Para estas pruebas se utilizaron 50 grs. de cáscaras de arroz y 600 ml de agua destilada a temperatura y presión atmosférica (Cd. de México).

El mismo tipo de lavado con agua destilada caliente (aproximadamente de ebullición), no presentó diferencia significativa en la cantidad de sólidos extraídos únicamente las aguas de lavado obtuvieron un tinte amarillo ligero más acentuado.

Cáscaras de arroz lavadas con agua destilada, primero, y con soluciones de ácido clorhídrico frío después presentaron un pequeño aumento en los sólidos extraídos. La concentración del HCl fue baja, entre 1 % y 3 %, utilizando cantidades estándares de cáscaras de arroz.

Al utilizar soluciones de ácido clorhídrico en caliente, el resultado de este lavado es que a medida que las cáscaras de

arroz permanecen más tiempo en contacto con la solución de ácido, la cantidad de material extraído aumenta. El inconveniente es que la solución se evapora muy rápidamente y por esta razón se implementó el reflujo de las cáscaras de arroz. Reflujar esencialmente se basa en que la solución y el material sólido ebullican libremente durante el tiempo necesario para que todos los componentes del material sólido solubles sean extraídos sin pérdidas de la solución por evaporación. Con este procedimiento se hicieron varios reflujos para establecer los parámetros más importantes del proceso como son: el número de veces que debían de refluirse las cáscaras, el tiempo que debían permanecer reflujiándose, la concentración de la solución, la temperatura de calentamiento, el procedimiento en sí, etc.

Inicialmente se tomaron 50 grs de cáscaras de arroz y 600 ml de solución de HCl al 3 %, reflujiándose éstas por espacio de 8 horas 8 veces las mismas cáscaras, empleando solución de HCl nueva para cada reflujo. A las aguas extraídas de cada reflujo les fué asignado un número de muestra, tomándose sólo las 4 primeras de éstas, llamándoseles muestra 1, muestra 2, muestra 3, muestra 4.

Diseño experimental.

1.- Determinación del tiempo de reflujo.

El objetivo principal de la optimización de este parámetro es determinar el tiempo mínimo que las cáscaras deben permanecer en el reflujo para que les sea extraída la mayor cantidad de

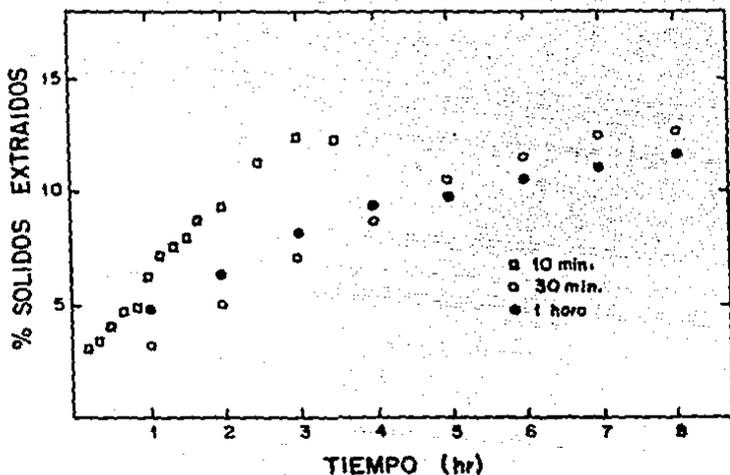
impurezas.

Para determinar el tiempo mínimo que las cáscaras debían permanecer en contacto con la solución ácida, se utilizaron 50 gr. de cáscaras de arroz y 600 ml de solución de HCl al 3 %. El reflujo se instaló con esta mezcla tomándose muestras de la solución a dos diferentes intervalos de tiempo, de las cuales una cantidad estándar de cada una de ellas fue evaporada a sequedad y pesada para evaluar la cantidad de sólidos extraídos. Los resultados obtenidos se muestran en la gráfica 1. Con los cuadros vacíos se ve la toma de muestras cada 10 minutos durante 2 horas y posteriormente cada 30 minutos durante el mismo lapso de tiempo. En la misma gráfica los círculos llenos y los círculos vacíos muestran una prueba paralela de dos reflujos diferentes en las mismas condiciones que el anterior, con la diferencia de que ahora se tomaron muestras cada hora durante ocho horas. La concentración de la solución de HCl empleada fue de 3 %.

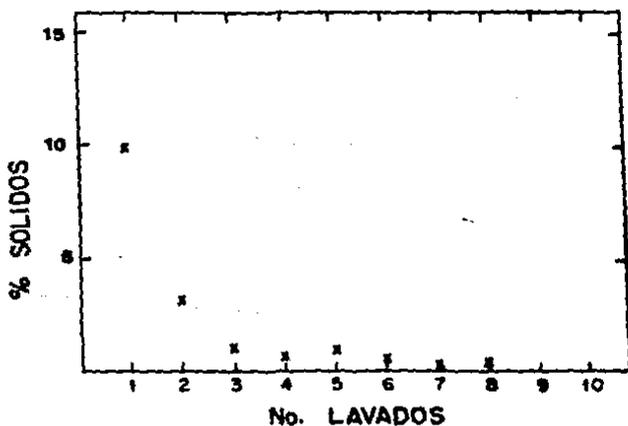
11.- Determinación del número de reflujos.

El objeto principal de este paso es fijar el número de veces que deben reflujarse las cáscaras para extraer el máximo de material soluble en la solución de HCl.

Para determinar el número de reflujos, se utilizaron las mismas cantidades de cáscaras de arroz y de solución de ácido al 3 % que anteriormente se mencionó. Las cáscaras fueron reflujadas durante seis horas (tiempo estimado como óptimo, según gráfica 1) con la solución ebulviendo, posteriormente se decantaron y se les introdujo solución nueva para ser reflujadas otra vez durante



GRAFICA 1.- % de sólidos extraídos para tres muestras de cáscara de arroz diferentes intervalos de tiempo de refugio. Condiciones: Temperatura de ebullición, 800 ml. de solución de HCl al 3% y 50 grs. de cáscara.



GRAFICA 2.- % de sólidos extraídos en 8 refugios para una muestra. Condiciones: Temperatura de ebullición, Tiempo de refugio 3 horas, 800 ml. de solución de HCl al 3% y 50 grs. de cáscara de arroz.

seis horas: así sucesivamente con todos los reflujos que en total fueron ocho. Una muestra estándar de la solución de reflujos se evaporó para evaluar la cantidad de sólidos extraídos. El porcentaje de material sólido extraído para cada reflujos está representado en la gráfica 2.

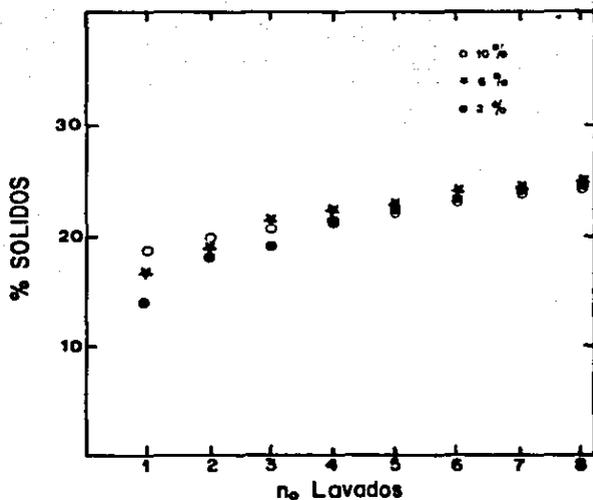
III.- Determinación de la concentración de la solución de HCl.

La solución de HCl empleada puede tener cualquier concentración por lo tanto es necesario fijarla en base a la cantidad de sólidos extraídos y a la facilidad de manejo de estas soluciones.

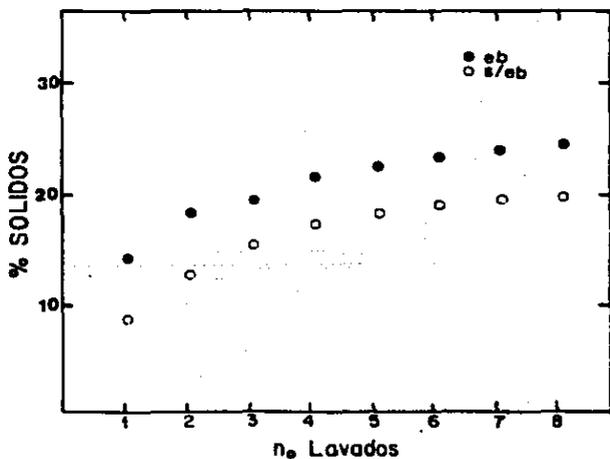
Las pruebas efectuadas para determinar este parámetro se hicieron con las cantidades estándares de cáscaras y de solución antes mencionadas, con tres diferentes concentraciones de la solución de HCl grado reactivo químico; el tiempo de reflujos fue de seis horas y el número de lavados de ocho. La gráfica 3 muestra los resultados obtenidos con tres diferentes concentraciones de ácido.

IV.- Determinación de la temperatura de reflujos

La temperatura de reflujos fue necesario fijarla ya que si se observan las gráficas 1, 2 y 3, se puede apreciar que siempre permanece una cantidad constante de material sólido extraído aún después de 6,7,8.. lavados. para explicar esto se pensó que las cáscaras al ebullición libremente, se rozan entre sí provocándose un desgaste continuo y por lo tanto, los sólidos extraídos deben



GRAFICA 3.- % de sólidos extraídos variando la concentración de la solución. Condiciones: Temperatura de ebullición; Tiempo de refujo 6 horas. 600ml de solución de HCl del 3%, 6% y 10% masa de cáscaras 50grs.



GRAFICA 4.- % de sólidos extraídos para dos pruebas paralelas con temperatura de ebullición y con temperatura controlada abajo de la temp. de ebullición. Condiciones: Tiempo de refujo 6 horas, masa de cáscaras 50grs y 600ml de HCl.

contener sílice en gran cantidad, así se estableció que las cáscaras debían de refluarse a una temperatura un poco menor que la de ebullición con el fin de que el roce continuo entre ellas fuera mínimo. La gráfica 4 presenta los resultados obtenidos de refluarse 50 grs. de cascarillas, 600 ml de solución de HCl al 3%, temperatura controlada de 90° C y un tiempo de reflujo de 6 horas. Se realizaron 6 reflujos en estas mismas condiciones y por supuesto con las mismas cascarillas. En la misma gráfica se presenta, a manera de comparación, una extracción similar pero con ebullición y tal parece que es razonable el reflujo sin ebullición, es decir con temperatura controlada de 90°C.

V.- Observaciones sobre el método

Se observa que las soluciones de lavado tienen una coloración amarillo terroso en los primeros lavados y va disminuyendo conforme aumentan éstos; pero esa coloración no es uniforme, o sea que unas soluciones de lavado posteriores son más amarillas que las iniciales, de tal forma que la extracción del compuesto que da la coloración amarilla no es uniforme. Se realizaron varias pruebas y se notó que cuando el HCl se agregaba a las cascarillas con el agua en caliente, el tono amarillo era más intenso en las aguas de lavado y cuando la solución de HCl se preparaba en frío (temperatura ambiente), las soluciones resultantes eran menos amarillas. Es importante mencionar que la extracción del compuesto amarillo es singularmente importante ya que cuando las cáscaras son calcinadas, este producto se deposita

en las partes frías del horno, ensuciando de esta manera a las cenizas resultantes y a todo el horno. El producto amarillo es lignina, un producto natural orgánico, de hecho un polímero natural, insoluble en ácidos comunes que tiende a descomponerse a muy altas temperaturas y que forma parte de la estructura de las cáscaras de arroz y en general de cualquier planta. Las pruebas hechas en el laboratorio a este producto coinciden con sus características más importantes y por lo tanto es posible afirmar que se trata de lignina. Se establece que la forma más segura de extraer la mayor cantidad de lignina es introducir al matraz de reflujo las cascarillas y el agua, calentar hasta temperatura controlada de 90° C y posteriormente agregar la cantidad de HCl para que la solución tenga la concentración adecuada.

VI.- Calcinaçión de las cáscaras de arroz.

El principal objetivo en el calcinado de las cáscaras de arroz, es la obtención de cenizas blancas, que corresponderían a SiO₂ (silice), en las mejores condiciones, es decir, que el tiempo y la temperatura de calcinado no sean muy altos, que los gases desprendidos contaminen en forma mínima, etc.

Para obtener la silice de las cáscaras de arroz, es necesario quemarlas totalmente y las cenizas corresponderán a la silice más todos los productos de tipo inorgánico que a esa temperatura no pueden descomponerse. Para la calcinación de las cáscaras de arroz fué construido un horno (figura 7) que tiene capacidad de alcanzar una temperatura máxima de 865° C con una potencia de 942 V en un tiempo de 15 minutos; el perfil de la

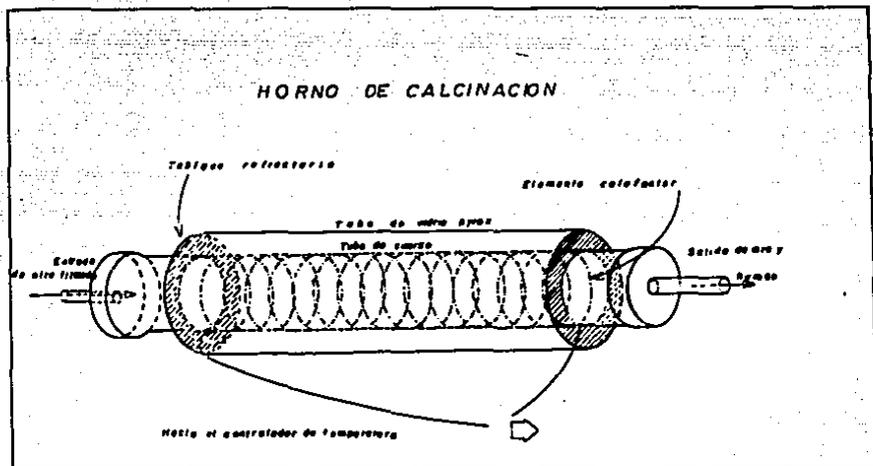


Figura 7.- Horno de calcinación.

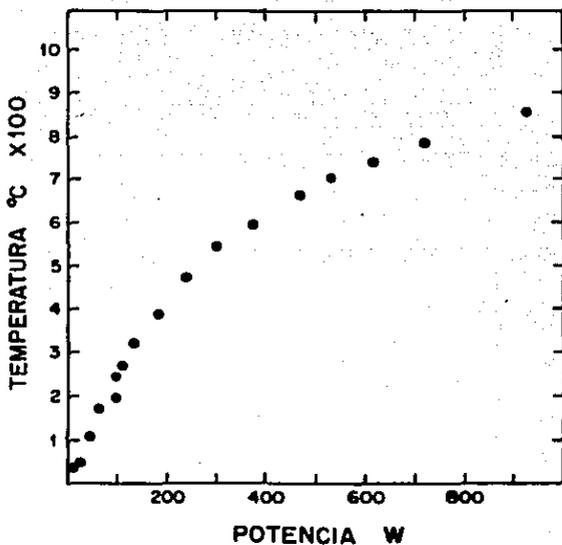
gráfica 5 muestra su comportamiento.

Preliminarmente se quemaron 5 gr. de cáscara a 600° C obteniéndose cenizas blancas después de 7 horas, lo cual sólo indica la falta de algun agente que promueva la combustión y el tiempo de quemado se reduzca. Si se utiliza una corriente de aire a través del horno, es necesario establecer el flujo que de éste debe introducirse para calcinar totalmente las cáscaras. Considerando que las cáscaras contienen 37.7 % de carbón y 36.6 % de oxígeno [62] es posible calcular la cantidad de aire necesario y llevar a cabo la combustión completa. Para calcinar 10 gr. de cáscaras hasta cenizas blancas se necesitan 0.025 m³ de aire y si el flujo de éste se mantiene a 20 pies³/hora, el tiempo requerido para obtener este volumen de aire es de 2 minutos 40 segundos. Con estos datos se midió experimentalmente el tiempo para que 10 gr. de cáscaras de arroz se calcinaran totalmente a cenizas blancas; el resultado fué que requirieron aproximadamente 30 ± 5 minutos. Este tipo de pruebas fueron realizadas varias veces y en general el tiempo experimental se incrementó en un factor de diez con respecto al calculado.

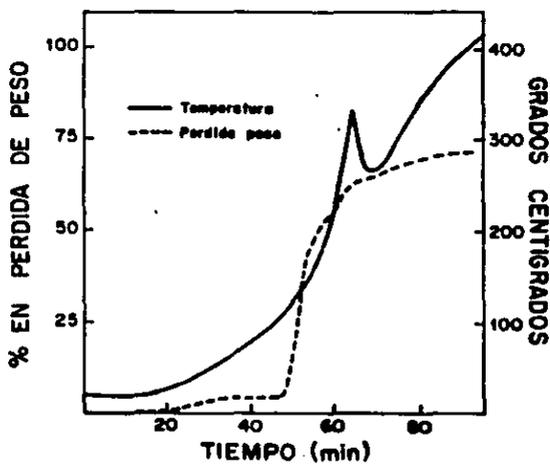
Las pérdidas en masa durante la calcinación de cáscaras durante 4 horas 30 minutos mostraron varias etapas, como lo muestra la gráfica 6:

- Primera etapa.- Ocurre de 80° a 100° C y es donde se extrae la humedad de las cáscaras.

- Segunda etapa.- Ocurre de 175° a 230° C. Se desprende una sustancia líquida amarilla de olor penetrante y cuyo volumen es pequeño.



GRAFICA 5.- Comportamiento del horno de calcinación



GRAFICA 6.- Etapas características durante la calcinación de almidones de arroz.

- Tercera etapa.- De 430° a 550° C. Sale gran cantidad de humos negros de olor característico a yerba quemada.

Después de esta etapa se ve una pérdida continua y uniforme de masa de la que no es posible detectar etapas características. Con estas pruebas se comprobó que el 24.5 % de las cáscaras de arroz corresponden a cenizas blancas no calcinables además de que es importante mencionar que cuando las cáscaras se introducen al horno y la temperatura es elevada, éstas y sus vapores se inflaman produciendo un descontrol en las variables que se tratan de fijar, por lo tanto, es necesario incinerar las cascarillas a una temperatura por debajo de la temperatura de ignición, lo cual está entre 550° C y 570° C.

Los parámetros para calcinar 10 grs. de cáscaras de arroz en el horno propuesto son:

- a) Flujo de aire de 20 pies³/hora
- b) Temperatura de 550° C máximo
- c) Tiempo de quemado de 25 minutos mínimo.

VII.- Análisis Químicos

Los sólidos extraídos en la parte preliminar llamados muestra 1, muestra 2, muestra 3, y muestra 4 fueron analizados por medio de fluorescencia de rayos x con el objeto de tener una idea de que tipo de elementos se arrastraban con los lavados, de esta manera se podrían analizar estos elementos por una técnica cuantitativa específica para cada elemento. Los resultados obtenidos por fluorescencia de rayos x realizados en el laboratorio de rayos x del IFUNAM son los siguientes:

Por elementos pesados:

| | |
|------------|--------------------------------------|
| Muestra 1: | Fe, Zn, Cu, Br, Rb, As ó Pb, Mn y Ti |
| Muestra 2: | Fe, Zn, Mn, Cu, Rb, As ó Pb v Sr |
| Muestra 3: | Fe, Zn, Cu, Br v As ó Pb |
| Muestra 4: | Fe, Zn, Cu, B, Ni v Ti |

Por elementos ligeros

| | Ca | K | Si |
|------------|------|-------|-----|
| | ppm | ppm | % |
| Muestra 1: | 700 | 14000 | 0.8 |
| Muestra 2: | 1000 | 1100 | 0.4 |
| Muestra 3: | 400 | 300 | 0.8 |
| Muestra 4: | 150 | 100 | 1.6 |

Se menciona que las muestras no contienen al elemento Al en cantidad observable y fósforo sólo se buscó en la muestra 4, en ella no se observó.

Las muestras de agua de lavado tomadas cada 10 minutos (gráfica 1, representadas con los cuadros vacíos) fueron analizadas por absorción óptica, los resultados son mostrados en la figura 8 y éstos únicamente dejan ver que a medida que aumenta el tiempo de refluo, aumenta la cantidad de material extraído.

Basándose en los resultados obtenidos por rayos x, fueron analizadas las aguas de lavado de las muestras obtenidas por el proceso estandarizado (es decir, muestras que se trataron con el proceso obtenido de la optimización experimental, esto es: masa de cáscaras 50 gr. Volúmen de solución 600 ml. Concentración de la solución 3 %. Tiempo de refluo 6 horas. Temperatura del

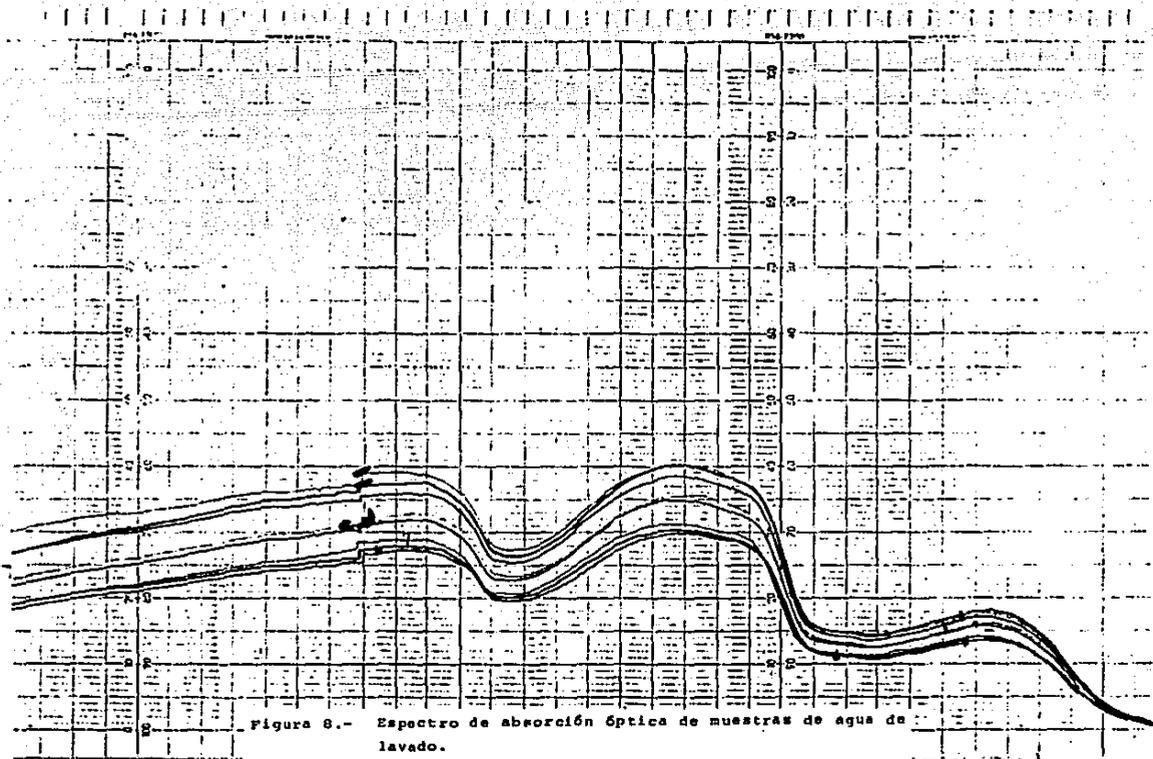


Figura 8.- Espectro de absorción óptica de muestras de agua de lavado.

reflujo 90° C. Ocho reflujos con solución nueva cada vez y la introducción del HCl a las cáscaras con agua caliente en el reflujo) por medio de espectrofotometría de absorción atómica para algunos elementos, llamándoseles muestra 1, muestra 2, muestra 3,...muestra 8. Los resultados son mostrados en la gráfica 7 en donde se aprecia que la cantidad de silicio disuelto es constante para cada baño.

Debido a la poca sensibilidad del método para algunos elementos, éstos se analizaron por espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito que mejora la sensibilidad de una a mil veces, dependiendo del elemento.

Los elementos analizados con horno de grafito a las mismas muestras fueron Ca y Cu; los resultados obtenidos son los siguientes:

| Muestra | Ca (ppm) | Cu (ppm) |
|---------|----------|----------|
| 1 | 3810 | 9.52 |
| 2 | 270.6 | 5.06 |
| 3 | 54.6 | 4.33 |
| 4 | 13.2 | 1.68 |
| 5 | 9.6 | 1.68 |
| 6 | 8.4 | 1.44 |
| 7 | 8.4 | 1.2 |
| 8 | 7.2 | 0.8 |

Además de los análisis efectuados por absorción atómica a las aguas de lavado, se enviaron a analizar cáscaras de arroz lavadas con el proceso propuesto, cenizas de estas mismas cáscaras y cenizas de cáscaras lavadas con agua destilada, el método empleado fue espectrometría de masas. Es importante

mencionar que las muestras enviadas a analizar por este medio, fueron preparadas con la idea de que se consideraran muestras de alta calidad.

Los resultados de estos análisis en ppm son los siguientes: tabla 4.

| Elemento | Cáscara lavada con reflujo | Ceniza lavada con reflujo | Ceniza (H ₂ O) |
|----------|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Li | 1 | 0.1 | 0.3 |
| B | 7 | 5 | 140 |
| Na | 15 | 1 | 1 |
| Mg | 10 | 4 | 20 |
| Al | > 1 % | 15 | 100 |
| Si | > 1 % | > 1 % | > 1 % |
| P | 0.8 | 3 | 15 |
| S | 200 | 3 | 3 |
| Cl | 7 | 4 | 2 |
| K | > 1 % | 10 | 10 |
| Ca | > 1 % | 100 | 200 |
| Sc | 0.6 | - | - |
| Ti | 155 | 1 | 25 |
| Cr | 1 | - | 1 |
| V | 0.03 | - | 0.1 |
| Mn | 7 | - | 5 |
| Fe | 140 | 10 | 10 |
| Co | 0.2 | 2 | 2 |
| Ni | 2 | 6 | 6 |
| Cu | 0.8 | 2 | 0.6 |

| | | | |
|----|-----|-----|------|
| Zn | 0.6 | - | - |
| As | 2 | 4 | 0.08 |
| Sr | 1 | 0.4 | - |
| Y | 0.5 | - | - |
| Zr | 6 | 0.5 | - |
| Nb | 2 | - | - |
| Sn | 0.3 | - | - |
| Sb | 0.5 | - | - |
| Cs | 0.2 | - | - |
| Ba | 2 | - | - |
| La | 0.1 | - | - |
| Ce | 0.2 | - | - |
| Pb | 0.1 | - | - |

Tabla 4.- Análisis de cáscaras de arroz lavadas con refluo y el proceso optimizado, cenizas de estas mismas cáscaras y cenizas provenientes de cáscaras lavadas sólo con agua.

Las cenizas de las cáscaras de arroz fueron sometidas posteriormente a un proceso de lavado similar al de las cáscaras, y al ser analizadas por medio de absorción atómica con horno de grafito para los elementos Ca y Cu, se nota que la cantidad de Ca, principalmente, se reduce de un 15 a 20 % entre las cenizas lavadas y las cenizas no lavadas. En el caso del Cu, no se detecta un cambio drástico entre las dos cenizas, ya que la señal encontrada es tan pequeña que es fácilmente parte del ruido que origina la matriz.

VIII.- Características de la sílice obtenida.

La sílice obtenida de 99.98 % de pureza, se analizó por difracción de rayos X en el laboratorio del IFUNAM obteniéndose el patrón de difracción mostrado en la figura 9, donde se aprecia que prácticamente toda la sílice es amorfa, sin embargo, las pequeñas marcas en él fueron medidas con los siguientes resultados:

1.82 \pm 0.037 Å.

1.600 \pm 0.014 Å.

3.074 \pm 0.172 Å.

Lo que corresponde según la tabla adjunta al patrón de difracción [24] a cuarzo β o cuarzo alto cuyas características principales están dadas en la misma tabla.



Figura 10. Patrón de difracción
 al sílice de 99,98% de pureza obtenido por el proceso
 repetido en este trabajo.

11-252 - 44 100%

| 2θ | hkl | d-spacing | |
|-------|-----|-----------|------|
| | | Å | nm |
| 10.15 | 100 | 9.12 | 9.12 |
| 19.62 | 110 | 6.46 | 6.46 |
| 20.00 | 111 | 6.35 | 6.35 |
| 21.88 | 200 | 4.56 | 4.56 |
| 22.79 | 210 | 4.28 | 4.28 |
| 23.44 | 211 | 4.14 | 4.14 |
| 25.26 | 220 | 3.77 | 3.77 |
| 26.56 | 300 | 3.44 | 3.44 |
| 27.83 | 310 | 3.25 | 3.25 |
| 29.50 | 311 | 3.08 | 3.08 |
| 31.22 | 400 | 2.83 | 2.83 |
| 32.91 | 410 | 2.68 | 2.68 |
| 34.56 | 411 | 2.55 | 2.55 |
| 36.18 | 420 | 2.42 | 2.42 |
| 37.77 | 421 | 2.30 | 2.30 |
| 39.33 | 430 | 2.19 | 2.19 |
| 40.86 | 431 | 2.09 | 2.09 |
| 42.36 | 440 | 2.00 | 2.00 |
| 43.83 | 441 | 1.91 | 1.91 |
| 45.27 | 450 | 1.83 | 1.83 |
| 46.68 | 451 | 1.75 | 1.75 |
| 48.06 | 460 | 1.68 | 1.68 |
| 49.41 | 461 | 1.61 | 1.61 |
| 50.73 | 470 | 1.55 | 1.55 |
| 52.02 | 471 | 1.49 | 1.49 |
| 53.28 | 480 | 1.44 | 1.44 |
| 54.51 | 481 | 1.39 | 1.39 |
| 55.71 | 490 | 1.35 | 1.35 |
| 56.88 | 491 | 1.31 | 1.31 |
| 58.02 | 500 | 1.28 | 1.28 |
| 59.13 | 501 | 1.25 | 1.25 |
| 60.21 | 510 | 1.22 | 1.22 |
| 61.26 | 511 | 1.19 | 1.19 |
| 62.28 | 520 | 1.17 | 1.17 |
| 63.27 | 521 | 1.14 | 1.14 |
| 64.23 | 530 | 1.12 | 1.12 |
| 65.16 | 531 | 1.10 | 1.10 |
| 66.06 | 540 | 1.08 | 1.08 |
| 66.93 | 541 | 1.06 | 1.06 |
| 67.77 | 550 | 1.05 | 1.05 |
| 68.58 | 551 | 1.03 | 1.03 |
| 69.36 | 560 | 1.02 | 1.02 |
| 70.11 | 561 | 1.01 | 1.01 |
| 70.83 | 570 | 1.00 | 1.00 |
| 71.52 | 571 | 0.99 | 0.99 |
| 72.18 | 580 | 0.98 | 0.98 |
| 72.81 | 581 | 0.97 | 0.97 |
| 73.41 | 590 | 0.96 | 0.96 |
| 73.98 | 591 | 0.95 | 0.95 |
| 74.53 | 600 | 0.94 | 0.94 |
| 75.05 | 601 | 0.93 | 0.93 |
| 75.54 | 610 | 0.92 | 0.92 |
| 76.00 | 611 | 0.91 | 0.91 |
| 76.43 | 620 | 0.90 | 0.90 |
| 76.83 | 621 | 0.89 | 0.89 |
| 77.20 | 630 | 0.88 | 0.88 |
| 77.54 | 631 | 0.87 | 0.87 |
| 77.85 | 640 | 0.86 | 0.86 |
| 78.13 | 641 | 0.85 | 0.85 |
| 78.38 | 650 | 0.84 | 0.84 |
| 78.60 | 651 | 0.83 | 0.83 |
| 78.79 | 660 | 0.82 | 0.82 |
| 78.95 | 661 | 0.81 | 0.81 |
| 79.08 | 670 | 0.80 | 0.80 |
| 79.18 | 671 | 0.79 | 0.79 |
| 79.25 | 680 | 0.78 | 0.78 |
| 79.29 | 681 | 0.77 | 0.77 |
| 79.30 | 690 | 0.76 | 0.76 |
| 79.29 | 691 | 0.75 | 0.75 |
| 79.25 | 700 | 0.74 | 0.74 |
| 79.18 | 701 | 0.73 | 0.73 |
| 79.08 | 710 | 0.72 | 0.72 |
| 78.95 | 711 | 0.71 | 0.71 |
| 78.79 | 720 | 0.70 | 0.70 |
| 78.60 | 721 | 0.69 | 0.69 |
| 78.38 | 730 | 0.68 | 0.68 |
| 78.13 | 731 | 0.67 | 0.67 |
| 77.85 | 740 | 0.66 | 0.66 |
| 77.54 | 741 | 0.65 | 0.65 |
| 77.20 | 750 | 0.64 | 0.64 |
| 76.83 | 751 | 0.63 | 0.63 |
| 76.43 | 760 | 0.62 | 0.62 |
| 76.00 | 761 | 0.61 | 0.61 |
| 75.54 | 770 | 0.60 | 0.60 |
| 75.05 | 771 | 0.59 | 0.59 |
| 74.53 | 780 | 0.58 | 0.58 |
| 74.00 | 781 | 0.57 | 0.57 |
| 73.41 | 790 | 0.56 | 0.56 |
| 72.81 | 791 | 0.55 | 0.55 |
| 72.18 | 800 | 0.54 | 0.54 |
| 71.52 | 801 | 0.53 | 0.53 |
| 70.83 | 810 | 0.52 | 0.52 |
| 70.11 | 811 | 0.51 | 0.51 |
| 69.36 | 820 | 0.50 | 0.50 |
| 68.58 | 821 | 0.49 | 0.49 |
| 67.77 | 830 | 0.48 | 0.48 |
| 66.93 | 831 | 0.47 | 0.47 |
| 66.06 | 840 | 0.46 | 0.46 |
| 65.16 | 841 | 0.45 | 0.45 |
| 64.23 | 850 | 0.44 | 0.44 |
| 63.27 | 851 | 0.43 | 0.43 |
| 62.28 | 860 | 0.42 | 0.42 |
| 61.26 | 861 | 0.41 | 0.41 |
| 60.21 | 870 | 0.40 | 0.40 |
| 59.13 | 871 | 0.39 | 0.39 |
| 58.02 | 880 | 0.38 | 0.38 |
| 56.88 | 881 | 0.37 | 0.37 |
| 55.71 | 890 | 0.36 | 0.36 |
| 54.51 | 891 | 0.35 | 0.35 |
| 53.28 | 900 | 0.34 | 0.34 |
| 52.02 | 901 | 0.33 | 0.33 |
| 50.73 | 910 | 0.32 | 0.32 |
| 49.41 | 911 | 0.31 | 0.31 |
| 48.06 | 920 | 0.30 | 0.30 |
| 46.68 | 921 | 0.29 | 0.29 |
| 45.27 | 930 | 0.28 | 0.28 |
| 43.83 | 931 | 0.27 | 0.27 |
| 42.36 | 940 | 0.26 | 0.26 |
| 40.86 | 941 | 0.25 | 0.25 |
| 39.33 | 950 | 0.24 | 0.24 |
| 37.79 | 951 | 0.23 | 0.23 |
| 36.18 | 960 | 0.22 | 0.22 |
| 34.56 | 961 | 0.21 | 0.21 |
| 32.91 | 970 | 0.20 | 0.20 |
| 31.22 | 971 | 0.19 | 0.19 |
| 29.50 | 980 | 0.18 | 0.18 |
| 27.83 | 981 | 0.17 | 0.17 |
| 26.56 | 990 | 0.16 | 0.16 |
| 25.26 | 991 | 0.15 | 0.15 |

Tabla de características de sílice 9 (alto).

MODELO DE EXTRACCION DE IMPUREZAS Y COSTO
ENERGETICO DEL PROCESO

Los problemas que comprenden equilibrios de fases entre sólidos, líquidos y gases, llevan en sí todas las relaciones de equilibrio mutuo entre estas tres fases en procesos tales como la disolución de un sólido en un líquido.

Una sustancia que actúa como disolvente de un sólido tiene un efecto específico sobre la distribución de partículas entre el sólido y su estado disperso. Así, un excelente disolvente para un sólido puede no ejercer influencia apreciable sobre otro. La acción disolvente de un líquido resulta de una gran afinidad o fuerza atractiva entre el líquido y las partículas del sólido. Cuando un disolvente y un sólido se ponen en contacto uno con otro, las fuerzas atractivas del líquido ayudadas por la agitación térmica de las partículas del sólido tienden a desunir la estructura del sólido y dispersar las moléculas o iones desde su superficie; como resultado de esto, los iones ó moléculas entran en el líquido como unidades móviles aisladas, formando así una disolución del sólido en el líquido. Las partículas de soluto en una disolución pueden moverse en algunas direcciones como consecuencia de sus energías cinéticas de traslación. Al chocar con las paredes de la vasija que las contiene estas partículas ejercen una presión contra ellas enteramente análoga a la de la presión parcial ejercida por cada componente de una mezcla

gaseoso. Así, cuando una disolución está en contacto con el sólido de que se formó, habrá un regreso continuo de las partículas disueltas a la superficie del sólido. Cuando tiene lugar la disolución, aumenta la concentración de las partículas dispersas, dando lugar a un aumento de la presión de las partículas del sólido sobre la vasija que contiene la disolución. Cuando la concentración de soluto se hace lo suficientemente grande se establece un equilibrio dinámico entre las partículas disueltas y las partículas no disueltas, permaneciendo constante la concentración de la disolución. Este equilibrio es análogo al que existe entre un líquido y su vapor; bajo estas condiciones se dice que la disolución está saturada con el soluto y es imposible disolver más cantidad de ese soluto determinado en las condiciones de equilibrio.

La solubilidad del soluto en la solución depende de la naturaleza de éste, la naturaleza del disolvente y la temperatura a que se encuentren.

Las generalizaciones simples que se aplican al equilibrio vapor-líquido no son aplicables a los sistemas líquido-sólido ya que se conoce poco en lo concerniente a las relaciones entre solubilidades y propiedades específicas de soluto y disolvente. Las relaciones de solubilidades de cada sistema particular deben determinarse aisladamente por medios experimentales y es imposible predecir exactamente el comportamiento de un sistema a partir de otro. Esto pasa debido a que la presión de disolución de un sólido depende de la naturaleza del disolvente con el que está en contacto, y en muchos casos es imposible predecir el

efecto de la temperatura sobre la solubilidad.

El modelo de extracción propuesto es considerar la distribución de un soluto entre dos fases no miscibles, esto es, cuando un soluto entra en contacto con dos fases no miscibles, el soluto se distribuye entre las dos fases en proporciones tales que existe una relación de equilibrio definida entre sus concentraciones en las dos fases.

$$K = \frac{\text{concentración del soluto en la fase 1}}{\text{concentración del soluto en la fase 2}}$$

En el disolvente de extracción el componente A que ha de ser extraído de una mezcla dada se designa arbitrariamente como soluto y al disolvente inicial como disolvente refinado. En la extracción, la fase en la que predomina la mezcla a tratar se denomina disolvente extracto E y la fase en la que predomina la mezcla inicial se denomina fase refinada R.

En las disoluciones diluidas la distribución de equilibrio de un soluto entre dos fases de disolventes no miscibles, puede expresarse por el coeficiente de distribución K que físicamente expresa que si mezclas sólidas son realmente una solución, la distribución de una sustancia entre la fase sólida y la fase líquida puede regirse de acuerdo a la ley de distribución de Berthelot-Nernst, $K_n = C_s / C_l$ donde C_s y C_l son las concentraciones del microcomponente en la fase sólida y líquida respectivamente.

Si hay soluto suficiente para saturar el sistema, cada fase debe contener soluto en la concentración correspondiente a sus condiciones normales de saturación. Por tanto, el coeficiente de distribución a saturación, es la relación de solubilidades del

soluto en los dos líquidos.

En sistemas ideales en los que no existe disociación ni asociación, el coeficiente de distribución es independiente de la concentración, de lo contrario muestra una marcada variación con la concentración. El efecto de la temperatura sobre el coeficiente de distribución es pequeño si los coeficientes de temperatura de solubilidad son aproximadamente iguales en las dos fases.

El modelo propuesto además de considerar la distribución de un soluto entre dos fases no miscibles contempla que se trata de una extracción múltiple con disolvente nuevo en cada reflujo, esto es, el soluto de una disolución dada puede extraerse por contacto en etapas múltiples, empleándose disolvente nuevo en cada una de ellas, según el diagrama de flujo de la figura 10:



Figura 10 . Extracción por contactos múltiples con disolvente nuevo en cada etapa.

En donde: n = número de lavado o número de reflujo

C_0, C_1, \dots, C_n = Masa de cáscaras de arroz

R_0, R_1, \dots, R_n = Masa de aguas residuales

d = masa de disolvente

X = Concentración de impurezas en la cámara

Z = Contaminación durante el proceso

Y = Concentración de impurezas en el
disolvente

Cuando las dos fases son completamente inmiscibles en presencia del soluto v cuando se hace uso de las aproximaciones propuestas, resultan los siguientes balances de materia:

Balace total:

Balace de soluto

$$C_0 + d = R_1 + C_1$$

$$X_0 C_0 + Z d = Y_1 R_1 + C_1 X_1$$

$$C_1 + d = R_2 + C_2$$

$$X_1 C_1 + Z d = Y_2 R_2 + C_2 X_2$$

$$C_n + d = R_{n+1} + C_{n+1}$$

$$X_n C_n + Z d = Y_{n+1} R_{n+1} + C_{n+1} X_{n+1}$$

De aquí:

$$Y_n = \frac{(Y_{n+1} R_{n+1}) + (C_{n+1} X_{n+1}) - Z d}{C_n}$$

De los datos de solubilidad para la disolución del soluto a extraer en las dos fases en el equilibrio se obtiene que:

$$Y_n = f(X_n)$$

Para el caso especial donde $Y_n = K X_n$ donde K es una constante para todo el intervalo de composición:

$$X_n = \frac{(X_{n-1} C_{n-1}) + Z d}{K P_n + C_n}$$

v por lo tanto:

$$Y_n = \frac{[Y_{n-1} C_{n-1}] + K Z d}{K P_n + C_n}$$

Con esta ecuación se ajustaron los datos experimentalmente encontrados al analizar las aguas de lavado.

Para el ajuste, se emplearon las siguientes constantes:

Peso del disolvente inicial = 607.14 gramos.

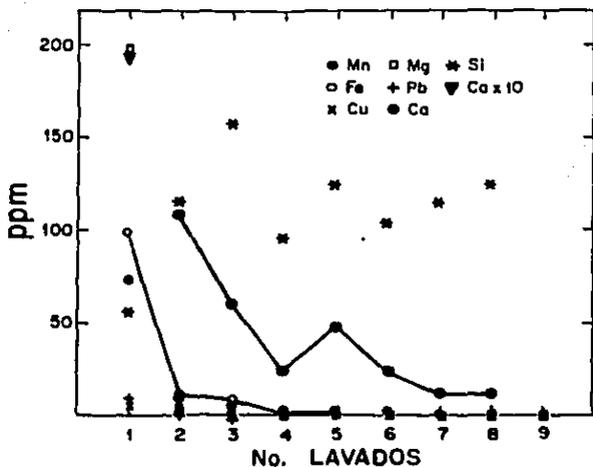
Peso de las cáscaras iniciales = C = 50 gramos.

Concentración de calcio (como contaminación) = 0.133 ppm

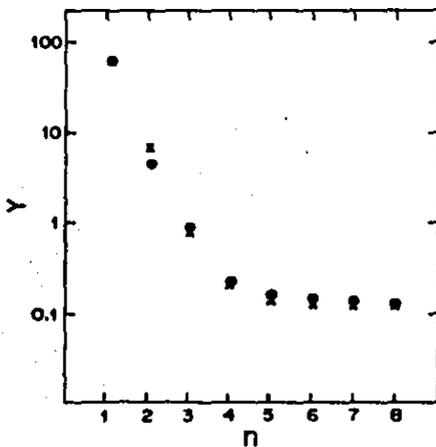
Las variables fueron K, X y n. Los resultados para cada n empleando K = 0.7 y $X_0 = 850$ ppm son los siguientes:

| n (número de reflujo) | Yn (teóricos) | Yn (experimental) |
|-----------------------|---------------|-------------------|
| 1 | 62.764 | 63.5 |
| 2 | 6.726 | 4.51 |
| 3 | 0.827 | 0.91 |
| 4 | 0.206 | 0.22 |
| 5 | 0.141 | 0.16 |
| 6 | 0.134 | 0.14 |
| 7 | 0.133 | 0.14 |
| 8 | 0.133 | 0.12 |

La gráfica 8 representa estos resultados. Con el fin de dar un ejemplo más de que el modelo propuesto representa la extracción de las impurezas de las cáscaras de arroz, se expone la gráfica 9 con los resultados experimentales y teóricos de la extracción del cobre.



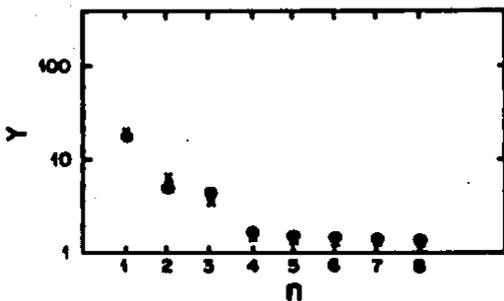
GRAFICA 7.- Análisis químico de algunos elementos por espectrometría de absorción atómica.



GRAFICA 8

Y vs. n. ● Valores experimentales para la extracción del aceite.

x Valores teóricos.



GRAFICA 9

Y en a. ● Valores experimentales para la entrecada del cable.

■ Valores teóricos.

COSTO ENERGETICO DEL PROCESO

A manera de resumen se expondrán aqui todos los elementos que se emplearon en la obtención de sílice de alta pureza a partir de cáscara de arroz:

- Las cáscaras se reflujan 4 veces con solución de HCl al 3% (preparada con agua destilada) durante 6 horas cada reflujó. Al final de este tratamiento se lavan con agua destilada.

- En un secador cerrado con sílice gel como medio absorbente de la humedad se introducen las cáscaras por espacio de 4 días.

- Las cáscaras así tratadas se calcinan en un horno de cuarzo.

La tabla siguiente muestra todos los parámetros considerados para establecer el costo total del proceso y se hace notar que sólo se toman en cuenta los pasos más energéticos de los cuales se tiene toda la información, no así del HCl y el secado que no representan en sí un costo alto, pues en el caso del HCl se ocupan tan sólo 6 ml al 36% por cada 600 ml de agua.

| | T(°C) | V(volts) | I(amp) | P(watts) | t(h) |
|------------|-------|----------|--------|----------|--------|
| Reflujó | 90 | 36.7 | 1.2 | 44.04 | 6 |
| Agua dest. | Eb. | 230 | 15 | 6000 | 1 |
| | | 220 | 11.5 | | |
| Calcinado | 550 | | | 310 | 0.4166 |

El costo del proceso para cada paso es el siguientes

| | |
|------------|-------------------|
| Reflujo | 21.136 Kw-hora/Kg |
| Aqua dest. | 1.26 Kw-hora/Kg |
| Calcinado | 0.5 Kw-hora/Kg |

Lo que hace un total de 22.896 Kw-hora/Kg.

Es importante mencionar que el costo energético de la sílice de alta pureza obtenida por este proceso puede abatirse si se considera que el horno actual sólo tiene capacidad para 10 gr. de cáscara y que el lavado sólo se realiza para 50 gr. de la misma, esto es, si se construyera un horno y un sistema de lavado para un kilo de cáscara, el costo energético del proceso empleado no sería proporcional a lavar pequeñas cantidades de éstas, sino que energéticamente se deberá necesitar menos energía para efectuar el proceso completo.

CAPITULO IV

CONCLUSIONES Y DISCUSION

A manera de resumen se expondrán aquí los resultados obtenidos durante el trabajo experimental y se efectuará una discusión de ellos:

- Si se observa la gráfica 1, es posible ver que la masa de sólidos extraídos por medio de reflujos, en las condiciones indicadas en la gráfica, aumentan conforme aumenta el tiempo en que las cáscaras permanecen en el reflujo. Al tomar muestras cada hora, la masa de sólidos extraídos crece muy lentamente a partir de seis horas de reflujo.

- Cuando se tiene fijo el tiempo de reflujo y se realiza la extracción varias veces, gráfica 2, se observa que el número de reflujos necesarios para la extracción de sólidos en mayor cantidad es del orden de 5 a 6.

- Para la optimización del proceso con respecto a la concentración del ácido clorhídrico empleado se observa en la gráfica 3 que inicialmente la solución más efectiva es la solución más concentrada; sin embargo también es de hacerse notar que la mayor parte de las impurezas se extraen en el mismo número de reflujos independientemente de la concentración del ácido clorhídrico que se emplee y ya que las soluciones de ácido clorhídrico muy concentradas siempre presentan mayores riesgos en su manejo así como mayores costos, la eficiencia y seguridad del proceso será mayor a menor concentración del ácido clorhídrico empleado.

- De acuerdo a las pruebas realizadas en el laboratorio, se

encontró que el método para la extracción de la mayor cantidad de lignina consiste en introducir al reflujo las cáscaras de arroz con el agua necesaria para tener la concentración del ácido al 3 %, después de que cáscaras y agua empiezan a reflujar se agrega el HCl concentrado reflujando el tiempo requerido, como indica la gráfica 1; en caso de iniciar el reflujo con toda la mezcla al mismo tiempo la cantidad de lignina que se extrae es muy poca. Es conveniente extraer la mayor cantidad de lignina ya que en general el proceso de calcinado se vuelve más rápido, sencillo y menos contaminante.

- De acuerdo a los resultados de la gráfica 4 se observa que el porcentaje de sólidos extraídos es mayor cuando la temperatura del reflujo corresponde a la temperatura de ebullición de la mezcla, lo que hace suponer que la temperatura de ebullición provoca un roce continuo entre las cáscaras de arroz haciendo que haya pérdidas de sílice por este medio. Para que el roce sea mínimo entre las cascarillas reflujadas se empleó una temperatura de reflujo más baja, donde el movimiento de las cáscaras casi no existiera, la temperatura seleccionada para el reflujo fue de 90°C.

- Con respecto a la calcinación de las cáscaras de arroz, se comprobó que el 24.5 % de ellas corresponden a sílice (cenizas blancas no calcinables).

- La temperatura de calcinación no debe exceder los 570°C que es la temperatura de ignición de las cáscaras y sus vapores lo cual hace que el control de las cáscaras dentro del horno no pueda llevarse a cabo, ya que al inflamarse se provoca que se levanten del lecho donde se encuentran y dado que existe una corriente de aire salen por los extremos del horno.

- Es necesario introducir al horno de calcinación un agente que promueva la combustión de las cáscaras y se elimine totalmente el carbón producido por su calcinación tal como aire que debe ser filtrado para evitar lo más que se pueda la contaminación de las cenizas por este medio.

- Existen varias etapas durante la calcinación de cáscaras de arroz ya expuestas anteriormente y que ayudan a establecer en que momento se extraen los componentes de las cáscaras de arroz.

- Los resultados de analizar las aguas de lavado por medio de espectrofotometría de absorción atómica, representados en la gráfica 7, revelan una disminución de contaminantes a medida que se tienen mayor número de lavados, salvo en el caso del silicio en el que se puede apreciar una cantidad prácticamente constante durante todos ellos, lo que hace suponer que existe una pérdida de sílice durante los lavados que si bien no es significativa, conviene que sea reducida al mínimo.

- Los resultados de analizar cenizas de cáscaras de arroz por espectrometría de masas, revelan 170 ppa de impurezas en ellas, lo que produce finalmente sílice con 99.98 % de pureza como se puede apreciar en la Tabla 5.

En conclusión se establece que el proceso usado para obtener sílice de 99.98 % de pureza a partir de cáscaras de arroz es el siguiente:

- a) Tiempo de reflujo con solución de HCl: 6 horas.
- b) Número de reflujos: 6.
- c) Temperatura de la mezcla de reflujos: 90°C.
- d) Concentración de la solución de HCl: 3 %.

e) Flujo de aire filtrado para el calcinado: 20 pies³/ hora

f) Temperatura de calcinado: 570°C máximo.

g) Tiempo de calcinado: 25 minutos mínimo

A manera de comentario se estima que el método que se ha empleado en este trabajo es sencillo, no requiere arreglos sofisticados ni peligrosos y la ventaja principal es que se obtiene una sílice libre de impurezas apta para fabricar celdas solares.

Lo novedoso de este trabajo es que las impurezas se miden en los extractos en cada paso y no en las cáscaras mismas, lo que da un tipo de seguimiento en la extracción diferente al seguido en otros trabajos, permitiendo que se establezcan parámetros plenamente optimizados de todo el proceso que coinciden con el modelo de extracción que se propuso.

Con respecto al modelo de extracción propuesto, se observa en la gráfica B, para el caso del calcio, que hasta el lavado número 4 se sigue básicamente un comportamiento regido por la constante de equilibrio entre las impurezas extraídas de la cáscara de arroz y el disolvente por medio de los reflujos aplicados a éstas, pero a partir del lavado número 5 se sigue un comportamiento diferente con una contaminación constante. Con este modelo es posible obtener un número máximo de reflujos, es decir, predecir el número de lavados máximo necesarios para extraer todo el calcio que se encuentra en las cáscaras de arroz, siempre y cuando se logre eliminar la contaminación constante que aparece durante la purificación de las cáscaras. En cuanto a la contaminación constante podría deberse a dos causas: que la

extracción de calcio fuera mínima o que la contribución más significativa estuviera dada por medios ajenos a las cáscaras de arroz, sin embargo no se puede decir que el calcio constante en los lavados 5 a 8 provenga de la solución de ácido clorhídrico, del equipo empleado para el reflujo o del medio ambiente, ya que se comprobó experimentalmente que la contribución de calcio por estos medios es inferior al límite de detección del método analítico empleado. La constante de segregación utilizada para la curva teórica tiene un valor de 0.7 lo que indica que relativamente en el equilibrio siempre existe mayor cantidad de impurezas en la fase líquida (aguas de lavado) que en la fase sólida (cáscaras de arroz).

El costo energético obtenido, aparentemente es muy bajo, sin embargo no es posible establecer comparaciones con valores de costos energéticos de otros trabajos ya que éstos no han sido publicados y la información que dan en sus técnicas es muy escasa.

Con respecto a los resultados encontrados de la cantidad de impurezas en la sílice obtenida, es posible compararlos con resultados de Amick et al [62], tabla 5, donde puede verse claramente que el problema básico de nuestros resultados radica esencialmente en la concentración de calcio, ya que en algunos elementos la concentración es del mismo orden y en otros es aún más baja. En el caso del trabajo de Hunt et al [70] se presentan los análisis de cáscaras de arroz después de diferentes tratamientos sin llegar a una optimización real, ya que la finalidad de su trabajo, desde el punto de vista de la purificación, es tratar cascarillas de diferentes regiones,

aplicarles un tratamiento específico, analizarlas y ver que tan efectivo fue éste dependiendo de la cascarilla utilizada.

Un comentario más acerca de las cenizas obtenidas por el proceso aquí descrito es que las cenizas sin lavar y las cenizas lavadas por un método similar al aquí descrito para las cáscaras de arroz, también presentan diferencias significativas en cuanto a la cantidad de algunos metales, esto es, en las cenizas lavadas el calcio disminuye en un 15-20 %; el magnesio puede decirse que se elimina totalmente y en el cobre la disminución es casi imperceptible por el método analítico empleado (espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito) lo que sugiere el empleo de métodos analíticos más sensibles al aquí empleado si se desea analizar sílice más pura.

| Impurezas | Cáscaras de arroz lavadas con HCl | | cenizas blancas (HCl gas) | |
|-----------|--------------------------------------|--------------------|------------------------------|--------------------|
| | Amick | Riveros y Garza | Amick | Riveros y Garza |
| | B | 10 | 7 | 5 |
| Al | 60 | > 1 % | 10 | 15 |
| P | N.D | 0.8 | N.D | 3 |
| Cr | N.D | 1 | N.D | N.D |
| Mn | 30 | 7 | 10 | N.D |
| Fe | 40 | 140 | 10 | 10 |
| Cu | N.D | 0.8 | N.D | 2 |
| Ni | N.D | 2 | N.D | 6 |
| Ti | 60 | 155 | N.D | N.D |
| Zn | N.D | 0.6 | N.D | N.D |
| Na | 10 | 15 | 10 | 1 |
| K | 10 | > 1 % | 10 | 10 |
| Hg | 60 | 10 | 20 | 4 |
| Ce | 50 | > 1 % | N.D | 100 |
| Pb | N.D | 0.1 | N.D | N.D |

Tabla 5 . Análisis químico por medio de espectrometría de masas de muestras de cáscaras de arroz lavadas por medio de bañados con ácido y sus cenizas calcinadas. Las muestras de Amick fueron previamente calcinadas con una corriente de HCl gaseoso.

BIBLIOGRAFIA

- 1) L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 3rd Ed.
Cornell University Press, Ithaca, N.Y.; 1960.
- 2) A.F. Wells, Crystal Chemistry, 4th ed; Oxford University
Press, London 1975, Chapt 23.
- 3) F. M. Ernsberger, J. Phys. Chem. Solids 13, 347 (1960).
- 4) V. N. Sveshnikova and E. P. Damlova, Zh. Neorg. Khim. 2, 928.
- 5) A. S. Berezhnoi, Silicon and its Binary Systems
Consultants Bureau, New York, 1960, p. 137.
- 6) F. Trombe and M. Foex. Compt. Rend. 216, 268 (1943).
- 7) Baumgarten and W. Bruns, Chem. Ber. 74B, 1232 (1947).
- 8) F. E. Brickman and G. Gordon. Proceedings of the International
Symposium on decomposition of organometallics Compounds to
refractory Ceramics, Metals, and Metal alloys, Nov. 1967, Dayton
Ohio.
- 9) L. White and D. K. Rice, J. Am. Chem. Soc. 69, 267 (1947).
- 10) Ger. Pat. 1, 028, 784 (April 24, 1958), H. Kautsky.
- 11) E. Daubach, Z. Naturforsch. 8B, 5B (1953).
- 12) R. E. Benson and J. E. Castle, J. Phys. Chem. 62, 840 (1958).
- 13) E. B. R. Prideaux and C. R. Cox, J. Chem. Soc. 164 (1950).
- 14) C. Frondel, Dana's System of Mineralogy Vol 3,
John Wiley and Sons, Inc; New York 1962.
- 15) O. Ruff, W. Menzel, and , W. Neumann. Z. Anorg. Chem. 20B,
293 (1932).

- 16) H. J. Emeleus and A. A. Wolf, J. Chem. Soc. 164 (1950).
- 17) E. M. Levin, C. R. Robbins and H. M. Mc Murdie. Phase Diagrams for Ceramists, American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1964, and Supplements 1969, 1975, 1981.
- 18) R. B. Sosman, The Phases of Silica. Rutgers University Press, New Brunswick, N. J; 1962.
- 19) W. J. Fredericks, J. Of Cryst. Growth. 75, (1986). 15-20.
- 20) F.A. Cotton and Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 3rd ed; Wiley - Interscience. New York, 1976.
- 21) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramics. 2nd ed; John Wiley and Sons, Inc. N. Y. 1976.
- 22) R. B. Sosman, The properties of Silica; American Chemical Society Monograph 37, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1927.
- 23) V. G. Hill and R. Roy, Trans. Brit. Ceram. Soc. 57, 496 (1958).
- 24) Inter. Centre for Diffraction Data. Vol. Inorganic 11 - 15 "Powder Diffraction file".
- 25) Joint Army-Navy-Air force (JANAF), Thermochemical Tables, 2nd ed; NSRDS-NBS 37, 1971.
- 26) W. G. Moffat, G. W. Pearsall and Wulff, The Structure and Properties of Materials, Vol. 1, John Wiley and Sons, Inc; New York, 1964.
- 27) N. A. Toropov, V. P. Barzakovskii, I. A. Bondai, and Yu. P. Udalov, Handbook of Phase Diagrams of Silicate Systems, Vol. 11. Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, Israel, 1977.
- 28) R. Wollast, Proceedings of the 8th Conference on the Silicate

Industriy. Akademiiai Kiado, Budapest, Hungary, 1966.

- 30) B. M. Stishov and N. V. Belov. Dokl. Akad. Nauk 143, 951 (1962).
- 31) R. K. Iler, The Chemistry of Silica, John Wiley and Sons, Inc. N. Y. 1979.
- 32) B. Alexander, Silica and Me, Anchor Books, Doubleday and Co; Inc; Garden City, N. Y. 1967.
- 33) N. P. Tucker, J. Iron Steel Inst. London 15 (1927) 412.
- 34) R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures, Vol 1, 2nd ed; Interscience Publishers, a division of John Wiley and Sons, Inc; N. Y. 1963.
- 35) W. V. Gampel, Us patent No. 2972 521 (1961).
- 36) L. P. Hunt, V. D. Dosaj, J. R. McCormick and L. D. Crossman, 12th IEEE Photovoltaic Specialist Conference Record IEEE, New York, (1976).
- 40) F.J. Tone, US Patent NO. 937 120 (1909).
- 41) Idem, Us Patent No. 921 183 (1909).
- 42) H. N. Potler, Us Patent No. 908 130 (1908).
- 43) M. J. Udv. Us Patent No. 2823 983 (1958).
- 44) R. H. Hopkins et al. J. Cryst. Growth, 42, (1977), 493.
- 45) Redfield, Proc. 15th IEEE Photovoltaic Spec. Conf. Orlando (Florida) (1981) p. 1179.
- 48) H. Brandhorst and G. Bernetwicks, Proc. 14th Photovoltaic Spec. Conf. S. Diego (1980) 667.
- 49) R. H. Hopkins et al; Report DOE/JPL 954 331 (1978).
- 50) D. M. Coldwell, High Temp. Sci. 8 (1976) 309.
- 51) G. F. Wakefield, T. L. Chu, P. D. Maycock, 11th IEEE Photovoltaic Specialist Conference Record (IEEE, N. Y. 1975)

49.

- 72) G. F. Wakefield T. L. Chiu, G. A. Brown and V. Harrap, Texas Instruments, Final Report, National Science Foundation Report No. Aer 75-03972, 1975 (USA).
- 53) C. D. Graham, A. G. Mcdiarmid, G. T. Noel, D. P. Pope, M. Wolf J. N. Zemel, L. D. Crossman, V. D. Dosej, L. P. Hunt and J. R. McCormick, University of Pennsylvania and Dow Corning Corporation, second semi-annual Report, National Science Foundation Contrat No. NSF/GI-29729X, 1975. (USA).
- 54) L. P. Hunt, 11th IEEE Photovoltaic Specialist Conference Record (IEEE N. Y. 1979). 259.
- 55) J. M. Olson and K. L. Karleton, J. Of the Electrochem. Soc. 128 (1981) 1940.
- 56) E. J. Frager and B. J. Welch. Termochim Acta. 22 (1977) 1179-1182.
- 57) G. M. Rao, D. Elwell, R. S. Feigelson. Soc. Electrochem Sci. and Technology 127 (1980) 1940.
- 58) R. C. De Matter, D. Elwell, R. S. Feigelson. J. of the Electrochem. Soc. 128, 8 (1981) 1712-1714.
- 59) Rice Sitation US. Department of Agricultural Bulletin. 1979 Washington D. C. 20250.
- 61) Raivir Singh, B. K. Dhindhaw. Proc. of the Int. Solar Energy Soc. Conf. N. Delhi. In. Ed. F. Winters and M. Cox. (1978) 1754.
- 62) J. A. Amick, J. Electrochem. Soc. 129, 4, 1982. 864-866.
- 63) M. A. Hamed, I. A. Katab. Termochim. Acta. 48 (1981)
- 64) P. Bartha, A. Hippertz, Proc. Rice-byprod. Util Int. Conf:

Valencia, 1974.

- 65) D. M. Ibrahim, M. Abdel Bazik, S. A. El - Hawal; F. Nour.
Prog. Rep. 11, Natl. Res. Centre, Cairo, 1979.
- 66) C. N. Fenner, Am. J. Sci 4 (1913) 331.
- 67) D. M. Hibrain, S. A. El - Hawal, F. M. Abdel - Kerim.
Termochim. Acta, 37, (1980). 307.
- 68) ibid Termochim. Acta 37 (1980) 332.
- 69) J. A. Amick, J. U. Milewaki, N. Mex and F. J. Wright. US
Patent No. 4214920 (1980) (USA).
- 70) L. P. Hunt, J. P. Diemkes, J. A. Amick, A. Schei and K.
Larsen, Rice hulls as a raw material for producing silicon.
J. of the electrochem. Soc. 131, 7 (1984).