

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"CARACTERIZACION DEL CONTENIDO DE SiO₂ EN
CASCARILLA DE ARROZ Y SU USO POTENCIAL
COMO PRECURSOR DE CERAMICAS"

T E S I S

PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A

MANUEL EDUARDO ESPINOSA PESQUEIRA



MEXICO, D. F.

1996

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: PROF. JOSE LUZ GONZALEZ CHAVEZ
VOCAL: PROF. VICTOR MANUEL CASTAÑO MENESES
SECRETARIO: PROF. VENTURA RODRIGUEZ LUGO
1 er. SUPLENTE: PROF. MARIA DEL ROCIO CASSAIGNE HERNANDEZ
2 do. SUPLENTE: PROF. JULIO CESAR AGUILAR CORDERO

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA : INSTITUTO DE FISICA

ASESOR DEL TEMA



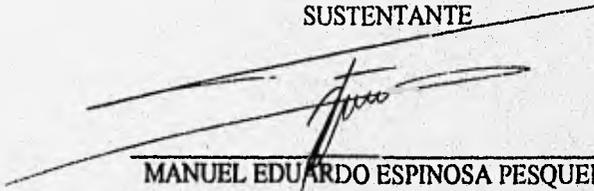
VICTOR MANUEL CASTAÑO MENESES

SUPERVISOR TECNICO



VENTURA RODRIGUEZ LUGO

SUSTENTANTE



MANUEL EDUARDO ESPINOSA PESQUEIRA

Este trabajo de tesis lo dedico con mucho cariño a todas aquellas personas que compartieron conmigo momentos inolvidables, que son y seguirán siendo parte de mi vida.

A mi Padre Manuel Espinosa Bram:

Por todo el amor y apoyo incondicionales que siempre me has brindado, así como tus sabios consejos. Y porque supiste inculcar en mi la visión, tenacidad y perseverancia que hoy son parte fundamental de tu hijo.

A mi Madre Marisela Pesqueira de Espinosa:

Por toda la comprensión y el amor que me diste siempre; por que me enseñaste que la sencillez es y debe ser una de las virtudes que los hombres debemos por siempre cultivar.

A mis Hermanas Ruth Ivonne y Diana Marisela Espinosa Pesqueira:

Por todos esos momentos de felicidad y ternura que he compartido con esos dos hermosos tulipanes que son mis ustedes. Recuerden que tendrán mi apoyo sin objeción alguna toda la vida.

† A mi Abuela Ma.de Luz Bram:

Le dedico este trabajo a esa mujer excepcional que siempre llevare en mi corazón.

† A mis Tíos Margaret, Mela y Kent:

Por que fueron una parte muy importante en el desarrollo de mi infancia y adolescencia, dejando en mi recuerdos maravillosos.

A mis Tíos Andrea, Rima, Felipe y Sergio:

Por su gran entusiasmo y consejos hacia conmigo por que mas que tíos los considero mis amigos.

A mis Tíos Paty y Eduardo:

Por todo el cariño que siempre me han demostrado y por todo el apoyo que me han ofrecido cuando los he necesitado.

A mis Primos Paty, Jaqueline, Luis, Sergio:

Con los cuales he crecido y espero que sigamos siempre juntos.

A Oscar Lagos Z.:

Por la gran amistad que hemos forjado durante estos años, pues más que un amigo tu sabes que te considero mi hermano, sabes que conmigo cuentas para todo.

A Alois Lark D.:

Me siento muy orgulloso de que seamos tan buenos amigos y has de saber que aprecio enormemente tu amistad.

A Roberto Ureña F.:

Espero que la amistad que comenzó en la universidad dure por siempre.

A José Estrada.:

Por que en ti encontré un amigo en el cual siempre puedo contar, espero que nuestra amistad crezca día a día

A Vicente Zenith C.:

Por todo el apoyo de verdadero amigo que me brindaste desde que comenzó nuestra amistad.

A José Campos T.:

Un amigo como tú es para conservarse siempre.

A todas las personas que con el transcurso del tiempo han sabido ser mis amigos:

Rodolfo G., Rail M., Fermín S., Guillermo A., Israel N., Jorge F., Miguel Angel S., José G., Diego R., Mauricio Y., Ricardo M., Ricardo G., Hiram T., Pablo T., Andrey Z., Omhar C., Leopoldo E., David F., Joaquín C., Carlos S., Carla de la F., Jorge A., Francisco R., Carolina A., Leticia C., Gilberto M., Rodolfo E., Rebeca D.,

AGRADECIMIENTOS

Para el desarrollo de esta tesis fue necesaria la interacción con diversas personas, las cuales demostraron en todo momento su carácter desinteresado y mediante estas páginas es mi deseo agradecerles.

Al Dr. Victor Manuel Castaño Meneses, por la excelente dirección de este trabajo, también es mi deseo agradecerle el apoyo incondicional que brindó así como por el tiempo que se tomó para aclarar muchas de las dudas que surgían el camino y finalmente por que en él encontré un colaborador y un amigo.

Al Dr. José Luz González Chávez, le agradezco todo el apoyo ilimitado que me brindó durante el desarrollo de esta tesis, así como todos los recursos que me fueron facilitados en su laboratorio.

Al M.en C. Ventura Rodríguez Lugo, por la excelente supervisión del presente trabajo así como la correcciones y comentarios que sirvieron para el desarrollo de éste.

Al M. en C. Eric Mauricio Rivera Muñoz, es mi deseo agradecerle todas sus correcciones y sugerencias las cuales permitieron desarrollar esta tesis de licenciatura, así como la amistad que se ha ido forjando desde el comienzo de este trabajo.

A la Q. Judith Chávez, por el apoyo ofrecido durante el manejo del equipo de polarografía, así como todo el tiempo dedicado a la resolución de dudas.

Al Q. Julio Cesar Aguilar, por su apoyo desinteresado durante el manejo del equipo polarográfico.

Al Sr. José Ignacio Golzarri, por el apoyo prestado durante el manejo del equipo de microscopía óptica.

Al M. en C. Salvador Viquez Cano, por la asesoría proporcionada en el desarrollo del modelo matemático.

A la Dra. Ma. Antonieta Mondragón, por la información proporcionada sobre la técnica de espectroscopía infrarroja (FTIR).

A la Sra. Vicky Vázquez, por todo el apoyo que incondicionalmente me brindó en la utilización del equipo de computo, y por su amistad que en lo particular aprecio mucho.

Al Sr. Edgar Méndez Moreno, por su ayuda en los diversos aspectos de índole técnico, así como el haber ofrecido su amistad la cual tiene para mi un incalculable valor.

Al Sr. Alfredo Sánchez, por su apoyo durante el revelado de las micrografías obtenidas en microscopía óptica.

A la M. en C. Jaqueline Cañetas, por el manejo en el equipo de microscopía electrónica de barrido, para la obtención de resultados.

Al Sr. Edilberto Hernández, por el apoyo técnico proporcionado en el difractor, para la obtención de resultados de difracción de rayos x.

Al Dr. Octavio Novaro, director del Instituto de Física de la UNAM, por haberme permitido formar parte de este Instituto como estudiante asociado.

A la Universidad Nacional Autónoma de México la cual me ha permitido formarme académicamente, y en especial a la Facultad de Química.

**CARACTERIZACION DEL CONTENIDO DE SiO₂ EN
CASCARILLA DE ARROZ Y SU USO POTENCIAL
COMO PRECURSOR DE CERAMICAS**

INDICE

INTRODUCCION.	1
CAPITULO 1: CARACTERISTICAS MORFOGENICAS DE LA CASCARILLA DE ARROZ.	
1.1 Morfología y Estructura de la Cascarilla de Arroz	4
1.2 Propiedades y Características de la Cascarilla de Arroz	7
1.3 Composición Química.	8
1.4 Usos de la Cascarilla de Arroz.	9
1.4.1 Uso como Alimento para Animales.	10
1.4.2 Usos en la Agricultura.	10
1.4.3 Uso como Combustible.	11
1.4.4 Uso en la preparación de Alimentos.	12
1.4.5 Uso en la Producción de Químicos Orgánicos.	13
1.4.6 Uso en la Producción de Carbón.	14
1.4.7 Uso en la Producción de Químicos Inorgánicos	14
1.4.8 Uso en la preparación de Abrasivos.	15
1.4.9 Uso en la Manufactura de Material Refractario y Aislante	15
1.4.10 Uso en Materiales de Construcción.	16
1.4.11 Uso en la Preparación de Materiales Plásticos.	17
1.4.12 Uso en Control de Contaminantes.	17
1.4.13 Uso como Ayuda de Presión y Filtrado.	17
1.4.14 Uso en Materiales Cerámicos.	18
1.4.15 Otros Usos.	18

CAPITULO 2: TECNICAS DE CARACTERIZACION.

2.1 Polarografía.	21
2.1.1 Proceso Polarográfico.	23
2.1.2 Polarografía de DC y Muestreo de DC.	24
2.1.3 Polarografía de Pulso.	25
a) Polarografía de Pulso Normal.	25
b) Polarografía Diferencial de Pulso.	26
2.2 Difracción de Rayo X.	28
2.3 Espectroscopia Infrarroja.	33
2.3.1 Variables en el Funcionamiento de los Espectrofotómetros.	36
2.3.2 Método de Espectroscopia de Reflectancia Difusa.	37
2.3.3 Ecuación de Kubelka-Munk para Mediciones Cuantitativas.	38
2.3.4 Mediciones que Afectan los Datos Espectrales.	39
a) Índice de Refracción de la Matriz y la Muestra.	39
b) Tamaño de Partícula.	40
c) Homogeneidad y Cantidad de la muestra.	40
d) Concentración.	41
2.4 Microscopía Optica.	42
2.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).	43

CAPITULO 3: DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Polarografía Diferencial de Pulso.	48
--	----

CAPITULO 4: RESULTADOS.

4.1 Polarografía Diferencial de Pulso.	54
4.2 Difracción de Rayos X.	77
4.3 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.	79
4.4 Microscopía Optica.	81
4.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	85

CAPITULO 5: DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

5.1 Polarografía	90
5.2 Difracción de Rayos X	99
5.3 Espectroscopía Infrarroja	99
5.4 Microscopía Óptica	99
5.5 Microscopía Electrónica de Barrido	100

CAPITULO 6: CONCLUSIONES **102**

BIBLIOGRAFIA **105**

INTRODUCCION

Los tres aspectos fundamentales que conforman a la ciencia de materiales son el estudio de las propiedades, estructura y procesamiento de los nuevos materiales.

Desde el punto de vista de la caracterización de la estructura química existen una serie de técnicas que permiten realizar este estudio. Sin embargo al ser procesados estos materiales, las técnicas de caracterización convencionales no siempre logran proporcionar toda la información que se necesita. Por consiguiente se buscan nuevas técnicas de caracterización para ser aplicadas, con el propósito de que proporcionen la información necesaria sobre la estructura química de estos materiales. A esto se debe que para el desarrollo del presente trabajo se haya utilizado la técnica de Polarografía Diferencial de Pulso como técnica de caracterización principal de la estructura química del SiO_2 obtenido a partir de la segunda etapa de pirólisis de la cascarilla de arroz¹ en una atmósfera inerte de argón. La Polarografía Diferencial de Pulso se utiliza por primera vez como una técnica de caracterización de estos materiales.

La Polarografía Diferencial de Pulso es una técnica electroquímica analítica que permite detectar concentraciones muy bajas de muestras en solución acuosa, en nuestro caso es el análisis del complejo de silicomolibdato ($\text{Si}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})^{4-}$) en medio ácido, este complejo se forma a partir de Si que proviene del SiO_2 contenido en la cascarilla de arroz pirolizada en su segunda etapa en una atmósfera inerte de argón a 1300°C a distintos tiempos de pirólisis 2, 4, 8 y 12 horas. Para lograr este tipo de análisis es importante desarrollar primero el complejo en medio acuoso y en medio ácido a partir del Si contenido en el reactivo de metasilicato de sodio pentahidratado ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$). El estudio previo en la formación y comportamiento de este complejo en medio ácido y medio acuoso, permite ver el tipo de señal que se obtiene así como el potencial al cual se presenta.

Las técnicas de caracterización como son Difracción de Rayos X y Espectroscopía Infrarroja (FTIR) proporcionan la información previa a la composición química de la muestra de cascarilla de arroz. Las técnicas de Microscopía Óptica y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) proporcionan la información morfológica de las muestras de cascarilla de arroz pirolizadas en su segunda etapa.

En el **capítulo 1** se describen las características morfológicas de la cascarilla de arroz, tanto de la superficie externa como interna, también se describen algunos de los usos más comunes de ésta.

En el **capítulo 2** se presenta la explicación de cada una de las diferentes técnicas de caracterización (Polarografía, Difracción de Rayos X, Espectroscopía Infrarroja (FTIR), Microscopía Óptica y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

El **capítulo 3** describe el procedimiento experimental de la técnica de Polarografía Diferencial de Pulso que se sigue para hacer la caracterización del SiO_2 contenido en la cascarilla de arroz.

En el **capítulo 4** se muestran los resultados obtenidos a partir de todas las técnicas de caracterización utilizadas, descritas en el capítulo.

El **capítulo 5** muestra el análisis e interpretación de los resultados obtenidos en el capítulo anterior.

Para concluir en el **capítulo 6** se presentan las conclusiones que se obtienen a partir del análisis cualitativo llevado a cabo mediante las diferentes técnicas de caracterización utilizadas durante el desarrollo de este trabajo de tesis.

CAPITULO 1

Características Morfogénicas de la Cascarilla de Arroz

El estudio de la cascarilla de arroz tiene gran importancia, ya que presenta una atractiva posibilidad para la obtención y formación de nuevos materiales como lo son el SiO_2 y el SiC , los cuales presentan buenas propiedades como elevada dureza, alto punto de fusión, resistencia a los agentes químicos, bajo coeficiente de expansión térmica entre otras. La cascarilla está constituida por un alto contenido de SiO_2 (sílice) y C (carbón), etc. A través de procesos adecuados es posible obtener estos (compuestos o fases), por ejemplo el $\beta\text{-SiC}^1$, La síntesis se obtiene mediante la pirólisis de la cascarilla de arroz, estos procesos se han descrito mejor en un trabajo anterior¹. De esta manera resulta interesante presentar las características de la cascarilla en las siguientes secciones.

1.1 Morfología y Estructura de la Cascarilla de Arroz ²

La cascarilla de arroz es una bráctea floral la cual recubre el cariósipide o grano en la maduración y permanece adherida y unida estrechamente al grano.

El cariósipide está envuelto por las brácteas internas o superiores, las cuales reciben el nombre de " glumillas ". La más grande se llama lema y la pequeña paléa. En la glumilla se distinguen cuatro paredes; la cutícula cubre la epidermis externa, entre ésta y la epidermis interna se encuentra el esclerénquima y el parénquima.

En la epidermis externa se insertan pelos de manera numerosa y densa, y dependiendo de la especie de arroz éstos se presentan o no. En la especie japónica estos pelos aparecen mas no así en la subespecie Indica.

La cascarilla tiene un arreglo característico en su estructura externa como se observa en la Figura 1.1.

Las paredes irregulares y sinuosas³ de las células epidérmicas externas se presentan como arreglos axiales con pelos unicelulares (dependiendo la especie) simples y de espesor irregular distribuidos en ambos lema y paléa.

La superficie externa de la cascarilla⁶ se compone de elementos rectangulares dentados, la sílice se encuentra en un estado altamente concentrado en el exterior de la corteza dentada.

La capa interna de la cascarilla es estriada y de capas fibrosas hipodérmicas. Las células del parénquima son generalmente esponjosas y alargadas con el contorno ondulado.

Las capas epidérmicas internas tienen células anchas generalmente isodiamétricas (Fig. 1.2)

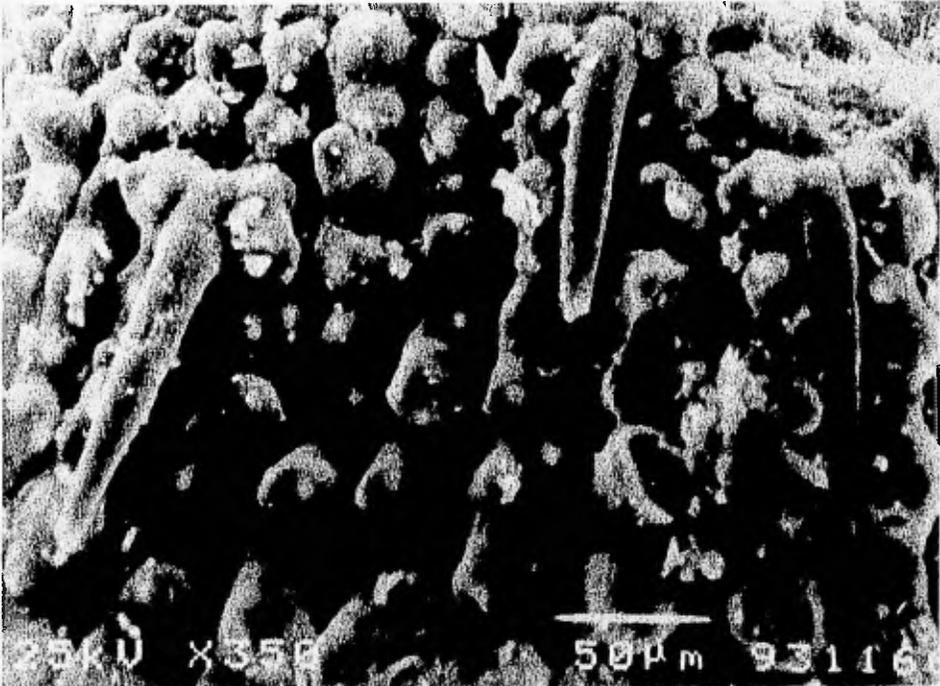


Figura 1.1.- Superficie externa de la cascarilla de arroz, claramente se ven los elementos regulares dentados del orden de 25 μm y la presencia de pelos.

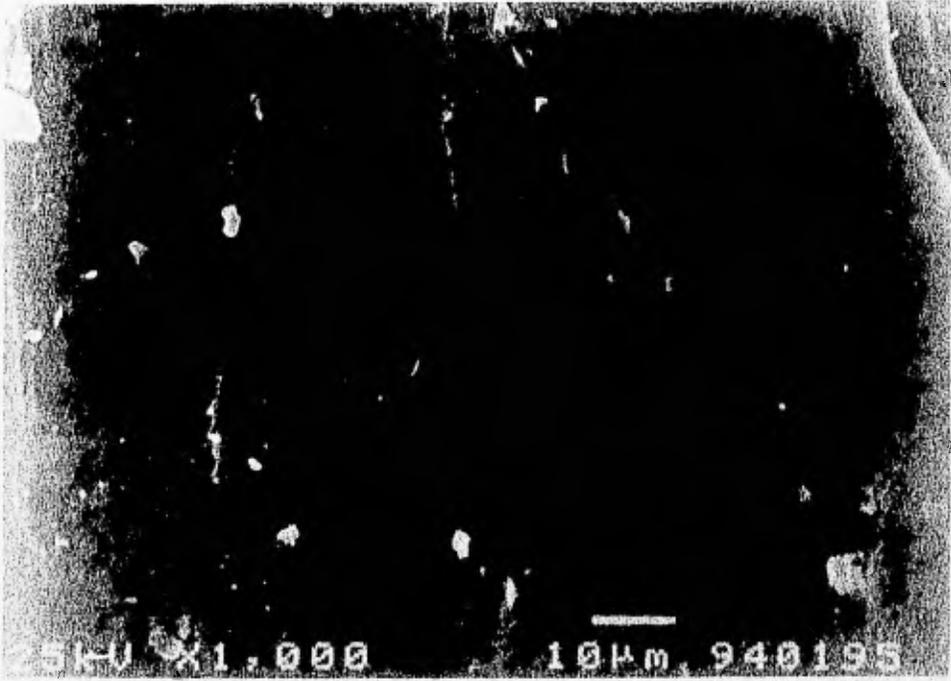


Figura 1.2.- Parte interna de la cascarilla de arroz, se observa que la superficie es casi totalmente plana y esta libre de la presencia de pelos.

1.2 Propiedades y Características de la Cascarilla de Arroz ²

El color de la cascarilla de arroz depende de su especie y origen, puede ser amarillo pajizo o puede poseer un ligero color rojo-cobrizo o café-grisáceo. La mayor dimensión que logran alcanzar las glumillas es de 5-9 mm esto es paralelo al tamaño del grano de arroz.

La cascarilla de arroz absorbe muy poco la humedad exterior y tiende a reducir los intercambios hídricos para quedar en equilibrio con un contenido de humedad de 14-15 % del grano de arroz cuando la humedad relativa del ambiente es de 90 %.

La dureza de la cascarilla, medida en función de la resistencia relativa al rayado según la escala de Mohs, oscila entre 6.0 y 6.5, índices muy parecidos al valor de la arena. El grado de dureza y la capacidad de abrasión de la cascarilla⁵ se conocen bastante bien, pues cuando se transporta con equipo de tipo neumático, éste sufre un gran desgaste en los materiales que lo componen.

La densidad real de la cascarilla de arroz es de 0.735 g/cm^3 pero debido a su gran volumen presenta una densidad aparente de 0.100 g/cm^3 . La cascarilla de arroz se puede embalar comprimiéndola, con lo cual se alcanza una densidad de 0.400 g/cm^3 . La densidad de las cenizas de la cascarilla de arroz oscilan entre 0.100 y 0.200 g/cm^3 dependiendo de la duración e intensidad de la combustión que se realice.

El poder calorífico de la cascarilla de arroz tiene un intervalo de entre 3000 a 3600 kcal/kg, este valor representa aproximadamente la mitad del poder calorífico que tiene el carbón natural. El peso de la cascarilla varía en un intervalo de 16 a 26 % con respecto al peso total del grano. Por último la cascarilla arde de 800 a 1000°C.

1.3 Composición Química ²

La composición química de la cascarilla de arroz es compleja debido a que difiere según el tipo de arroz, según las técnicas que se realizan para la molienda y la forma de hacer los análisis de la composición.

La celulosa y las hemicelulosas (principalmente pentosas) constituyen la mayor parte de los carbohidratos presentes en la cascarilla de arroz. Los datos sobre los componentes de la cascarilla de arroz más representativos en materia seca se presentan en la tabla 1.3.1.

Tabla 1.3.1.- Componentes de la cascarilla de arroz más representativos².

Componentes	% en peso
Pentosas	20.56
Celulosa bruta	48.48
Lignina	21.29
Cenizas	18.00

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

También se tiene referencia de constituyentes orgánicos e inorgánicos en por ciento en peso (tabla 1.3.2).

Tabla 1.3.2.- Por ciento en peso de algunos constituyentes orgánicos que contiene la cascarilla de arroz².

Componentes Orgánicos	% en peso
Proteína bruta	1.8 a 2.6
Grasa Bruta	0.56 a 0.81
Extractos no nitrogenados	29.9 a 30.8
Fibra bruta	44.5 a 46.3

El valor aproximado de los compuestos nitrogenados contenidos en la cascarilla de arroz está próximo al 3 %, lo cual es un valor en extremo bajo.

Entre los compuestos orgánicos se encuentran indicios de vitaminas: Tiamina, Riboflavina, Niacina y ácidos orgánicos: oxálico, cítrico, acético, málico, fumárico y succínico.

1.4 Usos de la Cascarilla de Arroz⁴

La cascarilla de arroz tiene varias formas de ser utilizada y cada una de ellas se ve afectada por los siguientes factores, que difieren de acuerdo a las condiciones de medio ambiente y especie de arroz que se trate

- 1) Cantidad y tipo de molinos que se encuentran en un lugar y en sus alrededores.
- 2) Capacidad del molino, que determina si es posible surtir la cascarilla a éste.
- 3) Usos actuales en algún área y cantidades que intervienen en dichos usos.
- 4) Abastecimiento regular.
- 5) Transporte y almacenamiento para la cascarilla y sus productos.
- 6) Mercado potencial para el (los) producto(s).
- 7) Relación económica con la competencia de los materiales primarios y los productos.
- 8) Disponibilidad de tecnologías.
- 9) La intervención de las tecnologías en el desarrollo económico y el aprovisionamiento de empleos en general y en una localidad específica.
- 10) Problemas potenciales de contaminación y la disponibilidad de tecnologías para resolver el problema.

Estos puntos tienen un valor muy importante en el desarrollo de los diferentes usos de la cascarilla de arroz, a continuación se mencionan los usos más significativos de ésta.

1.4.1 Uso como Alimento para Animales ⁴

En la mayoría de los países productores de arroz se presenta este uso de la cascarilla y sin embargo se encuentran reportes contradictorios en este aspecto pues resulta perjudicial y algunas veces fatal cuando es utilizado en ganado. La cascarilla de arroz no tiene valor alimenticio, su total digestión es muy poca y si es ingerido sólo no se puede asimilar.

La cascarilla es útil como la parte poco digerible en la alimentación del animal, tiene la desventaja de presentar efectos adversos inmediatos en el ganado durante el crecimiento y en el desarrollo posterior a éste, pero el problema principal viene en el ganado lechero puesto que la calidad de la leche disminuye afectando la producción. Se ha tratado de probar la cascarilla como alimento en otros animales tales como cerdos, ovejas, caballos, mulas y otros ruminantes.

Aparentemente existe un límite en el nivel que puede ser suministrado en la dieta del ganado vacuno, puesto que un exceso en el porcentaje de la cascarilla trae consigo una disminución de ganancia alimenticia para el ganado, por lo cual se debe buscar cuál debe ser el nivel óptimo en la dieta de estos animales.

1.4.2 Usos en Agricultura ⁴

Los usos de la cascarilla de arroz en la agricultura son como fertilizante, como reacondicionador del suelo, como una capa de hojas, como composta⁵ o también como cama para los animales.

El valor como fertilizante es bajo en términos de K_2O , P_2O_5 , CaO y en nitrógeno orgánico. Otros materiales junto con la cascarilla de arroz, los cuales contienen lignocelulosa, logran ser convertidos en material fertilizante a partir de una reacción exotérmica con H_2SO_4 y H_3PO_4 , siendo neutralizada después con K_2CO_3 y NH_4OH .

La cascarilla de arroz contiene guanina, que es posible aislarla y es un buen promotor del crecimiento de la planta; además se sabe que al descomponerse la cascarilla en el suelo, aumenta la cantidad de fósforo a éste, quizá el desplazamiento de iones fosfato al suelo se deba al silice (SiO_2) que existe en ella.

Otro uso es para incrementar la producción de caña de azúcar mediante la preparación del suelo a partir de materiales celulósicos, los cuales se encuentran en la cascarilla de arroz y restauran el suelo. Primero es tratado con álcali o ácido sulfúrico para producir carbón activado al cual se le adiciona el material celulósico y así la mezcla pueda ser apilada e incubada; el tratamiento aumenta la eficiencia y acelera la descomposición de la materia celulósica. A la cascarilla de arroz se le puede dar el tratamiento de manera similar.

El adicionar cascarilla de arroz y sus cenizas al suelo aumenta la cantidad de silice que toma la planta con lo cual se evita el ataque de insectos y se vuelve más resistente a las enfermedades. Pero existe un problema, el pretratamiento del suelo con cascarilla y sus cenizas da muy elevados productos pero retarda la germinación de la semilla y el crecimiento rápido de la planta debido al bajo contenido de nitrógeno, tiene un efecto adverso de manera transitoria con respecto al nitrógeno del suelo.

Otro uso de la cascarilla, que consiste en una ayuda efectiva para lograr una distribución equilibrada de pequeñas semillas, tales como las de pasto sembradas con taladro, aquí la cascarilla sirve como una efectiva capa en la dispersión equitativa de las semillas.

Por lo anterior, podemos apreciar que los usos de la cascarilla de arroz en la agricultura son limitados.

1.4.3 Uso como Combustible⁴

La cascarilla de arroz también puede ser utilizada como ladrillo en hornos, como un componente del combustible en hornos y otra pequeña porción como combustible casero, principalmente para calentar agua. Tiene un poder calorífico² de (3000-3600) kcal/kg. Aproximadamente, sólo el sesenta por ciento de la cascarilla de arroz puede ser volatilizada y aprovechar su potencial calorífico, el resto se encuentra junto con el carbón.

Esta no produce flama como otros combustibles por lo que su uso doméstico e industrial se ve limitado. Al ser considerada como combustible, ésta presenta la ventaja de que al ser quemada; sus cenizas sólo se tienen que enterrar pero estos procesos presentan problemas de polución, además de que su poder calorífico es bajo (como ya se ha mencionado anteriormente).

Es posible mezclar cascarilla de arroz con madera o carbón y hacer "pastillas"⁵ por lo cual el poder calorífico de este combustible puede ser incrementado. Claro que en la mezcla de estos componentes debe ser menor la cantidad de madera y carbón para que presente una ventaja económica.

De la cascarilla se puede obtener algunos combustibles como lo son los subproductos alquitranados y el gas combustible. Algunas plantas han realizado el proceso para la producción de gas el cual tiene un poder calorífico de 5.34 Kcal/l, este tipo de combustibles no pueden ser utilizados en cualquier país para su uso doméstico debido al costo y a la compatibilidad con los métodos tradicionales, al igual que para industrias incluyendo aquellas del sector pequeño; el costo generado en la producción de gas a partir de la cascarilla de arroz puede no ser tan económico en comparación con otros combustibles. Como sea, es significativo que el gas y aceites obtenidos a partir de la cascarilla de arroz presentan bajo contenido de azufre.

También se pueden producir aceites a partir de desechos de agricultura y es provechoso si se logra realizar la combinación adecuada.

1.4.4 Uso en la Preparación de Alimentos ⁴

La cascarilla de arroz tiene un bajo contenido alimenticio² por la gran presencia de ceniza, fibra y cantidades pequeñas de proteína, grasas digeribles y vitaminas, por lo que tiene un límite en las aplicaciones en la preparación de los alimentos (como ya se ha mencionado con anterioridad).

La producción de levadura comestible a partir de la cascarilla es posible si se logra extraer la glucosa y ésta se fermenta para obtener alcohol y como subproducto levadura comestible. El proceso parece atractivo y aun más si se combina con químicos orgánicos e inorgánicos.

1.4.5 Uso en la Producción de Químicos Orgánicos ¹

Uno de los caminos más prometedores en el uso de la cascarilla de arroz, es que de ser un subproducto agrícola se convierta en materia prima.

La cascarilla de arroz puede ser una ayuda para el ahorro de petróleo a través de un uso alternativo, como parte de la alimentación de productos químicos los cuales basan su producción en dicho hidrocarburo.

La cascarilla de arroz es particularmente apropiada para la producción en bajo tonelaje de químicos, una variación en los químicos orgánicos ha sido realizada a partir de la materia orgánica de ésta. La hemicelulosa en presencia de ácidos minerales puede ser hidrolizada, el xilol puede ser recuperado de la hidrólisis por cristalización y finalmente se usa como un ingrediente alimenticio o como aditivo. Los derivados como furfural, xilitol, ácido xilónico tienen una extensa aplicación.

El xileno se convierte en furfural en la deshidratación seguido del anillo completo, los catalizadores que se pueden utilizar en la reacción son ácido clorhídrico, ácido fosfórico y ácido sulfúrico, siendo este último el mejor catalizador debido a la ausencia de ácido en los vapores a partir del hidrolizado (también se asocia con la ausencia de problemas de corrosión y las bajas concentraciones de ácido sulfúrico libran de la tendencia a corrosión a la fase líquida).

El furfural^{3,5} se obtiene en un reactor de cama fija y tiene extensa aplicación como solvente orgánico, como intermediario en la producción de nylon, para la síntesis de di y tetrahidrofuranos, así como en la producción de fármacos, fungicidas y preservativos. La materia orgánica de la cascarilla de arroz puede ser convertida en un químico industrial útil, tal como el ácido acético, ácidos sulfoligilínicos, etanol, furfural y xilitol. El residuo inorgánico que queda del proceso es prácticamente limpio.

1.4.6 Uso en la Producción de Carbón⁴.

Existen algunos reportes en la producción de carbón activado a partir de la cascarilla de arroz. El carbón es esencialmente ceniza carbonosa y se utiliza como agente decolorante, para licores de azúcar, soluciones de calomel, aceites, en aguas residuales, etc. El carbón es un material fino el cual ha presentado ciertas desventajas en los procesos de decoloración.

El carbón se activa con cloruro de zinc, cloruro de calcio, alúmina, ácido bórico, borato de aluminio, fosfato de amonio, cloruro de manganeso, hidróxido de sodio, ácido sulfúrico y cloruro de amonio. El carbón que produce a partir de la cascarilla presenta una actividad industrialmente inestable, por lo que es poco probable que tenga algún uso como agente decolorante.

1.4.7 Uso en la Producción de Químicos Inorgánicos⁴.

El componente inorgánico de la cascarilla es la ceniza, la cual constituye alrededor del 18 % de ésta. La composición de la ceniza se presenta en la tabla 1.4.1. En ella predomina la sílice amorfa.

Tabla 1.4.1.- Composición de las cenizas de la cascarilla de arroz⁴.

Componentes de la Ceniza	%
SiO ₂	95
K ₂ O	1
CaO	1
P ₂ O ₅	2
Na ₂ O ₃ , MgO y Fe ₂ O ₃	1

La ceniza^{2,4,5} tiene un extenso uso como relleno, como aditivo, para tratamiento del suelo, para purificación del agua, como un componente en abrasivos, cerámicas, refractarios, alfarería de vidrio, cementos hidráulicos, cementos y mezclas de concreto, en la fabricación de ladrillos especiales de alta calidad, etc, para todos estos recursos el sílice es el recurso principal por tener excelentes propiedades aislantes y de absorción de calor.

El carburo de silicio se produce mediante la pirólisis en dos etapas de la cascarilla de arroz, en una atmósfera inerte (argón); la primera etapa de pirólisis se efectúa en un intervalo de temperatura que va de 750°C a 850°C durante 3 horas, lo que permite obtener una muestra con un 17.7% de SiO₂ y un 22.5% de Carbón; en la segunda etapa la temperatura de pirólisis está comprendida entre 1300°C a 1400°C durante diferentes intervalos de tiempo 2, 4, 8 y 12 horas, con lo cual es posible generar la reacción entre el SiO₂ y el C para obtener el β-SiC.

1.4.8 Uso en la Preparación de Abrasivos ⁴.

La cascarilla de arroz puede ser usada como abrasivo, como agente de limpieza, pulidor, lustrador y como material suave de barreno. La cascarilla de arroz es efectiva en la limpieza rápida y se obtiene brillo en metales como acero, aluminio, partes de bronce, pequeñas partes de plástico, etc., también puede ser utilizada para pulir gemas maltratadas.

La mezcla de cascarilla de arroz en un 40 % junto con la mazorca de maíz triturada² forma un excelente material para limpiar partes internas de motores, como cilindros, pistones y otras partes, la limpieza es buena, rápida y económica. No hay remoción del metal o disturbio en la tolerancia en partes cercanas de la maquinaria. Este puede ser otro uso provechoso de la cascarilla de arroz.

1.4.9 Uso en la Manufactura de Material Refractario y Aislante ⁴.

Uno de los principales usos potenciales y provechosos de la cascarilla (especialmente su ceniza) es la fabricación de materiales refractarios. La baja conductividad térmica, alto punto de fusión, baja densidad, alta porosidad, además de otras cosas, hacen de la ceniza una excelente materia prima para este propósito.

Los ladrillos fabricados a partir de cascarilla de arroz son excelentes aislantes del calor por encima de los 1450°C y poseen una buena resistencia a la compresión, son muy apropiados para ser utilizados en hornos. Estos ladrillos generalmente contienen 98 % ceniza y 2 % óxido de calcio y óxido de magnesio.

Los materiales refractarios ligeros están hechos de 75 % ceniza, 17 % silicato y 8 % adhesivo. Las chaquetas aislantes y ladrillos refractarios soportan la convectividad y radiación de la transferencia de calor.

El ladrillo refractario se caracteriza por su alta porosidad, aislamiento al calor, buen comportamiento mecánico y por su bajo coeficiente de expansión térmico, con lo cual se evita el goteo entre ladrillo y ladrillo, por lo que la cascarilla de arroz es prometedora en este campo.

1.4.10 Uso en Materiales de Construcción ⁴.

El uso de la cascarilla de arroz o su ceniza como un componente en materiales de construcción^{2,5}, ayuda a producir un concreto ligero, ladrillos, tejas y tablas, los cuales se producen con buenas propiedades térmicas y acústicas. La cascarilla de arroz ha sido utilizada como agente de relleno para la fabricación de artículos de cementantes.

Su presencia incrementa la resistencia de la mezcla y da un producto con propiedades térmicas y acústicas superiores. Para pastas de cementos el aumento en la cantidad de ceniza disminuye la velocidad de mezclado. Los cementos hidráulicos hechos a partir de cascarilla de arroz presentan resistencia a medios ácidos.

También puede ser utilizada en la fabricación de tablas, ya sean paneles suaves o duros, plafón decorativo y acústico, plafones porosos y tablas aislantes bajo techo.

La posibilidad de que la cascarilla de arroz pueda ser comprimida sin aditivos en una placa coherente y dura, combinada con una amplia gama de resinas regularmente disponibles, abre las puertas a una vasta área con más trabajo en el desarrollo apropiado y relativo de tablas arquitectónicas baratas; actualmente este tipo de tablas se usan sólo en salas de cine, auditorios y en pocas ocasiones en los hogares.

Para que el uso de la cascarilla de arroz pueda ser completo en ladrillos, pizarras, bloques etc², deberán ser los materiales a prueba de fuego y agua, por lo que este tipo de tratamiento puede llevar a un alto costo el uso del material.

1.4.11 Uso en la Preparación de Materiales Plásticos ⁴

La cascarilla de arroz ha sido utilizada para moldear materiales compuestos ("composites") junto con resinas así como fenolformaldehído, melamina, fenol y poliestireno. La inyección conjunta de cascarilla de arroz con poliestireno produce superficies de tipo madera. Este tipo de composiciones da una buena fuerza en los enlaces internos y una buena resistencia a la fractura.

El material amorfo de silicio carbonoso se prepara por la incineración controlada de la cascarilla de arroz la cual fue útil como relleno elastomérico y plastomérico.

Ceniza y cascarilla pueden ser utilizadas como relleno en una variedad junto con otros materiales, así como compuestos selladores, pinturas antiderrapantes, superficies aislantes, llantas, suelas de zapato, papel para tejados, etc. La cascarilla ha sido utilizada para producir baquelita, una resina termoplástica. Todos estos usos de la cascarilla parecen prometedores.

1.4.12 Uso en Control de Contaminantes ⁴

El carbón activado granulado preparado a partir de la cascarilla de arroz fue útil para el tratamiento de aguas residuales, las cuales se convierten en material purificado debido a la carbonización de la cascarilla de arroz en medio alcalino. El uso de este material en este campo está inexplorado y bastante prometedor.

1.4.13 Uso como Ayuda en compresión y Filtrado ⁴

La cascarilla de arroz puede ser utilizada en la compresión de frutas no cítricas como manzana, ciruela pasa, baya, uvas, etc. La cascarilla funciona como un agente canalizador para el flujo de jugo que se obtiene a partir de la fruta cuando ésta es presionada. La presencia de la cascarilla pretende obtener un mayor producto de jugo y un residuo de la fruta más seco. Para este uso sólo se puede utilizar cascarilla seleccionada lavada y esterilizada, con el fin de que el jugo obtenido no tenga variaciones de color ni sabor. Por otro lado, el uso de cascarilla en el proceso de cerveza como filtro no es satisfactorio. La cascarilla puede tener un uso importante en el campo de los jugos.

1.4.14 Uso en Materiales Cerámicos ^{4,5}.

La ceniza que se obtiene de la cascarilla de arroz tiene una forma fina por lo que no es necesario molerla. Se espera que la ceniza tenga una temperatura de flama menor a la temperatura de flama que se tiene actualmente en la industria cerámica y esto debido a su reactiva naturaleza. Estas propiedades hacen de la sílice una buena materia prima para la industrias: a) cerámica, b) alfarera, c) de vidrio, d) porcelana eléctrica, e) tejas. En el Instituto Tecnológico de la India se llevaron a cabo investigaciones en la ceniza blanca del óxido de sodio, en el óxido de calcio en forma de carbonatos, en el óxido bórico en la forma de ácido bórico y en combinaciones de alúmina. Los productos finales poseen una alta resistividad eléctrica, alta resistencia química hacia ácidos minerales y una baja temperatura de reacción comparada con la temperatura de reacción que presentan las porcelanas.

1.4.15 Otros Usos ^{1,2}.

A continuación se mencionan otros usos de la cascarilla de arroz.

- Uso en la industria de teñido.
- Uso en industrias fundidoras.
- Uso en aceites saponificables.
- Uso en la reducción de óxidos metálicos.
- Uso en la preparación de fibras artificiales.
- Uso en la fabricación de papel y tablas de papel.
- Uso en tratamiento de agua.
- Uso en la producción de tetracloruro de silicio.
- Uso en la producción de tetracloruro de sodio.
- Uso en la producción de tetracloruro de calcio.

El uso de la cascarilla de arroz en todas las diferentes actividades dependerá de la capacidad de producción de las arrocerías y un ritmo de producción estable.

Es de gran importancia conocer la composición y determinación de SiO_2 y SiC que se encuentran contenidos en la cascarilla de arroz (una vez realizado el proceso de pirólisis en la obtención del $\beta\text{-SiC}$), de aquí se sabe qué tan rentable puede llegar a ser en un futuro, y así, desarrollar nuevos usos en la **formación de los nuevos materiales y su tecnología.**

CAPITULO 2

Técnicas de Caracterización

En el presente capítulo se pretende describir los fundamentos básicos de las técnicas de caracterización, utilizadas en el estudio de las muestras obtenidas de la cascarilla de arroz pirolizada en su segunda etapa para la obtención del compuesto β -SiC a 1300°C durante 2, 4, 8 y 12 horas, después de eliminar el carbón que no reaccionó. Se presenta inicialmente la descripción de la técnica de **polarografía**, con la cual se quiere caracterizar el SiO_2 contenido en las muestras. La polarografía es una técnica electroquímica analítica bastante efectiva para especies en solución. En este caso la muestra original es sólida por lo que se le dió un tratamiento previo antes de ser llevada a una solución con características requeridas.

2.1 Polarografía.

La polarografía es una técnica electroquímica analítica⁷, en donde la corriente en un electrodo es medida como una función del potencial o voltaje aplicado a ese electrodo, el cual se varía de una manera simétrica y a la gráfica resultante de corriente-potencial se le llama polarograma.

Esta técnica analítica⁸ es utilizada para analizar especies químicas en solución. El potencial del electrodo es el parámetro que se controla, esto causa que las especies químicas puedan oxidarse o reducirse.

El potencial es lo que ayuda a que una especie química gane electrones (reducción) o que los pierda (oxidación). Si el potencial aumenta negativamente, se tiene una reducción, y si el potencial es positivo entonces se tiene una oxidación figura 2.1.1.

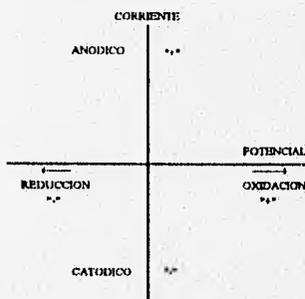


Figura 2.1.1. Gráfica de corriente vs. potencial.

De allí que la reacción redox tome lugar en el electrodo. La polarografía se lleva a cabo gracias a un electrodo de gota de mercurio (DME)⁷, el cual consiste en un flujo de mercurio a través de un capilar emergiendo del extremo donde está el orificio como una serie de gotas. Tiene una consideración especial pues es de gran utilidad para propósitos analíticos, esto se debe a que las gotas de mercurio se exponen de una manera limpia y es una superficie reproducible de área constante para la solución.

El polarograma es el resultado de la transferencia de electrones entre el electrodo y la especie en solución. Para el uso analítico la gráfica de corriente-potencial debe reflejar cambios que toman lugar en la concentración de las especies en solución y no en la naturaleza de la superficie del electrodo, una superficie del electrodo reproducible es vital para la determinación analítica. El control en el potencial del electrodo, así como la medición de la corriente al electrodo y el desarrollo de la gráfica de corriente-potencial se lleva a cabo gracias a un analizador polarográfico que se encuentra conectado a una celda polarográfica.

La celda polarográfica contiene tres electrodos los cuales estarán inmersos en la solución a analizar. El **electrodo de trabajo**, es donde se lleva a efecto la reacción de interés, en polarografía es el electrodo de gota de mercurio (DME). El **electrodo de referencia**, el cual provee un potencial estable y con el cual el potencial del electrodo de trabajo se compara. Los tipos más comunes de electrodos de referencia son el de calomel saturado ECS y el de Ag / AgCl. El tercer electrodo es de un material conductor pero químicamente inerte, como platino o grafito y se conoce como **electrodo auxiliar** o **contraelectrodo**. La corriente dentro de la celda pasa a través del electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar. No hay paso de corriente por el electrodo de referencia.

El circuito que se compone de los tres electrodos representa una precisión bastante favorable. Dos electrodos analizadores no pueden compensar los errores en el control de potencial, ni tampoco en la medición de la corriente causados por la resistencia de la solución.

La celda polarográfica debe tener un mecanismo que permita la deaeración de la solución con nitrógeno, para eliminar el oxígeno molecular que se puede reducir electroquímicamente y contribuye a la corriente de fondo afectando los límites de detección.

2.1.1 Proceso Polarográfico⁷.

Como se ha mencionado con anterioridad la polarografía es una técnica muy viable de análisis para cualquier material electroactivo.

Para poder desarrollar un análisis polarográfico, debe seguirse la siguiente secuencia.

1.- Preparación de la Muestra: Para el análisis polarográfico la muestra debe estar en forma soluble. Si la muestra es sólida, esta deberá de ser disuelta. Otras muestras pueden necesitar un tratamiento previo para poder ser analizadas por el método polarográfico.

2.- Adición del Electrolito Soporte: en la mayoría de los casos se adiciona un electrolito a la muestra antes del análisis. Esto es con el objeto de asegurar el medio conductor, el cual debe ser como mínimo de 10^{-3} M (molar). El electrolito soporte es parte importante en el desarrollo del polarograma. No es desconocido que materiales electroactivos sufran reacciones electroquímicas a diferentes potenciales en distintos electrolitos soportes o de igual manera que pierdan sus propiedades electroquímicas en ciertos medios. El electrolito soporte debe escogerse de manera adecuada para evitar las interferencias.

Otra consideración debe ser la cantidad de electrolito soporte que se adiciona a la muestra, esto está determinado por los requerimientos analíticos y por el sentido común.

3.- Determinación Polarográfica: El analizador polarográfico está programado para detectar de manera precisa las señales emitidas por la muestra problema, principalmente si se tienen muestras a concentraciones muy bajas como p.p.m. o hasta p.p.b.

4.- Cuantificación: Se lleva a cabo mediante la comparación de la respuesta obtenida de la muestra con respecto a la respuesta obtenida a partir de un estándar. La cuantificación puede efectuarse preparando una curva estándar o por el método de adiciones estándar.

Una ventaja de la polarografía es que funciona igualmente bien para metales, no metales, iones y orgánicos. Se debe buscar información extensa sobre potenciales de oxidación y reducción para metales, iones y sustancias orgánicas.

La polarografía es una técnica de gran interés para la química analítica. Existen varios tipos de análisis polarográfico, los cuales se describen brevemente a continuación.

A continuación se describen las técnicas polarográficas de corriente directa (DC) y muestreo de corriente directa (DC).

2.1.2 Polarografía de DC y de Muestreo de DC ⁷

El instrumento polarográfico determina el intervalo de voltaje apropiado en el cual la oxidación o reducción van a ocurrir. La corriente es medida de manera continua por el analizador polarográfico. Las oscilaciones de corriente que se pueden obtener en un polarograma se deben al cambio del área de la gota de mercurio durante su tiempo de vida, esto es común en el electrodo de gota de mercurio (DME) pero este incidente puede ser corregido mediante la polarografía de muestreo de DC, en el cual se mide la corriente en los últimos milisegundos de vida de la gota de mercurio. La técnica resulta en un polarograma suave que presenta el mismo sombreado que el polarograma obtenido a partir de la técnica polarográfica de DC. El tiempo de caída de la gota es controlado mediante el analizador polarográfico.

El límite de detección de la polarografía de DC y la de muestreo de DC es de 1 ppm. La corriente neta que es medida debido a estas técnicas es la suma de dos componentes: la corriente Farádica (que se debe a la transferencia de electrones a la superficie del electrodo y es proporcional a la concentración del material que está siendo oxidado o reducido) y a la corriente de carga (que se debe a la capacidad natural de la superficie del electrodo). La corriente de carga contribuye a la corriente de fondo y substancialmente a límites de detección más pequeños.

Aunque un poco limitada su utilidad analítica, la polarografía de DC y la de muestreo de DC son importantes en la distinción entre los procesos de oxidación y reducción.

2.1.3 Polarografía de Pulso ⁷.

Las técnicas polarográficas de pulso normal y pulso diferencial han desplazado a la polarografía de DC para mediciones analíticas. Las ondas de pulso son diseñadas para juntar la corriente Farádica relativa a la carga de corriente, destacando significativamente los límites de detección. Con las técnicas de pulso el tiempo de goteo puede ser controlado, la gota es descargada por un golpeo mecánico al capilar. El instrumento puede sincronizar el tiempo de goteo con las ondas que aparecen en los polarogramas. A continuación se describen brevemente las dos técnicas mencionadas.

a) Polarografía de Pulso Normal.

El electrodo de gota de mercurio sostiene el potencial hasta que sólo quedan alrededor de 60 milisegundos de tiempo de vida de la gota. El potencial entonces escala a un nuevo valor y se sostiene por el tiempo restante de vida de la gota. Durante los últimos 17 ms del pulso la corriente es medida y trazada en una gráfica versus el potencial aplicado. Cada nueva gota es escalada a un mayor potencial creando la determinación del voltaje.

La aplicación de la escala del potencial produce un cambio concomitante en la corriente. El cambio en la corriente proviene de dos fuentes, la primera es la corriente adicional la cual debe pasar a cargar la doble-capa capacitante del electrodo al nuevo potencial aplicado, la corriente de carga desciende exponencialmente después del pico de la corriente inicial. Simultáneamente una corriente Farádica adicional puede ser observada si el potencial es escalado a un valor en donde la reacción de oxidación o reducción esté ocurriendo.

La corriente Farádica desciende a partir del pico inicial a una velocidad proporcional a la raíz cuadrada del tiempo.

La polarografía de pulso normal no es tan sensible como la de pulso diferencial. Su gran utilidad analítica es para reacciones con tendencias a envenenar (contaminar) el electrodo. Un ejemplo de esto es el ion sulfuro (S^{2-}), que reacciona con el mercurio formando sulfuro de mercurio en la superficie de la gota.

Desde que este tipo de reacciones ocurre, la reproducción de los datos disminuye, destacando en una pérdida de precisión para la medición de la corriente. Esto se da especialmente en Polarografía de DC, Muestreo de DC o en la de Diferencial de Pulso. Pero el electrodo de gota de mercurio DME puede determinar con una excelente precisión aun en presencia de ion sulfuro (S^{2-}). En la polarografía normal de pulso el potencial es fijo desde el inicio donde la reacción superficial no ocurra. La reacción en la película no se lleva a cabo hasta que el potencial se pulsa en el valor apropiado.

b) Polarografía Diferencial de Pulso^{7,8}.

La técnica combina una rampa de voltaje lineal con pulsos de una magnitud determinada. Los pulsos se obtienen desde 5 hasta 250 mV y son repetidos durante el tiempo de vida de cada gota hasta 60 ms como en la polarografía de pulso normal. La corriente es medida dos veces una antes de aplicar el pulso y la otra a los 17 ms restantes del pulso. La corriente primaria es instrumentalmente sustraída de la corriente secundaria.

El polarograma resultante se debe al trazo de la corriente diferencial vs. el potencial aplicado. El uso del pulso minimiza el efecto de la corriente de carga, como en la polarografía de pulso normal. Cuando ambos potenciales, el que se aplica antes del pulso y el que se aplica después del pulso, están juntos antes y después de la porción que se levanta en la curva polarográfica, no se observan cambios en la corriente Farádica que ha sido medida.

Como quiera que sea al menos uno de estos potenciales está sobre la porción que se ha levantado en la curva polarográfica, una corriente Farádica significativa será medida utilizando la técnica de la polarografía de pulso diferencial. Esta medición produce un sombreado en el pico, el cual es análogo a un polarograma de DC.

Con la polarografía diferencial de pulso el pico de la corriente es una medición cuantitativa de la concentración y el pico del potencial es análogo al potencial de media onda ($E_{1/2}$). Se hace notar que el pico del potencial y $E_{1/2}$ no son idénticos porque la altura de la señal del pulso finito que está siendo utilizado resulta ser diferencial en lugar de una derivada.

La altura del pulso es un parámetro que puede variar en la polarografía de pulso diferencial con el objeto de aumentar la sensibilidad. Como se vaya incrementando la altura del pulso aumentará el pico del potencial casi de una manera lineal.

2.2 Difracción de Rayos X.

Los Rayos X son radiaciones electromagnéticas⁹ exactamente de la misma naturaleza de la luz pero de una longitud de onda más corta, los Rayos X utilizados en difracción tienen una longitud de onda en el rango aproximado de 0.5 a 2.5 Å. Por consiguiente los Rayos X se encuentran entre la región de los rayos γ y los ultravioleta del espectro electromagnético completo.

Los Rayos X se producen cuando una partícula eléctricamente cargada con suficiente energía cinética es rápidamente desacelerada y los electrones se utilizan para este propósito, la radiación se produce a partir de un tubo de rayos catódicos el cual contiene una fuente de electrones y dos electrodos metálicos, debido al alto voltaje que se mantiene a través de los dos electrodos, los electrones son enviados hacia el ánodo (el cual sirve de blanco) los cuales chocan a gran velocidad. Los Rayos X se producen al punto del impacto y dispersan en todas direcciones. La mayor parte de la energía cinética que se produce por el choque de los electrones en el blanco se convierte en calor, menos del 1% se transforma en Rayos X.

El espectro se debe a la rápida desaceleración de los electrones al golpear el blanco pues cualquier carga desacelerada emite energía. No todos los electrones se desaceleran de igual forma, de algún modo, algunos son detenidos en un solo impacto y ceden su energía al instante, algunos otros se desvían de este camino y se debe a la disposición de los átomos de la placa (los cuales conforman el blanco) y pierden su energía cinética fraccionadamente hasta cederla totalmente, los electrones que son detenidos en un solo impacto producen fotones de máxima energía por ejemplo Rayos X de longitud de onda mínima.

Cuando el voltaje del tubo de Rayos catódicos es elevado a un cierto valor crítico característico del material metálico, aparecen las máximas intensidades de pico para una cierta longitud de onda en el espectro continuo, estas máximas intensidades de pico son estrechas y sus longitudes de onda son características dependiendo del material utilizado y se les llaman **líneas características**. Estas líneas están dentro de varios caminos referidos a los niveles energéticos del átomo K, L, M, etc., en el orden de incremento de la longitud de onda, todas las líneas juntas forman el espectro característico del material utilizado.

Ordinariamente sólo las líneas K son útiles en la difracción de Rayos X, las líneas de mayor longitud de onda vienen siendo fácilmente absorbidas. Existen muchas líneas en el nivel energético K pero sólo las tres más fuertes son observadas en el trabajo normal de difracción, y son $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ y $K_{\beta 1}$.

La intensidad de una línea característica puede ser bastante extensa además de ser muy estrecha, la mayoría de ellas son menores a 0.001 \AA de ancho medidas a la mitad de su intensidad. La existencia del pico K_{α} es lo que hace de los Rayos X un buen instrumento desde que la utilización de éstos requiere de radiación monocromática.

El espectro característico es causado por la rápida desaceleración de los electrones al chocar con el blanco y esto origina que el espectro característico se establezca en los átomos que componen el material del blanco. Para comprender el fenómeno sólo es necesario considerar un átomo como núcleo central rodeado por electrones dispuestos en varias capas como se muestra en la figura 2.2.1.

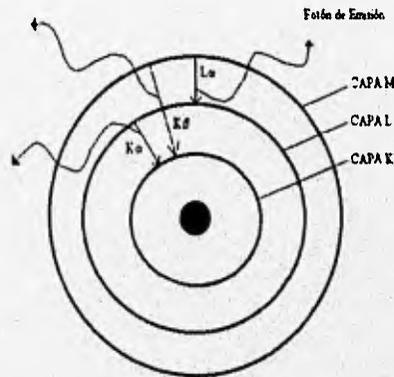


Figura 2.2.1.- Esquema de la transición electrónica en el átomo, el proceso de emisión se indica por medio de las flechas.

Si uno de los electrones bombardea el blanco y tiene suficiente energía cinética, puede desplazar un electrón de la capa K, dejando el átomo en un estado de excitación de gran energía, inmediatamente uno de los electrones de la siguiente capa (L o M) cubre la vacante que tiene la capa K, con lo que se emite energía en el proceso y el átomo vuelve a su estado normal de energía. La energía emitida es una forma de radiación de una longitud de onda definida y es, de hecho, radiación característica K.

La vacante de la capa K puede ser llenada por un electrón de cualquiera de las capas externas, esto produce una serie de líneas K; K_{α} y K_{β} , resultado del llenado de las vacantes del electrón de la capa K por un electrón de las capas superiores L o M respectivamente.

Es posible llenar una vacante de la capa K a partir de la capa L como de la M, así que un átomo del blanco puede emitir una radiación K_{α} mientras que su vecino emite una K_{β} , como sea, es más probable que una vacante en la capa K pueda ser llenada más fácilmente por un electrón de la capa L que un electrón de la capa M y el resultado es que la línea K_{α} es más intensa que la K_{β} . También debe observarse que es imposible excitar una línea característica K sin excitar a todas las demás, por lo que se requiere menor energía para excitar un electrón de la capa L que de la K y su vez es mucho más fácil excitar un electrón de la capa M que de las capas L y K.

La difracción de los Rayos X a partir de los planos de un cristal depende de la longitud de onda de los Rayos X y del espacio regular de los planos del cristal, aunque la difracción de Rayos X es usada normalmente en análisis cualitativo para la identificación de fases cristalinas y determinación de estructuras, también puede ser utilizada en el análisis cuantitativo.

La radiación monocromática X (generalmente la K_{α} del Cu) incide sobre los planos del cristal. La relación entre la longitud de onda (λ) del haz de Rayos X, el ángulo de dispersión (θ), y la distancia interplanar del cristal (d) está dada por la condición de Bragg⁹.

Para que la condición de Bragg se pueda cumplir es necesario establecer cuantas longitudes de onda completas se pueden adicionar de manera que presenten una interferencia constructiva o destructiva¹¹; a continuación se da una breve explicación de cada una ellas:

a) **Interferencia Destructiva**.- Esta se produce si se tienen dos ondas con una misma longitud de onda (λ) pero se encuentran fuera de fase, la suma de estas dos ondas da una amplitud igual a cero.

b) **Interferencia Constructiva**.-Si se tienen dos ondas con la misma longitud de onda (λ) y se encuentran en fase, la suma de estas dos da una nueva onda de mayor amplitud.

También existe el caso de cuando dos ondas están parcialmente defasadas; al ser sumadas se obtiene una onda resultante de menor intensidad con respecto a las originales. En otras palabras estas ondas se cancelan parcialmente.

Las interferencias destructivas se presentan cuando las ondas incidentes están en fase pero las ondas difractadas no lo están. Por lo que es necesario que existan ángulos de incidencia específicos en los cuales las ondas difractadas presenten una interferencia constructiva (cuando se encuentran en fase).

A continuación se muestra la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

λ = Es la longitud de onda del haz incidente.

n = Orden de difracción ($n > 0$).

d = Es la distancia interplanar.

θ = Es el ángulo de dispersión (o de incidencia).

El uso de los Rayos X es muy importante porque su longitud de onda es del orden del espacio interplanar, también es importante que los centros de dispersión se encuentren distribuidos en forma regular. La difracción de Rayos X se ilustra en la figura 2.2.2.

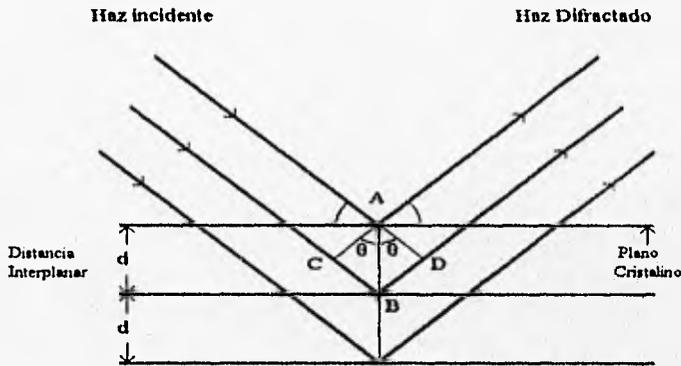


Figura 2.2.2- Difracción de Rayos X a partir de los planos de un cristal.

La obtención de difractogramas se realiza siguiendo el principio de la ley de Bragg y se debe a la dispersión de un haz monocromático de Rayos X. Dicha dispersión ocurre en el ángulo de Bragg 2θ que es característico de cada estructura cristalina. Un colector de Rayos X recibe la información detectando las diferentes intensidades de éstos, la información pasa a través de un sistema de cómputo donde es analizada para que finalmente se imprima el difractograma mostrando las intensidades y ángulos característicos de las diferentes estructuras cristalinas que conforman la muestra en estudio, pudiendo identificar en algunos casos los compuestos químicos con información complementaria.

2.3 Espectroscopía Infrarroja¹⁰

La espectroscopía infrarroja se ha convertido en un instrumento indispensable como fuente de datos estructurales de sustancias orgánicas e inorgánicas.

El análisis cualitativo del espectro infrarrojo se usa para determinar la presencia o ausencia de grupos funcionales específicos.

Los tres elementos básicos que caracterizan a todos los espectrofotómetros modernos son:

a) Una fuente de radiación infrarroja, la cual suministre la iluminación incidente sobre la muestra que se estudia.

Dos tipos de materiales se emplean ordinariamente para suministrar la energía radiante necesaria para trabajar en la región infrarroja. Estos materiales son sustancias refractarias que se calientan al rojo vivo o un enrollamiento de hilo de Níctrom que se calienta por resistencia hasta la incandescencia. La radiación de estos materiales se emite con una distribución de longitudes de onda característica de la temperatura de los mismos.

Estas curvas de emisión son similares a la curva de un cuerpo negro emisor ideal, como puede verse en la figura (2.3.1). Puede comprobarse que la posición del máximo de radiación emitida depende de la temperatura del material emisor. La energía radiante decae con mucha rapidez en función de la longitud de onda a cada lado del máximo de energía. Según la ley de Stefan-Boltzmann, la radiación total emitida varía con la cuarta potencia de la temperatura.

En consecuencia, las fuentes de este tipo crean dos problemas principales, primero la variación de la intensidad con la longitud de onda o la frecuencia debe ser controlada adecuadamente con el fin de conseguir una representación lineal de los espectros.

En segundo lugar, la respuesta térmica muy sensible del material de la fuente tiene también que controlarse con cuidado. Los materiales refractarios utilizados como fuentes son el filamento de Nernst o el de Globar.

b) Un monocromador, que elimina la energía radiante en las frecuencias no deseadas. Para la región infrarroja ordinaria se requiere la utilización de materiales costosos y de fabricación difícil, en general estos materiales son cristales con redes de coordinación iónicas, tales como el cloruro de sodio, bromuro de potasio, cloruro de plata y bromuro de talio.

c) Una serie de rendijas o aberturas, seleccionan la banda estrecha de frecuencia que incide sobre el detector, transformando la energía de la banda de frecuencias en una señal eléctrica, que se amplifica lo suficiente para ser registrada.

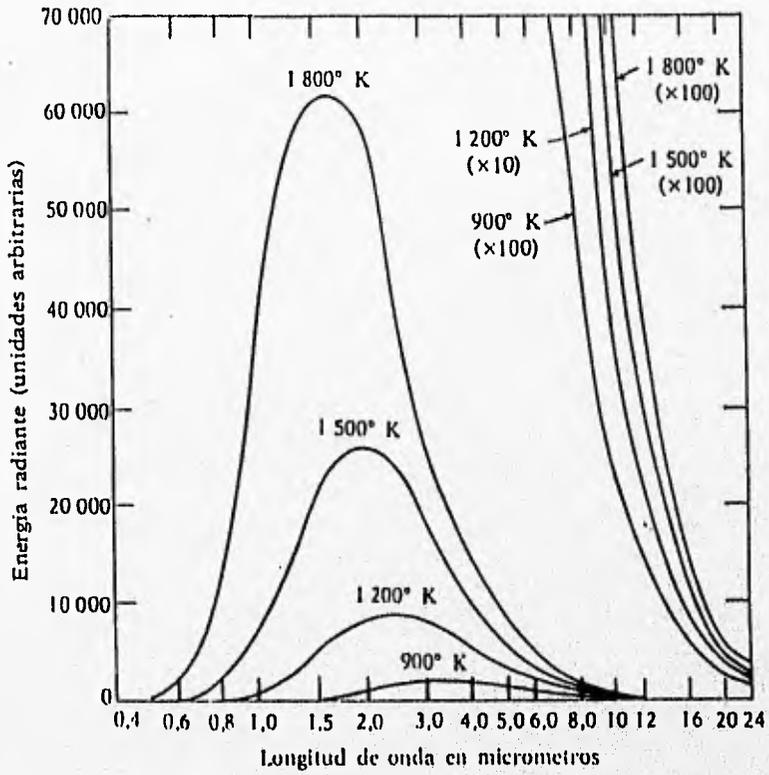


Figura 2.3.1.- Energía radiante emitida¹⁰ en función de la longitud de onda por un cuerpo negro a varias temperaturas.

2.3.1 Variables en el Funcionamiento de los Espectrofotómetros.

En todos los espectrofotómetros hay variables que se encuentran relacionadas, con lo cual un cambio en alguna de ellas influirá directamente sobre las restantes que controlan el funcionamiento, éstas son:

Resolución: Esta variable se expresa en función de la capacidad del espectrofotómetro para distinguir longitudes de onda o frecuencias espectrales vecinas. La señal es proporcional a un número de variables entre las que se incluyen:

1. La eficiencia de la transmisión de los componentes ópticos.
2. El cuadrado de la anchura física de la rendija.
3. La energía de la fuente en las longitudes de onda de interés.
4. La dispersión del prisma o de la red.

Exactitud fotométrica: expresa la capacidad de la plumilla de registrar la verdadera transmitancia de la muestra, es decir, manifiesta la exactitud con que pueden obtenerse resultados cuantitativos por medio de la intensidades de las bandas. Los factores que influyen sobre las intensidades de las bandas son:

1. Las limitaciones en la manipulación de muestras.
2. La respuesta frente a la atenuación y la velocidad de barrido.
3. El ruido.
4. Las radiaciones parásitas.

2.3.2 Método de Espectroscopía de Reflectancia Difusa¹².

Este es el método utilizado en el IFUNAM y su funcionamiento se describe a continuación. Las muestras pueden ser analizadas de modo igualmente directo o como dispersiones de matrices no absorbibles o absorbidas como los halogenuros alcalinos (KBr) para el análisis cuantitativo. De igual forma muestras intratables como las resinas epóxicas, pueden ser analizadas con la ayuda del detector de Si-Carb.

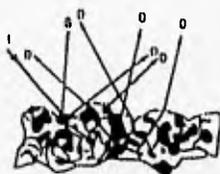
La ganancia y señal en proporción al ruido en los espectrómetros de FTIR en combinación con accesorios sobre el eje de reflectancia difusa, hacen de ésta una poderosa técnica de muestreo infrarrojo. Comúnmente la Espectroscopía Infrarroja de Reflectancia Difusa por Transformada de Fourier (FTIR) ofrece numerosas ventajas como técnica de muestreo, incluyendo:

- Una mínima preparación de la muestra para ser analizada.
- Muy alta sensibilidad (para bajos niveles de ppm.).
- Habilidad a analizar materiales no reflejantes, incluyendo materiales altamente opacos y materiales de absorción débil.
- Habilidad para analizar superficies irregulares, así como capas de polímeros.
- Disponibilidad de analizar muestras intratables a través de las secciones especializadas de muestreo.

La radiación infrarroja es dirigida sobre la superficie como en una muestra sólida, dos tipos de energía reflejada pueden ocurrir. Una es reflectancia especular y la otra es reflectancia difusa. La componente especular es la radiación que se refleja directamente de la superficie de la muestra, la reflectancia difusa es la radiación que si penetra en la muestra y luego emerge (figura 2.3.2). Un accesorio de reflectancia difusa se diseña con el objeto de optimizar la energía difusa reflectada y minimizar la componente especular.

La óptica colecta la radiación dispersada y la dirige al detector infrarrojo. La muestra es usualmente polvo y es mezclado con un material como el KBr, éste actúa como una matriz no absorbente.

Por dilución de la muestra en una matriz no absorbente la proporción del rayo infrarrojo que se refleja difusivamente por la muestra se incrementa. Típicamente para muestras orgánicas la muestra es mezclada en una proporción de 1 a 9 en KBr (10 % en peso), y para muestras inorgánicas a una proporción de 1 a 20 (5 % en peso).



I= Rayo Incidente, S= Reflectancia Especular, D= Reflectancia Difusa

Figura 2.3.2.

2.3.3 Ecuación de Kubelka-Munk para Mediciones Cuantitativas.

Esta teoría trata sobre la reflectancia difusa en superficies irregulares. Este modelo relaciona la concentración de la muestra con la intensidad de medición del espectro infrarrojo.

La ecuación de Kubelka-Munk se expresa así:

$$f(R) = \frac{(1 - R^2) \cdot k}{2R \cdot s} \quad (1)$$

Donde (R) es la reflectancia absoluta de la capa, (k) es el coeficiente de absorción molar y (s) es el coeficiente de dispersión.

Esta teoría predice una relación lineal entre la intensidad espectral y la concentración de la muestra bajo condiciones de un coeficiente de dispersión constante y una muestra a dilución infinita, en una matriz de no absorción como el KBr.

En adición el coeficiente de dispersión es una función del tamaño de partícula. Las muestras deben ser molidas de manera que quede un polvo uniforme y de tamaño fino, si es que se desean mediciones cuantitativas válidas. Finalmente, la ecuación sólo se aplica a un "espesor infinito" de la capa de la muestra, el cual en espectroscopia infrarroja ocurre a un espesor aproximado de 3 nm. Esta restricción reduce el número de espectros que se puedan presentar en unidades de Kubelka-Munk, pero restringe muestras "no ideales" en un análisis cuantitativo de reflectancia difusa. Las mediciones de reflectancia difusa son presentadas en unidades de $\log(1/R)$, análogo para unidades de absorbancia $\log(1/T)$ para mediciones de transmisión.

2.3.4 Mediciones que Afectan los Datos Espectrales.

Muchos factores ejercen una influencia significativa sobre los datos de la banda (la línea del espectro) y la intensidad Relativa/Absoluta. Esto incluye:

a) Índice de Refracción de la Matriz y la Muestra.

Los efectos del índice de refracción resultan en una contribución de la reflectancia especular. Con muestras orgánicas, la exposición del espectro en la forma de la banda cambia en intensidades de pico relativas, lo cual resulta en una relación no lineal, entre la intensidad de la banda y la concentración de la muestra. Para muestras inorgánicas, pueden resultar contribuciones en una reflexión especular fuerte y así obtener una inversión completa de la banda.

Este efecto puede ser minimizado por una dilución de la muestra en una matriz no absorbente. En adición el COLECTOR emplea al BLOQUEADOR, el cual es un cuchillo de margen divisor que previene la radiación superficial reflejada a partir del alcance del detector.

Como quiera, los componentes especular y difuso son totalmente aleatorios, el BLOQUEADOR (figura 2.3.3) no está en una posición en la cual pueda eliminar todas las contribuciones.

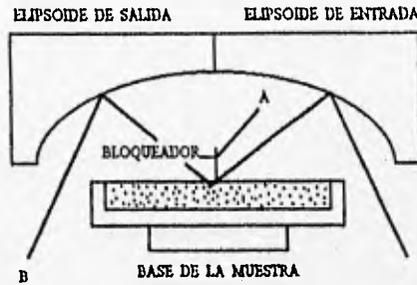


Figura 2.3.3

b) Tamaño de Partícula.

Es una consideración mayor cuando hay transformación en la medición de la reflectancia difusa, el ancho de las bandas decrece y las intensidades relativas se alteran dramáticamente al decrecer el tamaño de partícula. Para adquirir una alta calidad de la reflectancia difusa en el espectro, es necesario una molienda uniforme en la muestra y un tamaño a menos de $50 \mu\text{m}$, y diluir en una matriz no absorbente y fina.

c) Homogeneidad y cantidad de la muestra.

El modelo de Kubelka-Munk para reflectancia difusa se deriva de una muestra homogénea a una carga infinita. Para evitar la variación en la intensidad de los picos, es necesario distribuir la muestra lo más uniformemente posible desde el fondo de la matriz no absorbente.

d) Concentración.

Una importante ventaja de la espectroscopía de reflectancia difusa es el amplio rango en la concentración y del muestreo. Es teóricamente posible utilizar el espectro de reflectancia difusa en muestra con una dilución muy grande. Muchas consideraciones prácticas deben ser tomadas en el rango de límite de análisis.

Con muestras de gran concentración, especialmente aquellas con un gran índice de refracción, se puede esperar un incremento dramático en la contribución especular a los resultados espectrales. Algunos resultados no pueden ser obtenidos si no se realiza una dilución adecuada. Aun cuando las muestras puedan ser medidas satisfactoriamente a una gran concentración, se puede observar fácilmente que la muestra debe estar molida uniformemente para minimizar la reflectancia especular y algunos otros efectos que puedan ser adversos a la precisión del análisis.

2.4 Microscopía Óptica¹³

Para el desarrollo de esta técnica nos basamos en el microscopio de luz polarizada, el cual sirve para ver las características morfológicas de la muestra de cascarilla de arroz pirolizada en su segunda etapa (1300°C, 12 horas) y también para observar las fibras de β -SiC obtenidas en esta etapa. Esta técnica es útil en nuestra investigación para saber como es la textura en las muestras.

Las lentes del microscopio polarizado corresponden en muchos aspectos a las lentes utilizadas en el sistema del microscopio compuesto, pero contienen bastantes modificaciones las cuales aumentan el grado de utilidad de esta técnica. Las dos características más distintivas son los dispositivos de polarización y análisis, ambos arriba y abajo de la platina.

Las partes que componen el microscopio son:

- a) Oculares
- b) Objetivos
- c) Analizador
- d) Polarizador
- e) Condensador
- f) Ajuste de visión (fino)
- g) Ajuste de visión (grueso)
- h) Platina para montar la muestra
- i) Lámpara de halógeno

2.5 Microscopía Electrónica de Barrido¹⁴

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica diseñada primordialmente para el estudio de superficies sólidas a una gran amplificación, permite observar perfectamente su morfología, tamaño de partícula u otras características gracias a su resolución espacial. Las imágenes que se forman a partir de SEM son bastante diferentes a las que se forman en un microscopio óptico. En SEM no son requeridos los lentes llamados objetivos, en lugar de éstos la imagen se construye punto por punto, en un modo similar al de la pantalla de televisión. Se enfoca un haz fino de electrones de muy alta energía, hacia la muestra por lo que al interactuar los electrones con la materia se produce una variedad de señales, estas proporcionan información a partir de la muestra en estudio¹⁵ como son los electrones retrodispersados, electrones secundarios, electrones absorbidos, electrones de Auger, y los Rayos X característicos, electrones transmitidos. Los **electrones retrodispersados** junto con los **electrones secundarios** nos proporcionan la información topográfica de la muestra en estudio, estos son los dos fenómenos que permiten el desarrollo de la técnica de SEM, los **electrones absorbidos** dan la información sobre conductividad de la muestra, los **electrones de Auger y Rayos X** característicos transmiten la información de la composición química del sólido en estudio, de estos dos últimos tipos de electrones parten las técnicas de caracterización de **WDS (Wavelength Dispersive Spectrum)** y **EDS (Electron Dispersive Spectrum)**, los **electrones transmitidos** son los que atraviesan la muestra y sirven para la realización de la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

La emisión de electrones (con una amplia extensión de energías) desde el punto en la superficie de la muestra (morfología) deberán ser colectados y amplificados para dar una señal eléctrica. Ahora, si la señal es utilizada para modular la intensidad del haz de electrones en un tubo de rayos catódicos (CTR), un punto de la imagen se forma en el tubo (CTR). Para construir una imagen completa, se hace incidir el haz de electrones barriendo un área determinada de la superficie de la muestra en cuestión, sincronizando dicho movimiento con el haz del CRT.

La imagen en el CTR se debe a un mapa de las intensidades por la emisión de electrones desde la superficie de la muestra. El sistema es cercanamente parecido a uno de televisión.

La pantalla es examinada por un haz de electrones y la señal resultante es utilizada para modular el haz en el monitor de televisión. Una vez mas la zona es examinada por el haz de electrones que es proyectada por la cámara y el monitor, que tiene que ser geométricamente similar y estar en una perfecta sincronía.

En SEM normalmente el área de la superficie de la muestra que es proyectada en el monitor es cuadrada, y es cubierta línea por línea. La amplificación de la muestra puede ir desde los 20 x hasta los 220,000 x (aumentos).

A continuación se presenta un diagrama esquemático que representa el sistema empleado en la microscopía electrónica de barrido (SEM).

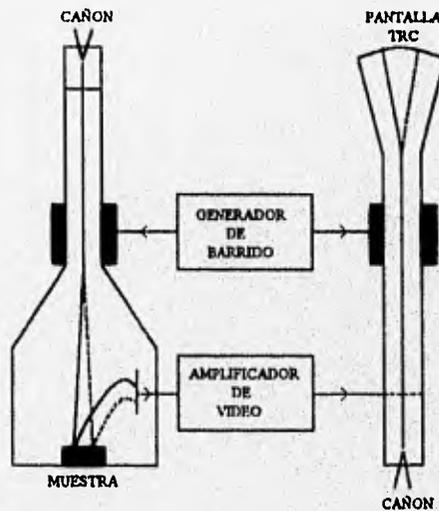


Figura 2.5.1.- Sistema empleado en el microscopio electrónico de barrido.

El microscopio electrónico de barrido consta principalmente de los siguientes elementos:

- 1) Un cañón de electrones, que produce un haz de electrones suficientemente pequeño (el rayo debe ser enfocado en un área de hasta 100 Å), producido a través de una diferencia de potencial de 50 kV.
- 2) Un sistema de lentes magnéticas que pueda enfocar el rayo de electrones tan finamente como sea posible.
- 3) Un sistema que defleccione el rayo de electrones sobre el área de la superficie de la muestra en cuestión.
- 4) Un porta muestras que permita movimiento de rotación e inclinación de la misma.
- 5) Un método de recolección y amplificación de los electrones emitidos.
- 6) Un tubo de rayos catódicos que muestre la imagen.
- 7) Un circuito electrónico que suministre y controle el cañón de electrones, voltaje de aceleración, las lentes, generador de barrido y la amplificación de la señal.
- 8) Un sistema de vacío de gran capacidad para mantener una presión menor a 10^{-5} torr y que permita una rápida evacuación al cambiar la muestra.

En la figura 2.5.2 se muestra un esquema general de las partes que componen al Microscopio Electrónico de Barrido.

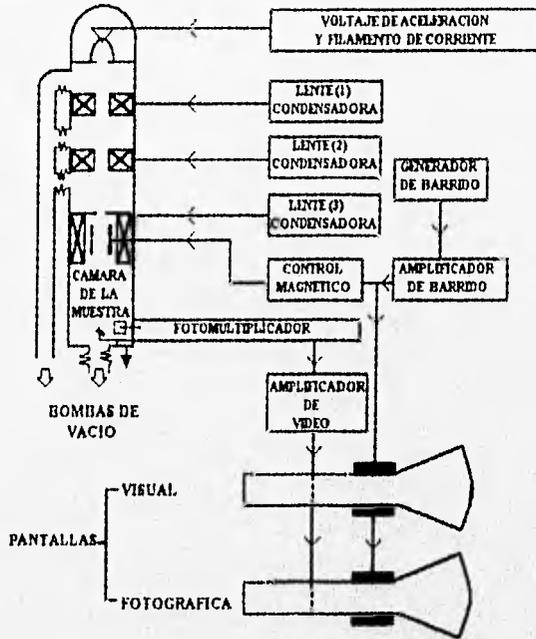


Figura 2.5.2.- Diagrama esquemático de SEM.

La resolución de SEM es muy favorable, desgraciadamente existen algunos detalles que la limitan, ya sea por el tamaño del punto (haz de electrones) sobre la muestra, la razón de la señal y el ruido, campos extraños y vibraciones mecánicas.

CAPITULO 3

Desarrollo Experimental

3.0 Desarrollo Experimental.

En la presente sección se da la explicación del procedimiento experimental polarográfico que se siguió al hacer la caracterización del SiO_2 .

3.1 Polarografía Diferencial de Pulso.

La técnica que se utilizó fue la Polarografía Diferencial de Pulso debido a que es una técnica nueva y presenta una gran sensibilidad, puede detectar concentraciones muy bajas (en p.p.m. o hasta en p.p.b.), lo cual nos favorece grandemente pues las muestras de cascarilla de arroz que contienen el SiO_2 sufrieron un ataque con HF concentrado, de aquí se toma una alcuota para formar soluciones de Si disuelto en HF 0.025 M. El objeto de tener soluciones de tan baja concentración de HF es porque este ácido ataca el vidrio, la celda polarográfica al igual que el electrodo de referencia y el capilar de descarga de la gota de mercurio están hechos de este material.

Para poder caracterizar el SiO_2 fue necesario formar primero el complejo químico de molibdosilicato¹⁶ ($\text{Si}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})^4^-$) a partir de Si, que es de color amarillo bastante intenso. Este complejo presenta tres formas: alfa, beta¹⁶ y gamma. La forma beta se transforma con el tiempo en forma alfa.

Para saber el comportamiento del complejo se hicieron tres tipos de pruebas:

a) La primera fue formar el complejo a partir de un reactivo puro, que en este caso fue el silicato de sodio pentahidratado ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), de este se formó una solución de silicio (Si) con una concentración de 1000 p.p.m. (3.6×10^{-2} M), y a partir de esta solución se formó el complejo. Se trazan curvas de calibración para diferentes rangos de concentraciones molares 10^{-3} , 10^{-4} y 10^{-5} M. En cada rango de concentración se trazaron cinco puntos a diferentes concentraciones de silicio.

A continuación se presentan las tablas 3.1.1, 3.1.2 y 3.1.3 donde se presentan las concentraciones y volúmenes de Si con los que se hicieron las curvas de calibración.

Tabla 3.1.1

Concentración de Si (10^{-3} M)	Volumen (μ l)
1	278
3	833
5	1389
7	1944
9	2500

Tabla 3.1.2

Concentración de Si (10^{-4} M)	Volumen (μ l)
1	28
3	83
5	139
7	194
9	250

Tabla 3.1.3

Concentración de Si (10^{-5} M)	Volumen (μ l)
1	3
3	8
5	14
7	19
9	25

b) La segunda prueba fue formando el complejo químico de molibdosilicato a partir del silicato de sodio pentahidratado. Se tomaron unos cuantos miligramos de este reactivo (la cantidad suficiente para tener una concentración en silicio de 1×10^{-3} M) y se disolvieron con HF concentrado, de esta solución concentrada se formó una solución de HF con una concentración de 0.025 M. Se observó la formación del complejo químico con su característico color amarillo fuertemente coloreado y se procedió al trazo del polarograma.

c) La tercera prueba fue directamente sobre las muestras de cascarilla de arroz pirolizadas en su segunda etapa durante 2, 4, 8, y 12 horas a una temperatura de 1300°C las cuales contienen SiO_2 y SiC ; a estas muestras se les hizo un ataque con HF concentrado, quedando así el Si disuelto en el ácido. De esta solución se tomó una alícuota y se llevó a concentraciones de HF 0.025 M por las razones que se explicaron al principio de este capítulo. De esta última solución se partió para formar el complejo y una vez más se presentó el color amarillo, mostrando una coloración mucho más intensa que en las pruebas anteriores. Finalmente se hicieron los polarogramas y se compararon con los de las pruebas anteriores.

A continuación en la tabla 3.1.4 se presenta el volumen (μl) que se toma de la alícuota, que es equivalente a la concentración de HF de 0.025 M.

Tabla 3.1.4

Concentración de HF (10^{-2} M)	Volumen (μl)
2.5	11

Los reactivos que se utilizaron para el desarrollo del experimento fueron los siguientes:

- Solución a analizar
- Molibdato de amonio 10 % en volumen.
- Acido sulfúrico 0.5 M
- Acido sulfúrico 9 M
- Acetato de etilo
- LiCl 0.1 M en etanol
- Solución buffer Britton-Robinson (pH=1.98) la cual está constituida por:
 - Acido fosfórico 0.04 M
 - Acido acético 0.04 M
 - Acido bórico 0.04 M

Procedimiento experimental: Este procedimiento se aplicó exactamente igual para los tres tipos de pruebas (a, b y c), la única diferencia fue el medio en el cual se hizo la formación del complejo, para la prueba (a) la formación¹⁶ del complejo ($\text{Si}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})^{4-}$) fue en medio acuoso y en las pruebas (b y c) fue en medio ácido (HF). Un punto muy importante que se debe tomar en cuenta es la pureza de la fase orgánica que se utiliza como solución extractora, en este caso, el acetato de etilo. Si la solución extractora presenta bastantes impurezas no se obtiene una extracción exitosa, la pureza del acetato de etilo que se utilizó fue grado químico puro (Q.P) el cual no es más puro que un grado analítico (R.A); para compensar esto se destiló el acetato de etilo (Q.P) y se aumentó grandemente la pureza del reactivo, al final de la destilación se observó que había una cantidad considerable de impurezas presentes en los residuos.

Se toma 1 ml de la solución a analizar y se le añadió 1 ml de ácido sulfúrico 0.5 M y 1 ml de molibdato de amonio 10 % en volumen, se agita mecánicamente (agitación magnética) de dos a tres minutos y se deja reposar la solución durante 15 minutos con el objeto de formar perfectamente el complejo químico de molibdosilicato ($\text{Si}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})^{4-}$), presentándose claramente el intenso color amarillo. Una vez que transcurren los 15 minutos se adicionan 5 ml de ácido sulfúrico 9 M y 10 ml de acetato de etilo, realizándose la extracción mediante agitación magnética (2-3 minutos). La fase acuosa la cual tenía una coloración amarilla pasó a ser incolora y el acetato de etilo que es la fase orgánica pasó de ser fase incolora a una con coloración amarilla, ésta es una característica de que la extracción fue llevada a cabo correctamente.

De la fase orgánica, la cual contiene el complejo, se tomaron 5 ml y se adicionó 5 ml de LiCl 0.1 M en etanol y 10 ml de la solución buffer de Britton-Robinson (pH=1.98), esta solución se agitó durante treinta segundos hasta tener una solución homogénea.

Se colocan en la celda polarográfica 10 ml de esta solución y se desplaza el oxígeno presente con nitrógeno de 6 a 8 minutos a una presión de 3Kg/cm^2 y se trazan los polarogramas en el rango de potencial aplicado de -0.36 a -0.99 V/Ag/AgCl.

Las técnicas como son FTIR, SEM, Difracción de Rayos X y Microscopía Óptica se mencionan en el capítulo dos.

CAPITULO 4

Resultados

4.0 Resultados.

En seguida se presentan los resultados obtenidos de cada una de las técnicas de caracterización.

4.1 Polarografía Diferencial de Pulso.

Las figuras 4.1.1 a 4.1.15 muestran los polarogramas que representan las curvas de calibración y en las figuras 4.1.17 a 4.1.20 se muestran los polarogramas obtenidos a partir de las muestras de cascarilla de arroz pirolizadas en su segunda etapa a 1300 °C a tiempos de 2, 4, 8 y 12 horas.

Las figuras 4.1.1 a 4.1.5 pertenecen a las curvas de calibración con un intervalo de concentración en Si 10^{-3} M. La figura 4.1.1 presenta una señal a -0.56 V/Ag/AgCl y las figuras 4.1.2 a 4.1.5 muestran su señal a -0.63 V/Ag/AgCl, los polarogramas presentan un ensanchamiento marcado, el cual crece según se aumenta la concentración de Si presente en la muestra. Este ensanchamiento indica que los polarogramas de las figuras 4.1.1 a 4.1.5 se llevan a cabo mediante el proceso de adsorción. Se observa la presencia de una segunda señal la cual se hace notar más conforme aumenta la concentración de Si, esta segunda señal puede ser una reacción secundaria en el proceso. Los polarogramas se hicieron en un intervalo de potencial de -0.36 a -0.99 V/Ag/AgCl, a dos diferentes sensibilidades 20 y 50 μ A y a una velocidad de barrido de 10 mV/s.

Las figuras 4.1.6 a 4.1.10 son curvas de calibración con concentraciones de Si del orden de 10^{-4} M, la señal en estos polarogramas se presenta a -0.56 V/Ag/AgCl, los picos polarográficos se encuentran mejor definidos. Estos procesos están controlados por difusión, ya que el ensanchamiento de estas curvas no es tan grande como el que se presenta en las figuras 4.1.1 a 4.1.5, además la segunda señal no aparece con la intensidad con la que se presentó en los polarogramas anteriormente mencionados. Los polarogramas de las figuras 4.1.6 a 4.1.10 se hicieron en un intervalo de potencial -0.36 a -0.99 V/Ag/AgCl, a dos diferentes sensibilidades 5 y 10 μ A y a una velocidad de barrido de 10 mV/s.

Las figuras 4.1.11 a 4.1.15 representan las curvas de calibración para concentraciones de Si del orden de 10^{-5} M. Los polarogramas presentan un pico polarográfico a -0.56 V/Ag/AgCl.

En la figura 4.1.11 se puede ver un ensanchamiento en el polarograma bastante marcado, no así en las figuras 4.1.12 y 4.1.13 en donde se observa la presencia de una segunda señal muy poco definida. La figura 4.1.14 muestra un pico polarográfico mejor definido para una sensibilidad de $1\mu\text{A}$, la figura 4.1.15 muestra una altura de pico bastante grande para la curva de $1\mu\text{A}$ de sensibilidad además de que el polarograma vuelve a presentar un ensanchamiento bastante marcado.

Las figuras 4.1.11 a 4.1.15 muestran que el proceso está controlado por difusión, los polarogramas se trazaron en un intervalo de potencial -0.36 a -0.99 V/Ag/AgCl, a dos diferentes sensibilidades 1 y $2\mu\text{A}$ a una velocidad de barrido de 10 mV/s.

En la figura 4.1.16 se muestra un polarograma con la señal del complejo químico de molibdosilicato en medio ácido, a partir de una disolución de metasilicato de sodio pentahidratado en HF concentrado. La concentración de Si en esta disolución es de 1×10^{-3} M. La señal se presenta claramente a -0.56 V/Ag/AgCl, se ve también la presencia de una segunda señal de manera débil. Si comparamos este polarograma con los anteriores; éste no presenta gran ensanchamiento y se ve que en él predomina el proceso de difusión. El polarograma fue trazado en un intervalo de potencial de -0.36 a -0.99 V/Ag/AgCl a dos diferentes sensibilidades 5 y $10\mu\text{A}$ con una velocidad de barrido de 10 mV/s.

Los polarogramas de las figuras 4.1.17 a 4.1.20 presentan la caracterización del SiO_2 contenido en las muestras de cascarilla de arroz (1300°C pirolizadas durante 2, 4, 8 y 12 horas), a partir de la disolución del SiO_2 en HF concentrado, con lo que nos queda el silicio disuelto en HF y con este se forma el complejo químico de molibdosilicato en medio ácido. Estos polarogramas se desarrollaron a una concentración de HF 0.025M en un intervalo de potencial de -0.36 a -0.99 V/Ag/AgCl a dos distintas sensibilidades 5 y $10\mu\text{A}$ a una velocidad de barrido de 10 mV/s. La señal del pico polarográfico se presenta a -0.53 V/Ag/AgCl en las figuras 4.1.17, 4.1.18 y 4.1.19 y la figura 4.1.20 presenta la señal a -0.56 V/Ag/AgCl.

El comportamiento en la altura de los picos polarográficos mostró ser el esperado. Ya que a menor tiempo de pirólisis mayor cantidad de SiO_2 contenido en las muestras de cascarilla pirolizadas en su segunda etapa.

Por ende al disolver el SiO_2 en HF concentrado tenemos mayor cantidad de Si disuelto en el ácido, por lo que al formar el complejo químico a partir del Si disuelto en HF la altura del pico que representa a éste será mayor mientras mayor sea la cantidad de SiO_2 contenido en las muestras.

La altura del pico polarográfico (figura 4.1.17) de la muestra de cascarilla de arroz pirolizada durante dos horas es la que presenta el pico polarográfico más alto, siguiéndole en orden decreciente de altura el pico polarográfico de la muestra pirolizada durante cuatro horas, en seguida el de la muestra de ocho horas y finalmente el pico polarográfico más pequeño es el de la muestra de cascarilla de arroz pirolizada por doce horas.

El ensanchamiento que presentan estos polarogramas no es muy marcado a excepción del que se presenta en la figura 4.1.20 (muestra de 12 horas, 1300°C), se nota la presencia de una segunda señal en estos polarogramas (figuras 4.1.17 a 4.1.20) a un potencial de -0.71 V/Ag/AgCl aproximadamente. Se observa que estos picos polarográficos se desarrollan mediante el proceso de difusión.

En la figura 4.1.20 se ven los polarogramas trazados y dos polarogramas más que no presentan señal alguna, a estos polarogramas se les denomina con el nombre de blanco. El objetivo que se persiguió con el blanco fue trazar un polarograma de una solución la cual se trató igual que las soluciones que contienen el complejo $(\text{Si}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})^{4-})$ y la diferencia consiste en que el blanco no contiene silicio. Así se comprueba que la solución que se obtiene a partir del complejo es la correcta, pues si la solución blanco hubiese presentado señal, el resultado de los polarogramas para la reproducción de la señal del complejo químico sería negativo.

El blanco debe ser trazado en las mismas condiciones de sensibilidad, concentración de reactivos, velocidad de barrido (10 mV/s) e intervalo de potencial aplicado -0.36 a -0.99 V/Ag/AgCl que las soluciones que contienen el complejo químico.

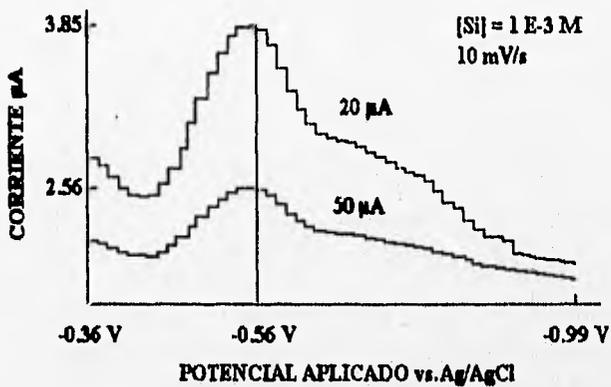


Figura 4.1.1.- Curva de calibración para el complejo de $(Si(Mo_{12}O_{40})_4^-)$ a partir de $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ disuelto en agua. Se trabajó con dos diferentes sensibilidades $20 \mu A$ y $50 \mu A$ para una concentración de $1 E-3 M$. La señal aparece a $-0.56 V$.

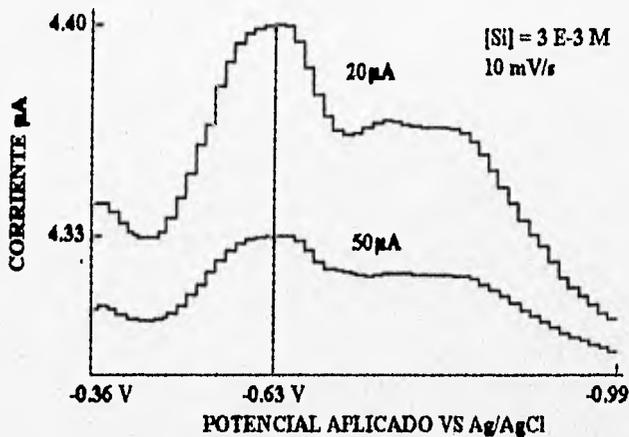


Figura 4.1.2. - Curva de calibración para el complejo de $(\text{Si}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})^{4-})$ a partir de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ disuelto en agua. Se trabajó con dos diferentes sensibilidades $20\mu\text{A}$ y $50\mu\text{A}$ para una concentración de $3 \text{ E-}3 \text{ M}$. La señal aparece a -0.63 V .

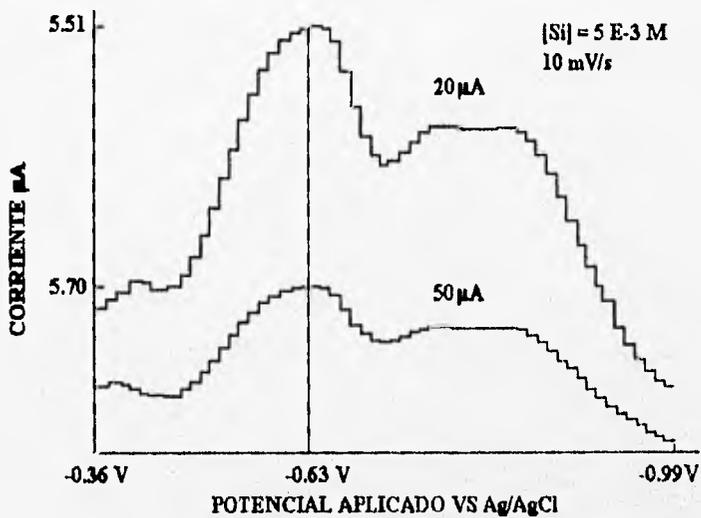


Figura 4.1.3.- Curva de calibración para el complejo de $(Si(Mo_{12}O_{40})_4^-)$ a partir de $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ disuelto en agua. Se trabajó con dos diferentes sensibilidades $20\mu A$ y $50\mu A$ para una concentración de $5 E-3 M$. La señal aparece a $-0.63 V$.

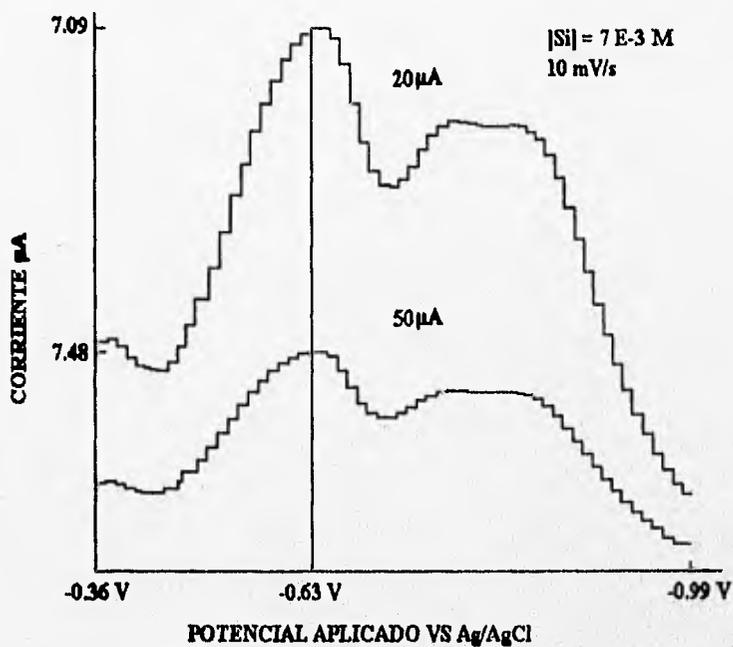


Figura 4.1.4. - Curva de calibración para el complejo de $(\text{Si}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})_4^-)$ a partir de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ disuelto en agua. Se trabajó con dos diferentes sensibilidades $20 \mu\text{A}$ y $50 \mu\text{A}$ para una concentración de $7 \text{ E-}3 \text{ M}$. La señal aparece a -0.63 V .

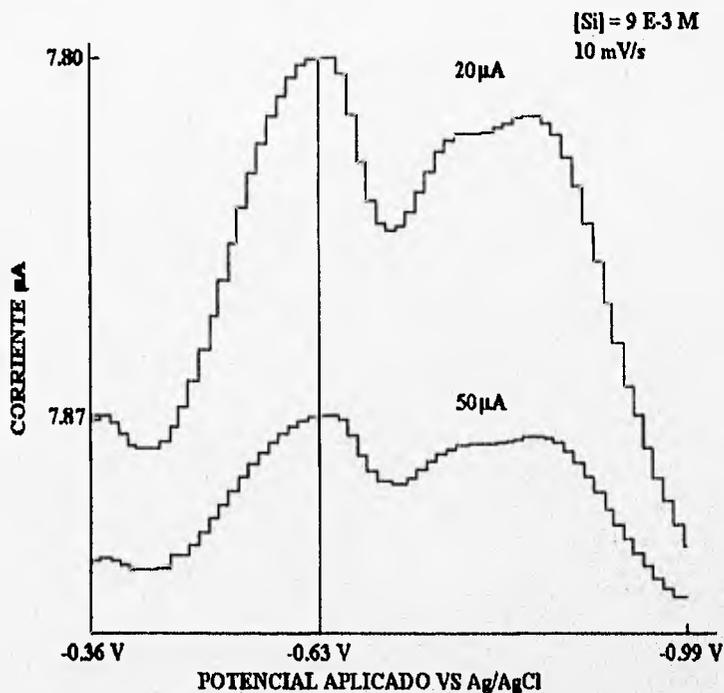


Figura 4.1.5.- Curva de calibración para el complejo de $(\text{Si}(\text{Mo}12\text{O}40)^{4-})$ a partir de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ disuelto en agua. Se trabajó con dos diferentes sensibilidades $20 \mu\text{A}$ y $50 \mu\text{A}$ para una concentración de $9 \text{ E}-3 \text{ M}$. La señal aparece a -0.63 V .

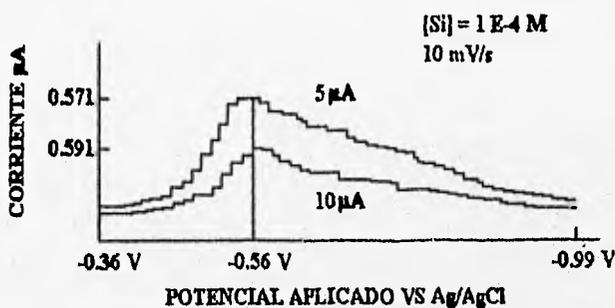


Figura 4.1.6.- Curva de calibración para el complejo de $(Si(Mo_{12}O_{40})_4^-)$ a partir de $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ disuelto en agua. Se trabajó con dos diferentes sensibilidades $5 \mu A$ y $10 \mu A$ para una concentración de $1 E-4 M$. La señal aparece a $-0.56 V$.

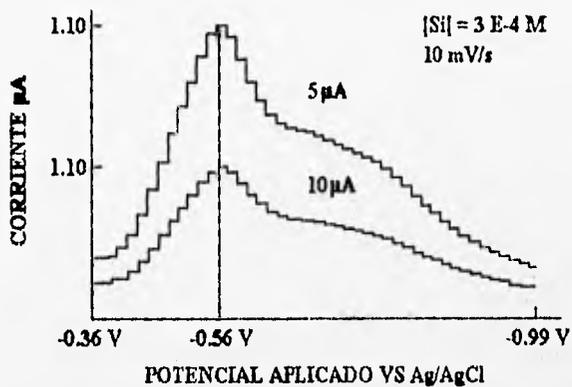


Figura 4.1.7. - Curva de calibración para el complejo de $(\text{Si}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})^{4-})$ a partir de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ disuelto en agua. Se trabajó con dos diferentes sensibilidades $5\mu\text{A}$ y $10\mu\text{A}$ para una concentración de $3 \text{ E-}4 \text{ M}$. La señal aparece a -0.56 V .

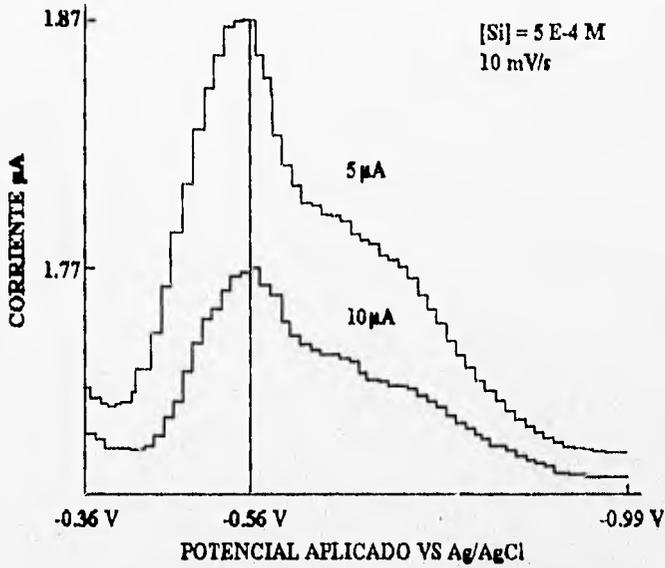


Figura 4.1.8. - Curva de calibración para el complejo de $(\text{Si}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})^{4-})$ a partir de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ disuelto en agua. Se trabajó con dos diferentes sensibilidades $5\mu\text{A}$ y $10\mu\text{A}$ para una concentración de $5\text{E}-4\text{ M}$. La señal aparece a -0.56 V .

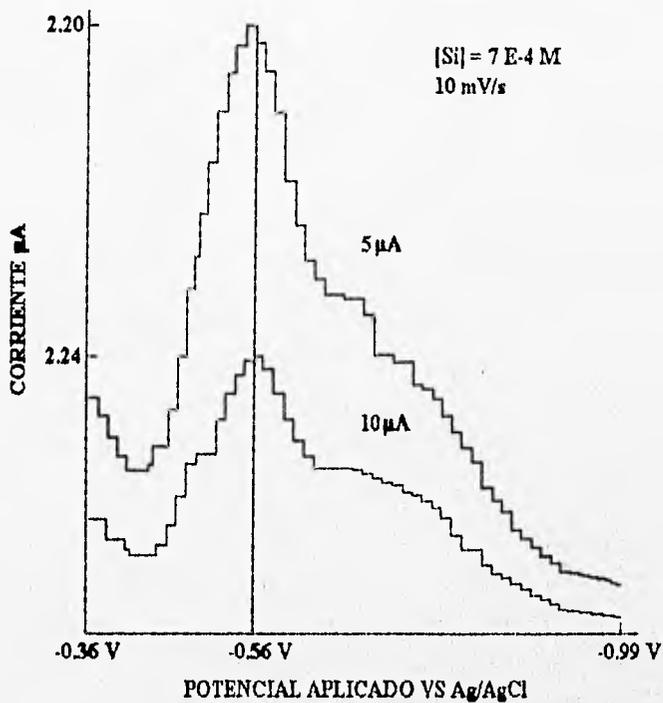


Figura 4.1.9. - Curva de calibración para el complejo de $(\text{Si}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})_4^-)$ a partir de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ disuelto en agua. Se trabajó con dos diferentes sensibilidades $5 \mu\text{A}$ y $10 \mu\text{A}$ para una concentración de $7 \text{ E-}4 \text{ M}$. La señal aparece a -0.56 V .

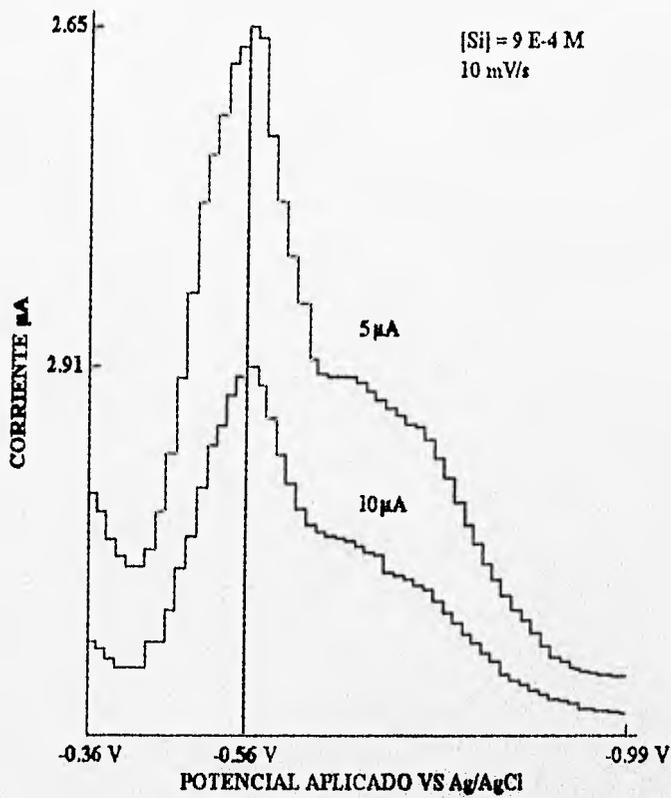


Figura 4.1.10.- Curva de calibración para el complejo de $(Si(Mo 12O40)^{4-})$ a partir de $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ disuelto en agua. Se trabajó con dos diferentes sensibilidades $5 \mu A$ y $10 \mu A$ para una concentración de $9 E-4 M$. La señal aparece a $-0.56 V$.

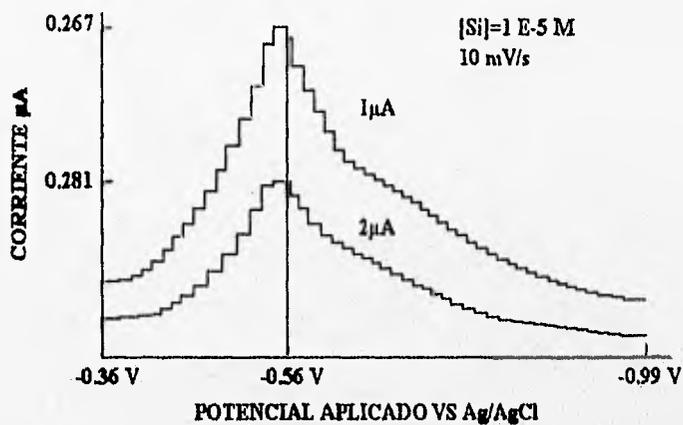


Figura 4.1.11 - Curva de calibración para el complejo de $(\text{Si}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})_4^-)$ a partir de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ disuelto en agua. Se trabajó con dos diferentes sensibilidades $1\mu\text{A}$ y $2\mu\text{A}$ para una concentración de 1 E-5 M . La señal aparece a -0.56 V .

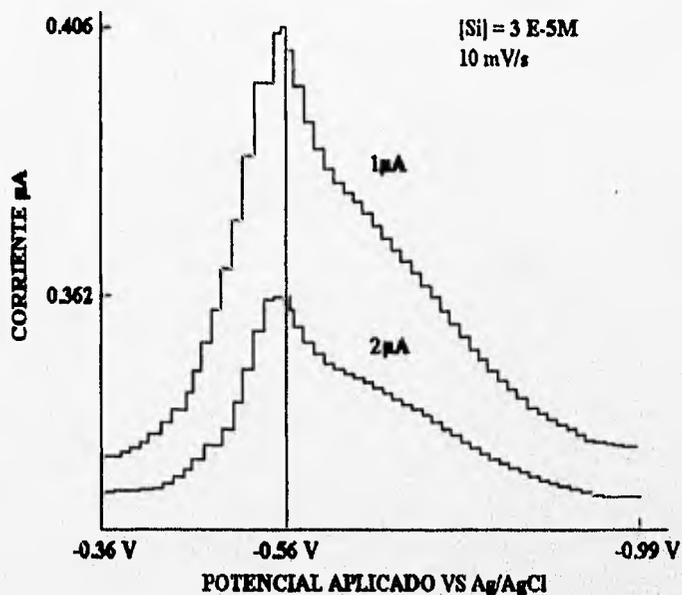


Figura 4.1.12.- Curva de calibración para el complejo de $(\text{Si}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})^{4-})$ a partir de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ disuelto en agua. Se trabajó con dos diferentes sensibilidades $1\mu\text{A}$ y $2\mu\text{A}$ para una concentración de $3 \text{ E-}5 \text{ M}$. La señal aparece a -0.56 V .

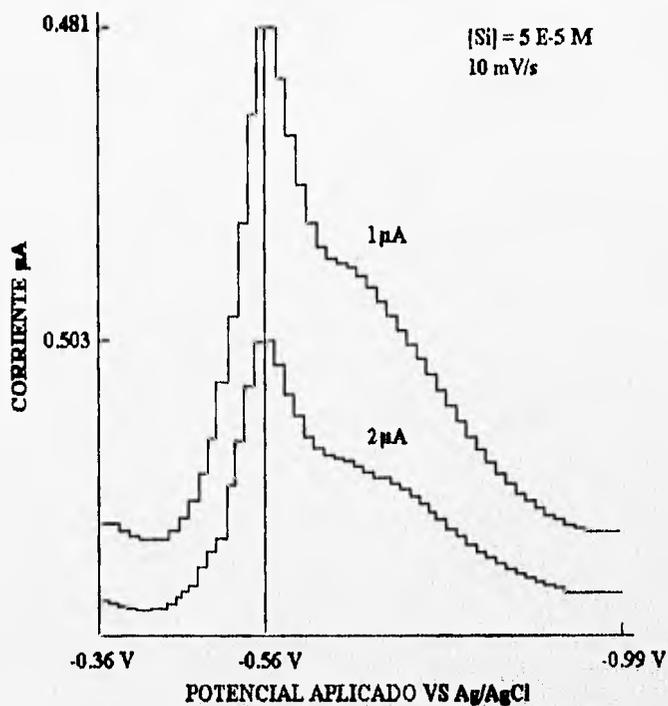


Figura 4.1.13 - Curva de calibración para el complejo de $(\text{Si}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})_4^-)$ a partir de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ disuelto en agua. Se trabajó con dos diferentes sensibilidades $1\ \mu\text{A}$ y $2\ \mu\text{A}$ para una concentración de $5\ \text{E}-5\ \text{M}$. La señal aparece a $-0.56\ \text{V}$.

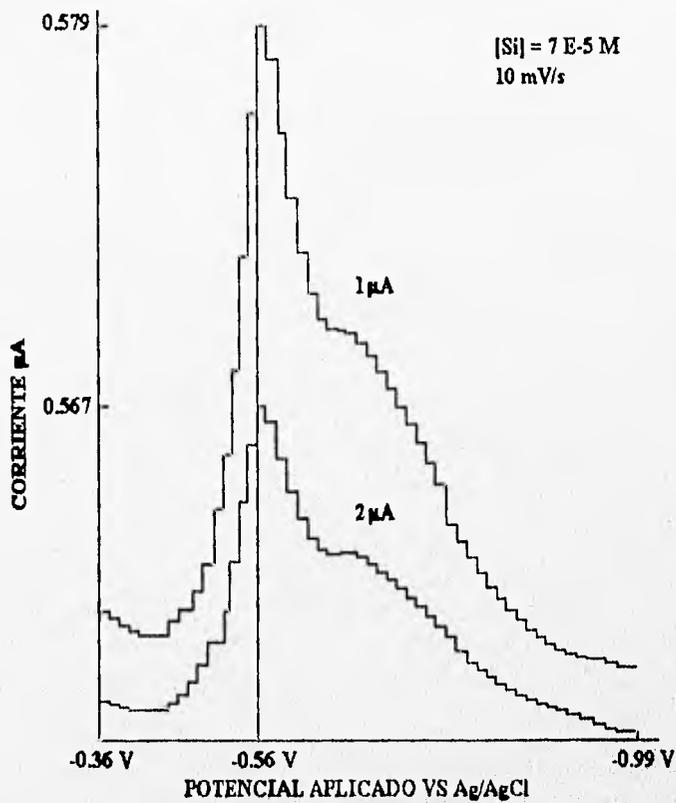


Figura 4.1.14- Curva de calibración para el complejo de $(\text{Si}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})^{4-})$ a partir de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ disuelto en agua. Se trabajó con dos diferentes sensibilidades $1 \mu\text{A}$ y $2 \mu\text{A}$ para una concentración de $7 \text{ E-}5 \text{ M}$. La señal aparece a -0.56 V .

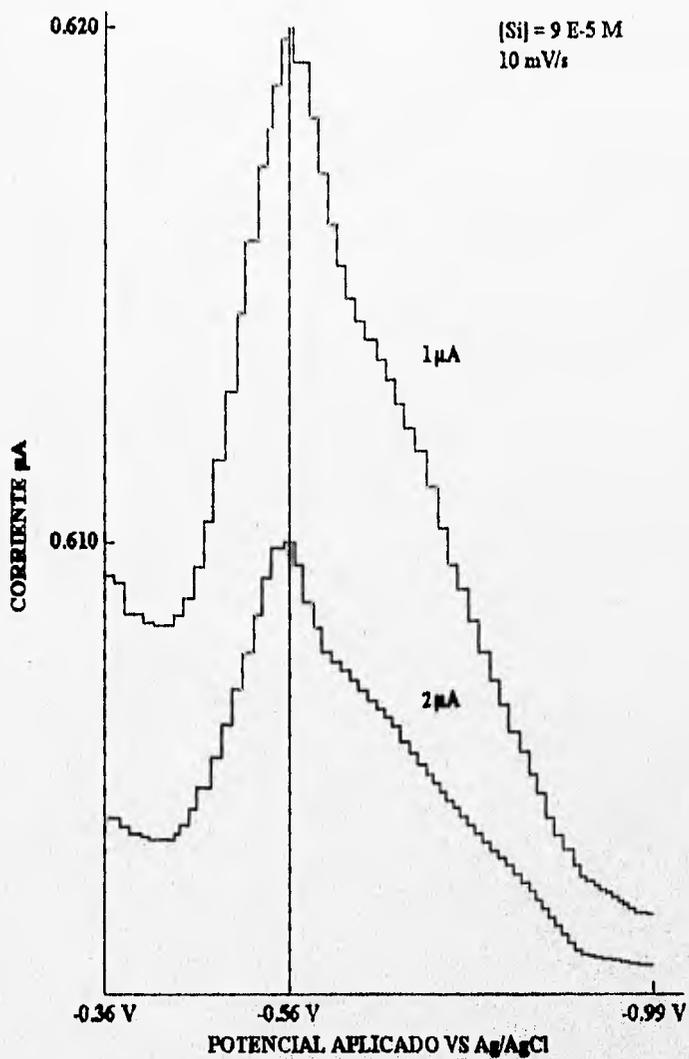


Figura 4.1.15.- Curva de calibración para el complejo de $(Si(Mo_{12}O_{40})_4^-)$ a partir de $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ disuelto en agua. Se trabajó con dos diferentes sensibilidades $1 \mu A$ y $2 \mu A$ para una concentración de $9 E-5 M$. La señal aparece a $-0.56 V$.

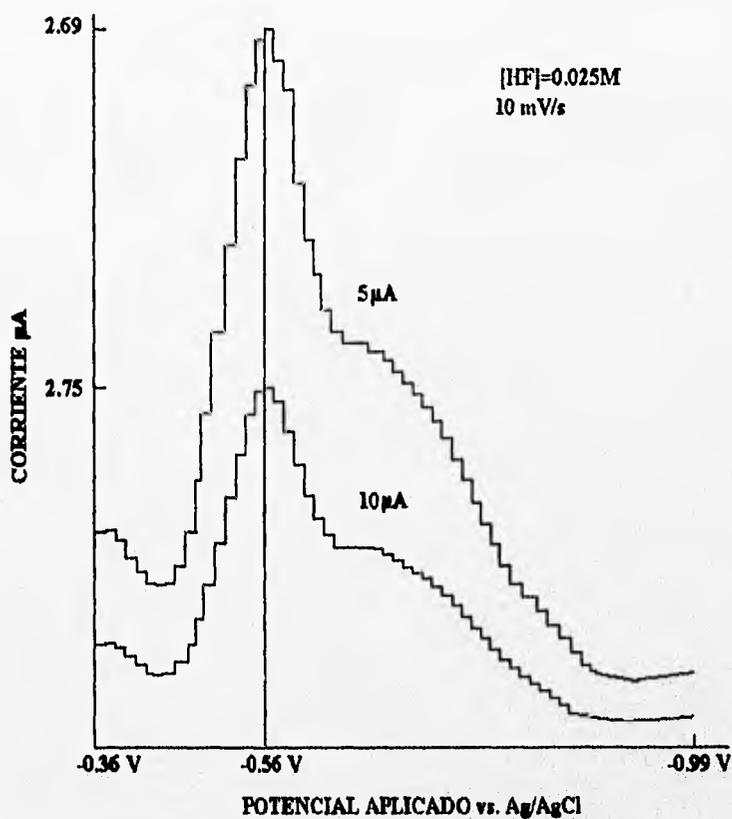


Figura 4.5.16.- Polarograma del complejo $(Si(Mo_{12}O_{40})^{4-})$ a partir de $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ disuelto en HF concentrado. La concentración del HF para realizar el polarograma fue de 0.025M. Se trabajó a dos diferentes sensibilidades $5\mu A$ y $10\mu A$ para una concentración de $1 E-3 M$. La señal aparece a $-0.56 V$.

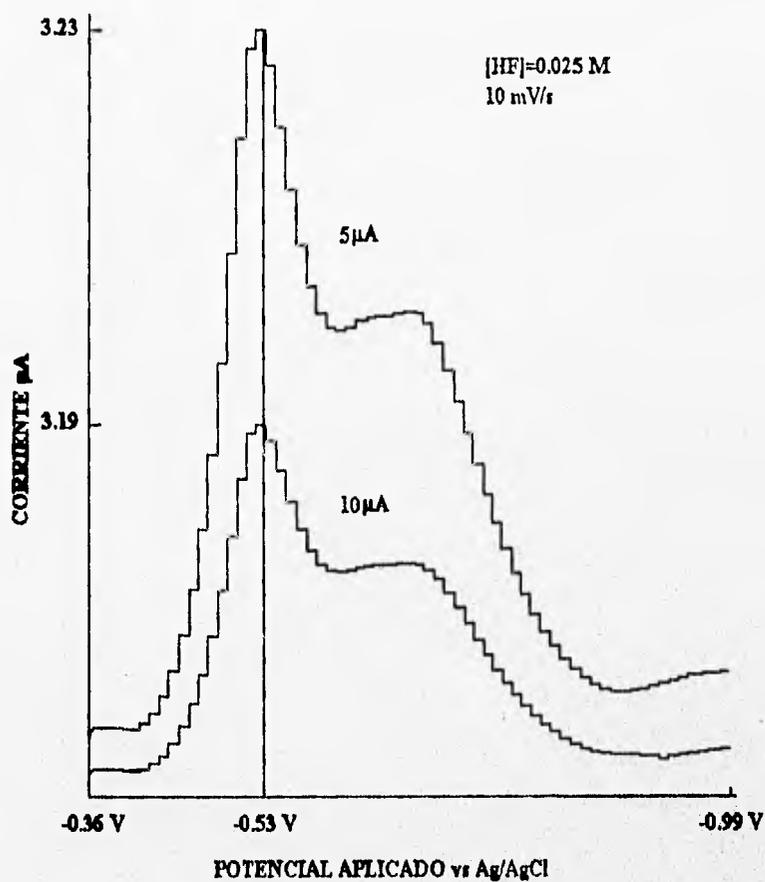


Figura 4.1.17.- Polarograma del complejo de $(\text{Si}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})_4)^{4-}$ a partir del SiO_2 de la cascavilla de arroz piróxida (1300°C , 2 horas) disuelto en HF concentrado. La concentración del HF para realizar el polarograma fue de 0.025 M. Se trabajó con dos diferentes sensibilidades $5\mu\text{A}$ y $10\mu\text{A}$. La señal aparece a -0.53 V .

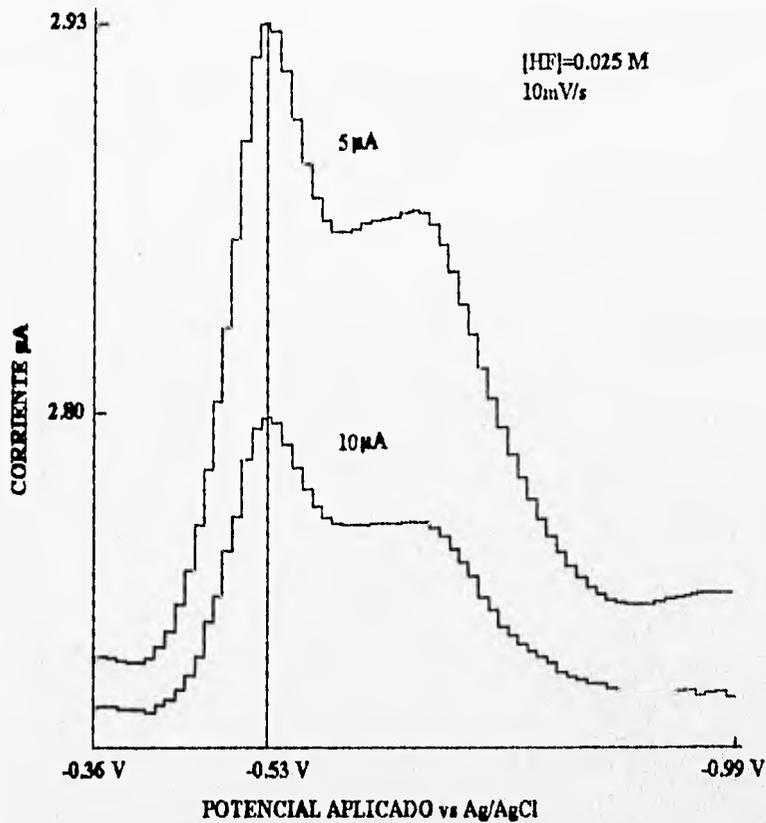


Figura 4.1.18.- Polarograma del complejo de $(\text{Si}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})_4)^{4-}$ a partir del SiO_2 de la cascara de arroz pirolizada (1300°C, 4 horas) disuelto en HF concentrado. La concentración del HF para realizar el polarograma fue de 0.025 M. Se trabajó con dos diferentes sensibilidades 5 μ A y 10 μ A. La señal aparece a -0.53 V.

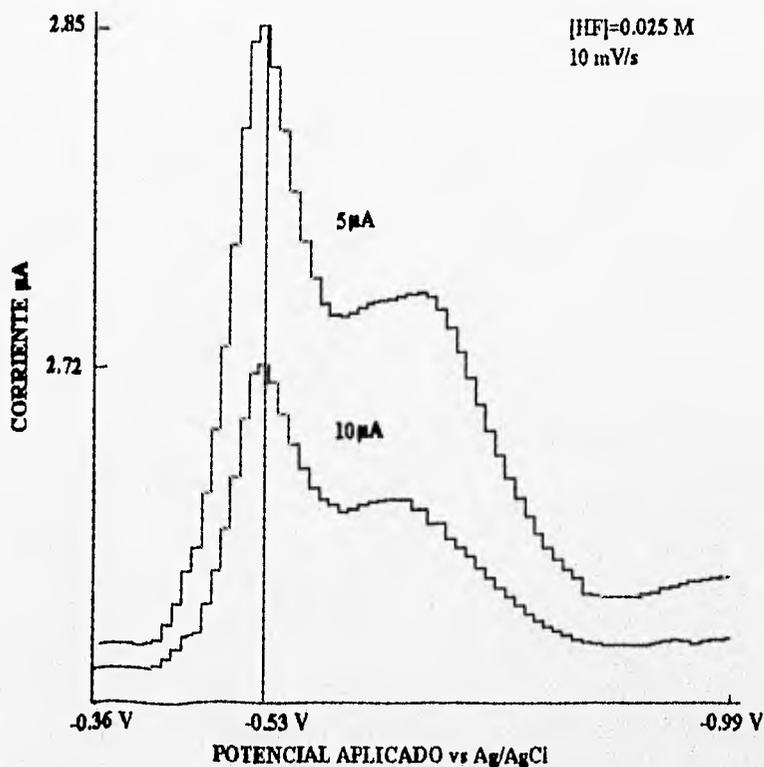


Figura 4.1.19.- Polarograma del complejo de $(Si(Mo_{12}O_{40})_4)^{4-}$ a partir del SiO_2 de la cascavilla de arroz pirolizada (1300°C, 8 horas) disuelto en HF concentrado. La concentración del HF para realizar el polarograma fue de 0.025 M. Se trabajó con dos diferentes sensibilidades 5 μ A y 10 μ A. La señal aparece a -0.53 V.

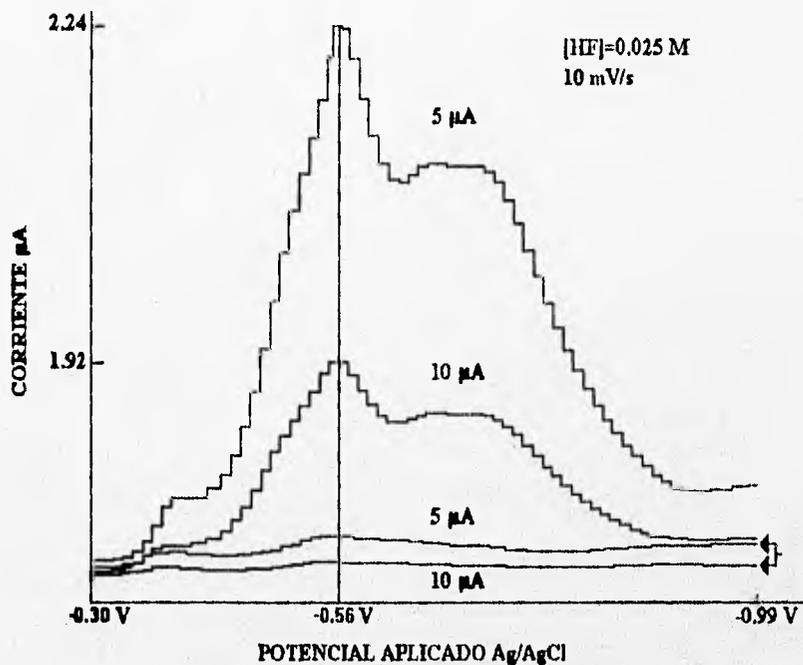


Figura 4.1.20.- Polarograma del complejo de $(\text{Si}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})_4)^{4-}$ a partir del SiO_2 de la cascavilla de arroz pirolizada (1300°C , 12 horas) disuelto en HF concentrado. La concentración del HF para realizar el polarograma fue de 0.025 M. Se trabajó con dos diferentes sensibilidades $2\mu\text{A}$ y $5\mu\text{A}$. La señal aparece a -0.56 V .

4.2 Difracción de Rayos X.

Se presenta el análisis de difracción de Rayos X de las muestras obtenidas en la segunda etapa de pirólisis, después de haber sido eliminado el carbón mediante un proceso de combustión a 850°C durante tres horas; ya que el interés principal es determinar el contenido de SiO₂ y SiC en estas muestras; con el propósito de evitar confusiones al determinar el SiC se eliminó el SiO₂, mediante un tratamiento con HF (1:1).

En la figura 4.2.1 se presenta el estudio del comportamiento de las muestras pirolizadas en la segunda etapa, variando la temperatura del proceso a 1200°C, 1300°C y 1400°C durante ocho horas, observando que se obtienen mejores resultados a 1400°C. Esto se demuestra con un crecimiento de un máximo de difracción a 60° para 2θ característico del β-SiC.

En la figura 4.2.2 se presentan dos difractogramas correspondientes a la muestra en la segunda etapa; uno es sin ataque de HF y otro en el cual ya se ha eliminado el SiO₂, observando claramente los máximos de difracción correspondientes al β-SiC.

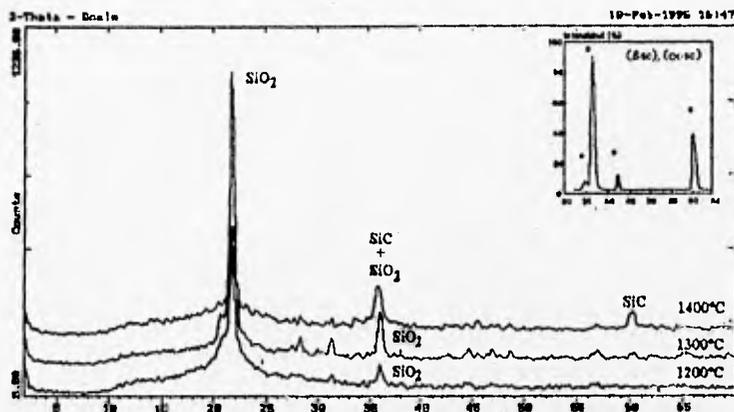


Figura 4.2.1.- La cascarilla de arroz sufre cambios cuando es pirolizada en una atmósfera de argón fijando el tiempo en 8 horas y variando la temperatura a 1200°C, 1300°C y 1400°C.

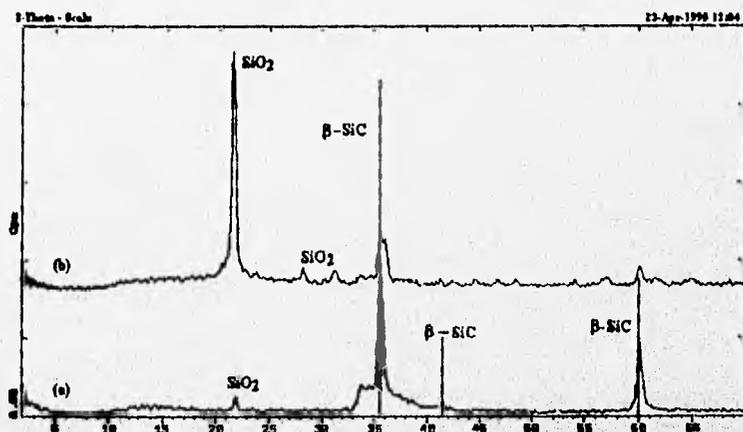


Figura 4.2.2.-Difractograma en el cual una de las muestras es analizada. El SiO₂ ha sido eliminado mediante un ataque de HF (a) y es comparado con otra muestra que contiene SiO₂ (b). Los máximos que corresponden al β -SiC se observan claramente.

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

4.3 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier.

Mediante esta técnica es posible identificar los grupos químicos funcionales que constituyen a las muestras de cascarilla de arroz a través de los diferentes procesos a los cuales fueron sometidos. De esta forma se corrobora parte de la información obtenida mediante Rayos X para la obtención de SiO_2 y SiC .

En la tabla 4.3.1 Se muestran las bandas características correspondientes al SiO_2 en su forma de cristobalita y del SiC .

En la tabla 4.3.2 se dan las bandas de la cascarilla de arroz pirolizada en su segunda etapa durante 8 horas a 1400°C (figuras 4.3.1 y 4.3.2). También en esta tabla se muestran las bandas del SiC una vez que se eliminó el SiO_2 .

Tabla 4.3.1.- Números de onda de las bandas de características de la cristobalita, tridimita y carburo de silicio.

Cristobalita	Tridimita	β -Carburo de Silicio
1200		
1166		
1098	1100	1090
792	790	940
622		830
488	480	470

Tabla 4.3.2.- Números de onda de las bandas características de los espectros de infrarrojo de las muestras pirolizadas de cascarilla de arroz.

Figura 4.3.1	Figura 4.3.2
1129 (s)	1094 (s)
940 (vw)	
811 (m)	801 (s)
611 (vw)	601 (m)
488 (m)	560 (m)

Donde m = banda de intensidad media, s = banda intensa, w = banda de intensidad débil y vw = banda de intensidad muy débil.

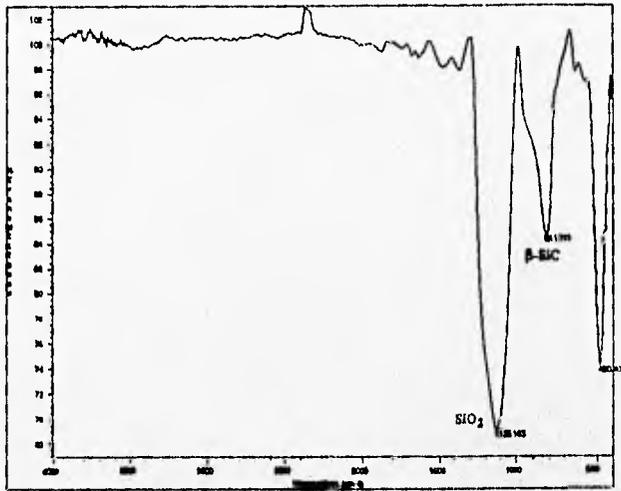


Figura 4.3.1.- Espectro infrarrojo de la cascarilla de arroz en su segunda etapa de pirólisis (1400°C, 8 horas).

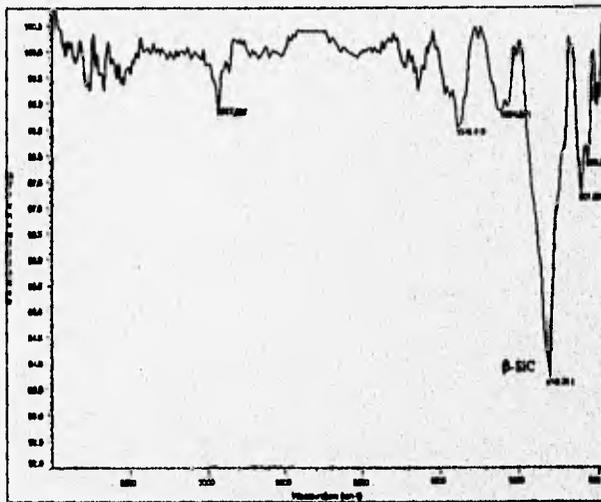


Figura 4.3.2.- Espectro infrarrojo de una muestra tratada (1400°C, 8 horas) el SiO_2 fue eliminado mediante un tratamiento de HF. Observamos el espectro del $\beta\text{-SiC}$ con su banda más fuerte a 600 cm^{-1} .

4.4 Microscopía Óptica.

La Microscopía Óptica permite determinar la textura y morfología que presenta la muestra de cascarilla de arroz después de haber sido sometida a pirólisis durante dos etapas. En la primera, la cascarilla es pirolizada de 750°C a 850°C durante tres horas y en la segunda etapa a 1300°C durante 2, 4, 8, 12 hora, en ambos casos se empleó una atmósfera de argón, con el propósito de evitar que el carbón reaccionara con el oxígeno, permitiendo mayor formación de β -SiC.

A continuación se muestran fotografías de la muestra pirolizada en la segunda etapa durante 12 horas, donde se observa una zona de estructura original de la cascarilla que se ha conservado (Figura 4.4.1) y dos zonas donde se muestra la formación de fibras sobre la superficie de la cascarilla correspondientes al β -SiC (Figuras 4.4.2 y 4.4.3). Se sabe que las fibras en las muestras de cascarilla de arroz corresponden a este compuesto debido a la información obtenida por las técnicas de caracterización Espectroscopía Infrarroja, Difracción de Rayos X y SEM (como ya se describió anteriormente).

4.4 Microscopía Óptica.

La Microscopía Óptica permite determinar la textura y morfología que presenta la muestra de cascarilla de arroz después de haber sido sometida a pirólisis durante dos etapas. En la primera, la cascarilla es pirolizada de 750°C a 850°C durante tres horas y en la segunda etapa a 1300°C durante 2, 4, 8, 12 hora, en ambos casos se empleó una atmósfera de argón, con el propósito de evitar que el carbón reaccionara con el oxígeno, permitiendo mayor formación de β -SiC.

A continuación se muestran fotografías de la muestra pirolizada en la segunda etapa durante 12 horas, donde se observa una zona de estructura original de la cascarilla que se ha conservado (Figura 4.4.1) y dos zonas donde se muestra la formación de fibras sobre la superficie de la cascarilla correspondientes al β -SiC (Figuras 4.4.2 y 4.4.3). Se sabe que las fibras en las muestras de cascarilla de arroz corresponden a este compuesto debido a la información obtenida por las técnicas de caracterización Espectroscopía Infrarroja, Difracción de Rayos X y SEM (como ya se describió anteriormente).



Figura 4.4.1.- Se observa que la muestra presenta formas dentadas completamente alineadas, que corresponde a la superficie externa de la cascarilla, conservando la misma estructura que antes de ser pirolizada. Fotografía a 40 X en luz reflejada.

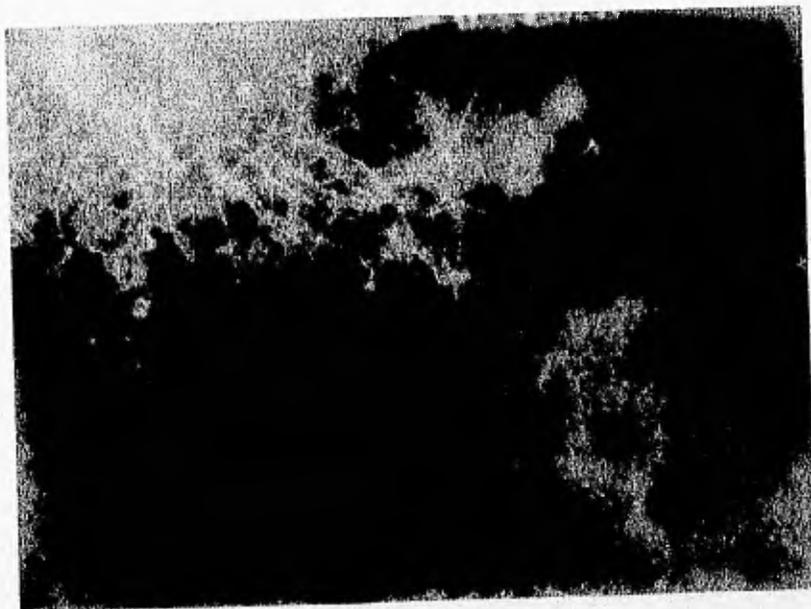


Figura 4.4.2. - Muestra de la cascarilla de arroz pirolizada (1300°C, 12 horas), obsérvese la formación de fibras de SiC. Esta micrografía fue tomada a 40 X en luz reflejada.

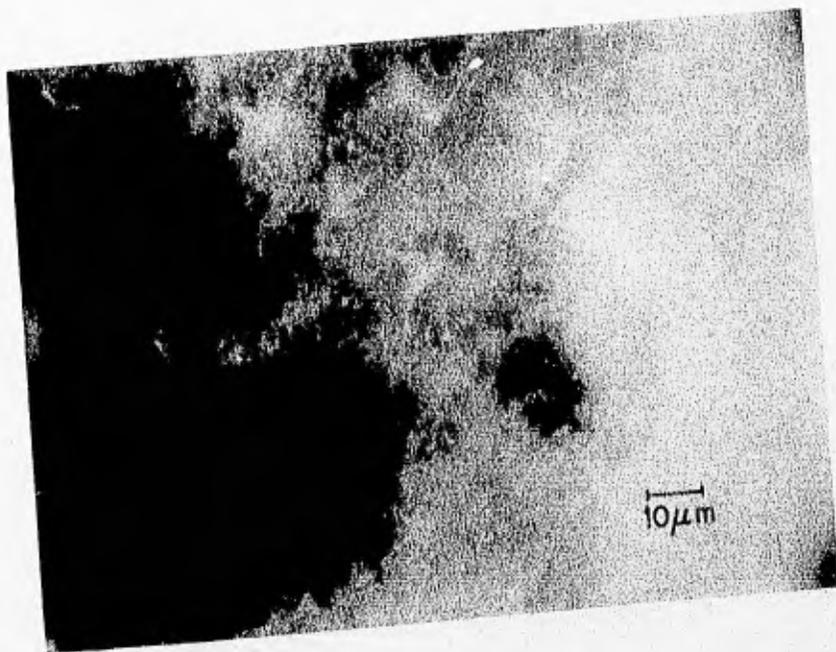


Figura 4.4.3.- Se muestran más fibras de SiC, se observa que son iguales a las que se presentan en la figura 4.4.2. Micrografía tomada a 40 X en luz reflejada.

4.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

La caracterización por SEM consistió en observar la morfología y tamaño de las estructuras de la cascarilla de arroz en su segunda etapa de pirólisis (1300°C, 12 horas), durante el proceso de pirólisis se observaron tres diferentes tipos de estructuras. Una zona en la que presentó el crecimiento de estructura en forma de agujas (con un diámetro de 0.25 μm) Figura 4.5.1. Una segunda zona en la que se observó la formación de partículas esféricas de 1 μm de diámetro que corresponde a estructuras de SiO_2 y que en este caso es la fase formadora del $\beta\text{-SiC}$ (Figura 4.5.2); y una tercera zona en la que se observó la formación de fibras con un diámetro aproximado de 0.2 μm correspondientes al $\beta\text{-SiC}$; en la Figura 4.5.3 se muestran estas fibras, donde la muestra ha sido tratada con HF para eliminar las estructuras de SiO_2 , conservándose únicamente el $\beta\text{-SiC}$, cuya composición se verificó usando WDS (Figura 4.5.4).



Figura 4.5.1.- Superficie externa de la cascarilla de arroz pirolizada en la segunda etapa, observando un crecimiento de fibras en forma de agujas, la muestra fue pirolizada (8 horas, 1300°C) con un diámetro aproximado de 0.25 μm .

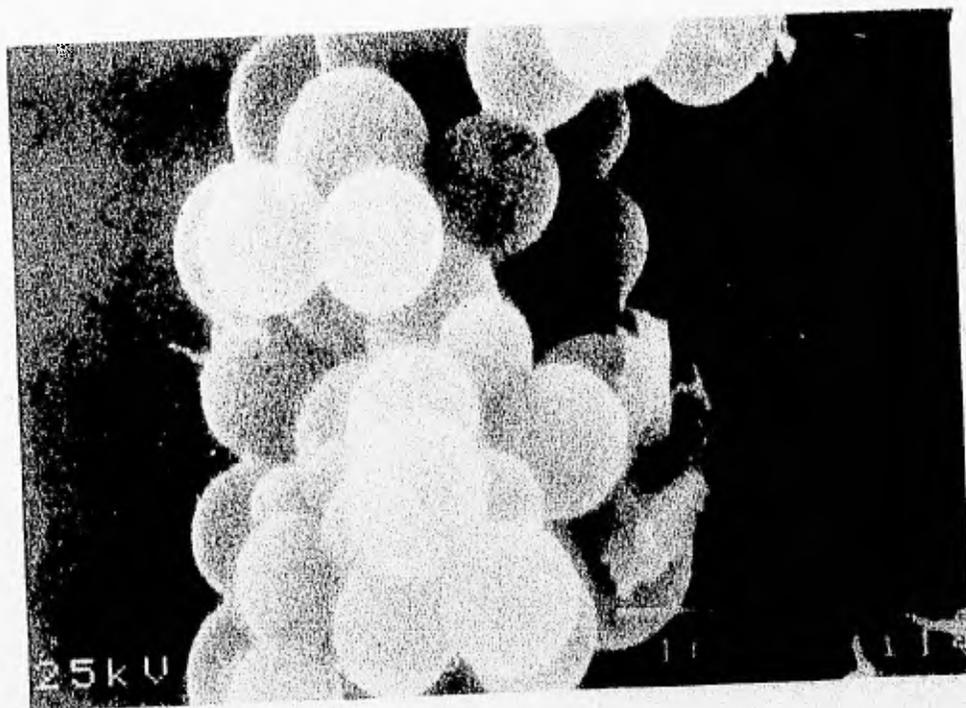


Figura 4.5.2.- Cascarilla de arroz pirolizada (1300°C, 12 horas), la estructura en la micrografía está formada por partículas esféricas con un diámetro de 1 μm .

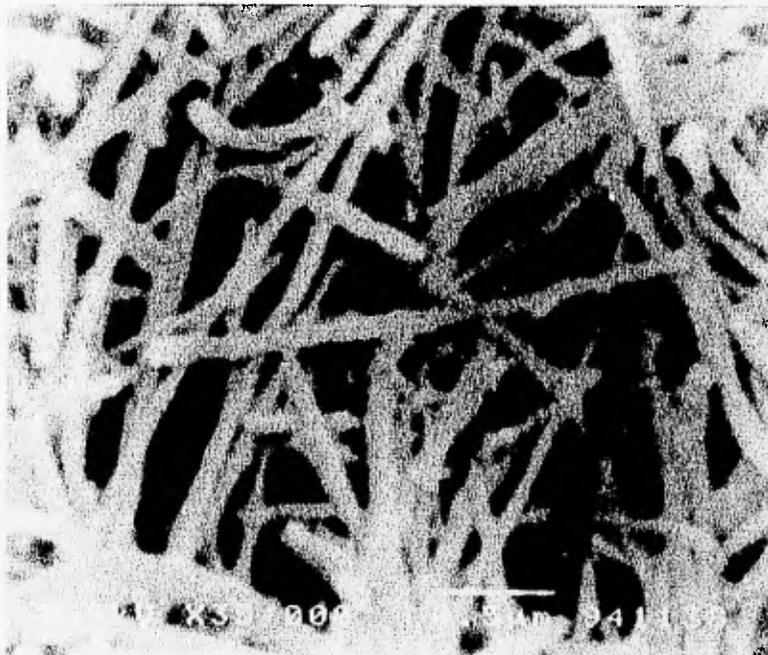


Figura 4.5.3.- Fibras encontradas en las muestras de cascarilla de arroz pirolizada (1400°C, 8 horas), el SiO_2 fue eliminado mediante un ataque de HF concentrado.

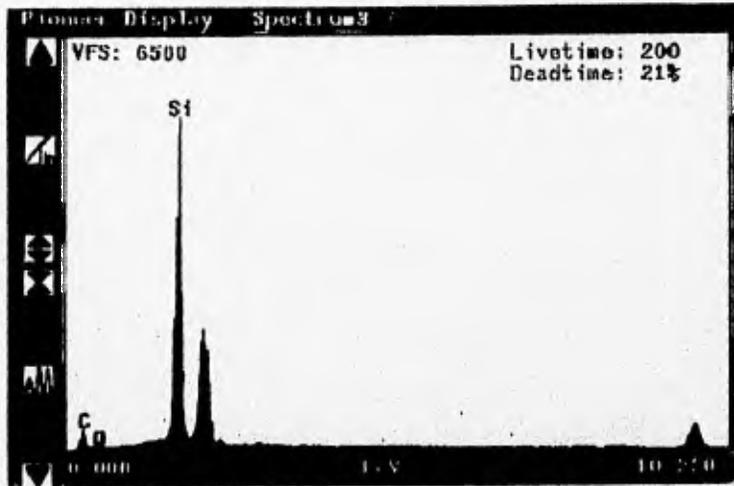


Figura 4.5.4.- Espectro de WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy) de las estructuras en forma de fibras observadas en la figura 4.5.3.

CAPITULO 5

Discusión de Resultados

5.0 Discusión de Resultados.

5.1 Polarografía.

Basándonos en las técnicas de Difracción de Rayos X, Espectroscopía Infrarroja (FTIR), Microscopía Óptica y SEM, sabemos que los compuestos principales presentes en las muestras de cascarilla de arroz pirolizadas en su segunda etapa son:

a) SiO₂

b) SiC

Por medio de la técnica polarográfica se caracterizó el Si proveniente del SiO₂ contenido en la cascarilla de arroz pirolizada en su segunda etapa, debido a la formación del complejo químico como se explicó anteriormente en el capítulo tres.

En las curvas de calibración fue necesario saber cuál sería el comportamiento y la estabilidad que presenta el complejo en el desarrollo del polarograma, al igual que el aumento en la altura del pico polarográfico conforme se incrementaba la concentración molar de Si en la solución. Para cada rango de concentración los polarogramas se trazaron a dos diferentes sensibilidades con el objeto de saber cual de estas dos describe mejor la señal del pico polarográfico. En cada polarograma se mide la altura del pico en centímetros, este valor se transforma a unidades de intensidad de corriente. Para que la conversión de unidades se lleve al cabo se necesita aplicar una regla de tres la cual se presenta a continuación:

$$25.4 \text{ cm} \text{ ----- } I_1 \mu\text{A}$$

$$H_{\text{pico}} \text{ cm} \text{ ----- } I_2 \mu\text{A}$$

En donde el valor de 25.4 cm representa la medida total que se tiene en el eje Y del graficador, I_1 representa el valor de sensibilidad en μA con el cual se desarrolló el polarograma, H_{pico} es la altura en centímetros del pico polarográfico el cual nosotros medimos y finalmente I_2 representa el valor de la altura convertido en unidades de intensidad de corriente (μA).

En las tablas 5.1 a 5.6 se presentan los datos obtenidos de intensidad de corriente (μA) y concentración molar de Si de las curvas de calibración.

Tabla 5.1.- Los datos que se presentan corresponden a polarogramas realizados a una sensibilidad de $50 \mu\text{A}$ y concentraciones de 10^{-3} M .

Corriente (μA)	Concentración (10^{-3} M)
2.56	1
4.33	3
5.70	5
7.48	7
7.67	9

Tabla 5.2.- Los datos que se presentan corresponden a polarogramas realizados a una sensibilidad de $20 \mu\text{A}$ y concentraciones de 10^{-3} M .

Corriente (μA)	Concentración (10^{-3} M)
3.85	1
4.40	3
5.51	5
7.09	7
7.80	9

Tabla 5.3.- Los datos que se presentan corresponden a polarogramas realizados a una sensibilidad de $10 \mu\text{A}$ y concentraciones de 10^{-4} M .

Corriente (μA)	Concentración (10^{-4} M)
0.591	1
1.10	3
1.77	5
2.24	7
2.91	9

Tabla 5.4- Los datos que se presentan corresponden a polarogramas realizados a una sensibilidad de 5 μA y concentraciones de 10^{-4} M.

Corriente (μA)	Concentración (10^{-4} M)
0.571	1
1.10	3
1.87	5
2.20	7
2.65	9

Tabla 5.5- Los datos que se presentan corresponden a polarogramas realizados a una sensibilidad de 2 μA y concentraciones de 10^{-3} M.

Corriente (μA)	Concentración (10^{-3} M)
0.281	1
0.362	3
0.503	5
0.567	7
0.610	9

Tabla 5.6 - Los datos que se presentan corresponden a polarogramas realizados a una sensibilidad de 1 μA y concentraciones de 10^{-5} M.

Corriente (μA)	Concentración (10^{-5} M)
0.267	1
0.406	3
0.481	5
0.579	7
0.620	9

En estas tablas se observa claramente que la altura del pico polarográfico representado en (μA) aumenta conforme se aumenta la concentración molar de Si en la solución, esto sucede para cada intervalo de concentración molar (10^{-3} , 10^{-4} y 10^{-5} M).

Las curvas de calibración con los rangos de concentración 10^{-3} , 10^{-4} y 10^{-5} M con sensibilidades de $20\mu\text{A}$, $5\mu\text{A}$ y $1\mu\text{A}$ respectivamente, son las que muestran una buena definición en la señal de los picos polarográficos.

El comportamiento de los polarogramas se determina para cada intervalo de concentración (Figuras 5.1.1 a 5.1.3), observando a partir del análisis que corresponde a una relación del tipo $y = mx + b$, se presenta el valor de la pendiente (m) y ordenada al origen (b) para cada uno de los intervalos que se muestran en la tabla 5.7.

Tabla 5.7

Concentración Molar de Si	m	b	r	Figura
10^{-3}	2.553	1.059	0.9891	5.1.7
10^{-4}	0.5258	0.1008	0.9912	5.1.8
10^{-5}	0.0879	0.2069	0.9681	5.1.9

De donde se obtienen las siguientes relaciones para cada uno de los intervalos:

Para el intervalo de concentración 10^{-3} M la relación es:

$$y = 2.553 x + 1.059 \quad \text{Ec. 5.1.2}$$

Para el intervalo de concentración 10^{-4} M la relación es:

$$y = 0.5258 x + 0.1008 \quad \text{Ec. 5.1.3}$$

Para el intervalo de concentración 10^{-5} M la relación es:

$$y = 0.0879 x + 0.2069 \quad \text{Ec. 5.1.4}$$

Donde y = altura del pico polarográfico (μA), x = concentración molar de Si presente en la muestra.

La pendiente representa la razón de cambio de la altura con respecto a la concentración y la ordenada al origen es el valor de una corriente intrínseca de la muestra que se está midiendo. Con este ajuste comprobamos que la altura del pico polarográfico aumentó según se incrementó la concentración de Si en la solución.

Las figuras 4.1.17 a 4.1.20 fueron trazadas a dos diferentes valores de sensibilidad 5 y 10 μA con el objeto de ver cual de estas dos sensibilidades reproduce con mayor eficiencia la señal del complejo químico formado a partir del Si obtenido a partir del SiO_2 contenido en las muestras de cascarilla de arroz pirolizadas en su segunda etapa a 1300°C durante 2, 4, 8 y 12 horas. A continuación la tabla 5.8 presenta los valores de altura de pico en μA , las sensibilidades (μA) a las cuales se hicieron los polarogramas así como tiempo y temperatura de pirólisis.

Tabla 5.8

Tiempo de Pirólisis (hr)	Temperatura de Pirólisis ($^\circ\text{C}$)	$H_{\text{pico}}(\mu\text{A})$, sensibilidad de $5\mu\text{A}$	$H_{\text{pico}}(\mu\text{A})$, sensibilidad de $10\mu\text{A}$
2	1300	3.23	3.19
4	1300	2.93	2.80
8	1300	2.85	2.72
12	1300	2.24	1.92

Claramente se aprecia que el mayor contenido de Si se encuentra en la muestra de cascarilla de arroz pirolizada (1300°C , 2 horas), le sigue la muestra tratada (1300°C , 4 horas), después la muestra tratada (1300°C , 8 horas) y finalmente la muestra que tiene el menor contenido de Si proveniente del SiO_2 de la cascarilla de arroz pirolizada en su segunda etapa, es la muestra tratada (1300°C , 12 horas).

Otra prueba importante fue que la formarse el complejo químico a partir del Si proveniente del SiO_2 disuelto por el HF, presentó diferentes intensidades en el color amarillo dependiendo de la muestra que se trate. Siendo así que la muestra de cascarilla de arroz pirolizada (1300°C , 2 horas) presentó el color amarillo más intenso, indicando que ésta es la que mayor contenido de Si tiene, después le sigue la muestra tratada (1300°C , 4 horas), después la muestra tratada a (1300°C , 8 horas) y finalmente la muestra de (1300°C , 12 horas).

La diferencia entre una muestra y otra con respecto a la intensidad del color amarillo es bastante notoria.

Cualitativamente observamos que a mayor tiempo en la reacción de pirólisis de la cascarilla de arroz en su segunda etapa, menor es la cantidad de SiO_2 que se produce en la misma, por lo que al disolver el SiO_2 contenido en la cascarilla con el HF, también es menor la cantidad de Si disuelto que se tiene en el ácido. Por lo que la altura de los polarogramas será distinto dependiendo de la muestra de cascarilla de arroz que se utilice.

CORRIENTE (μA) vs. CONCENTRACION E-3 (M)

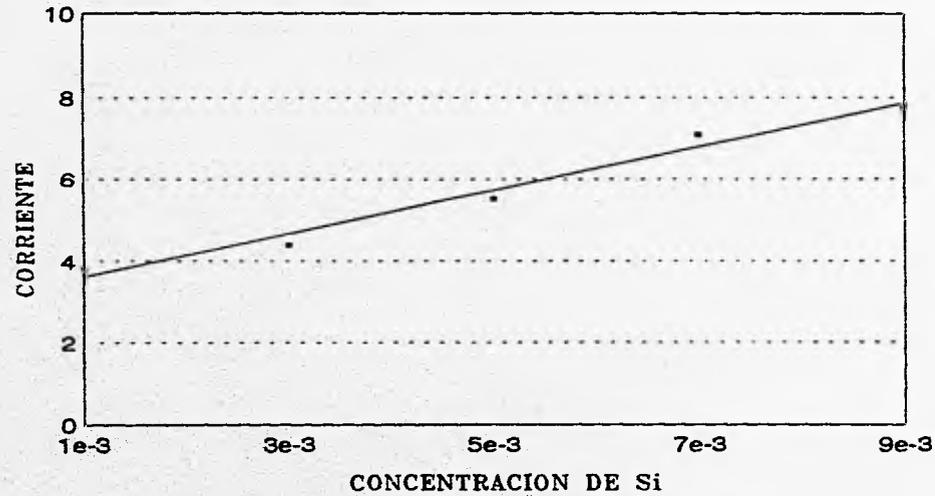


Figura 5.1.- Ajuste de la curva de calibración con un intervalo de concentración de 10 E-3 M y una sensibilidad de $20 \mu\text{A}$.

CORRIENTE (μA) vs. CONCENTRACION E-4 (M)

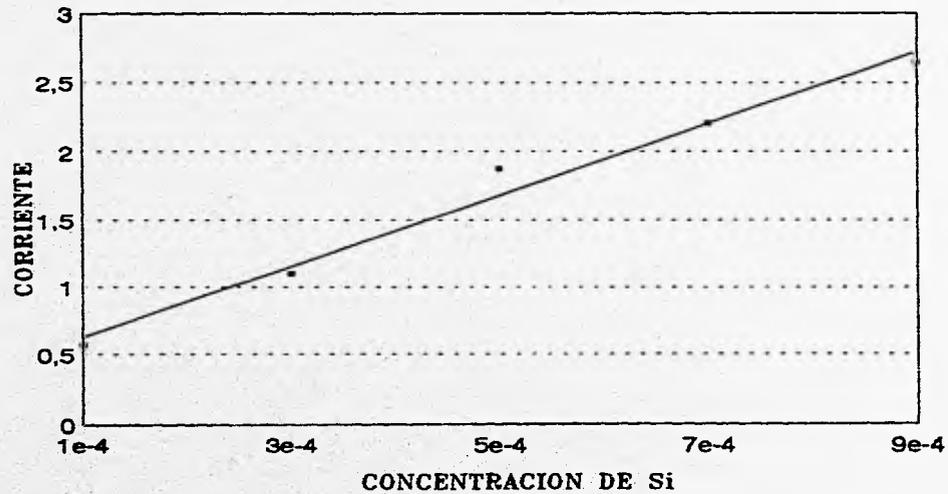


Figura 5.2.- Ajuste de la curva de calibración con un intervalo de concentración de 10 E-4 M y una sensibilidad de $5\mu\text{A}$.

CORRIENTE (μA) vs. CONCENTRACION E-5 (M)

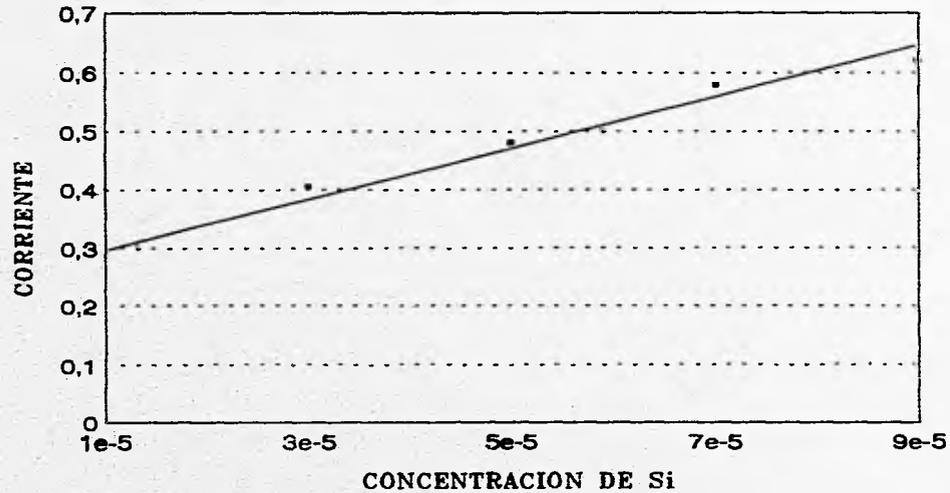


Figura 5.3.- Ajuste de la curva de calibración con un intervalo de concentración 10 E-5 M y una sensibilidad de $1 \mu\text{A}$.

5.2 Difracción de Rayos X.

Los difractogramas muestran la exitosa formación de SiO_2 y $\beta\text{-SiC}$ en las muestras de cascarilla de arroz, El SiO_2 se presenta en la muestra en forma de cristobalita y el máximo de difracción de 22° es característico de este compuesto, comprobando posteriormente que al hacer el ataque con HF sobre la muestra de cascarilla de arroz este máximo de difracción desaparece casi por completo, observándose como el máximo de difracción del $\beta\text{-SiC}$ sobresale de manera significativa.

5.3 Espectroscopía Infrarroja (FTIR).

La intensidad con la que aparecen las bandas de SiO_2 y $\beta\text{-SiC}$, mostrando que existe una cantidad significativa de $\beta\text{-SiC}$.

La banda que caracteriza el SiO_2 desaparece en el espectro infrarrojo después de que la muestra de cascarilla arroz pirolizada (1400°C , 8 horas) sufrió un ataque con HF, aumentando así la banda característica del $\beta\text{-SiC}$.

5.4 Microscopía Óptica.

La cascarilla de arroz pirolizada en su segunda etapa muestra zonas en donde la morfología sufre cambios significativos después de haber efectuado el proceso de pirólisis. Observándose en estas zonas la formación de fibras sobre la superficie externa de la cascarilla de arroz, se sabe que estas fibras son de $\beta\text{-SiC}$ gracias a la información proporcionada mediante las técnicas de caracterización de Difracción de Rayos X y Espectroscopía Infrarroja (FTIR).

5.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

El crecimiento de fibras en forma de agujas sobre la superficie externa de la cascarilla de arroz está compuesto por SiO_2 y $\beta\text{-SiC}$. La presencia de partículas esféricas sobre las cuales se realizó un análisis de EDS¹, determinando así su composición química, mostró que están constituidas por un 46.21 % de silicio y un 53.79 % de oxígeno, este análisis muestra la presencia de SiO_2 .

El espectro de WDS muestra las bandas de Si y C que conforman a las fibras de $\beta\text{-SiC}$ obtenidas después de que la muestra de cascarilla sufrió un ataque con HF eliminando así el contenido de SiO_2 .

CAPITULO 6

Conclusiones

6.0 Conclusiones.

La Polarografía Diferencial de Pulso contribuyó de manera importante para el análisis cualitativo del SiO_2 contenido en las distintas muestras de cascarilla de arroz tratadas a 1300°C a diferentes tiempos de pirólisis 2, 4, 8 y 12 horas.

Existen tres factores determinantes para una buena obtención de los picos polarográficos, estos son, el pH de la solución amortiguadora Britton-Robinson y la pureza de la solución extractora como en este caso lo fue el acetato de etilo. El tercero se comprobó experimentalmente y fue que la concentración de LiCl en etanol actúa de manera crítica al momento de llevarse a cabo el barrido pues si la concentración de LiCl en etanol era menor de la mínima necesaria la solución final que contenía al complejo no era homogénea presentando flóculos y además la señal polarográfica obtenida presentaba mucho ruido y como consecuencia no se conseguían resultados congruentes.

La definición en los picos polarográficos aumenta al trabajar en intervalos de concentración pequeños como los son 10^{-4} y 10^{-5} M.

La diferencia en la intensidad del color amarillo, el cual se presenta en las diferentes soluciones de Si disuelto en el ácido contribuyó como una prueba de tipo secundario en este análisis cualitativo. La solución que presenta la mayor intensidad del color amarillo al formarse el complejo, fue la que se preparó a partir de la muestra de (1300°C , 2 horas), después fue la solución obtenida a partir de la muestra (1300°C , 4 horas), siguiendo la muestra de (1300°C , 8 horas) y por último la muestra de (1300°C , 12 horas), esta prueba respalda de cierta manera la información obtenida por el análisis polarográfico.

Los polarogramas que representan el análisis cualitativo de Si obtenido a partir del SiO_2 contenido en las muestras de cascarilla de arroz, mediante el complejo químico de molibdosilicato ($\text{Si}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})^4$) en medio ácido ($[\text{HF}]=0.025\text{M}$), presentaron una disminución en la altura del pico polarográfico según se incrementó el tiempo de pirólisis en las muestras de cascarilla de arroz. Queda demostrado cualitativamente que el contenido de SiO_2 en la cascarilla disminuye al incrementar el tiempo en la reacción de pirólisis, lo cual es inverso para el $\beta\text{-SiC}$ contenido en estas mismas muestras como se observa a partir de la Difracción de Rayos X y Espectroscopía Infrarroja (FTIR).

A partir de Microscopía Óptica se logró ver zonas donde se produjeron estructuras en forma de fibras debido al proceso de pirólisis sobre la superficie externa de la cascarilla y también se observaron zonas en donde la morfología de las cascarilla se conserva igual que antes de haberse efectuado el proceso de pirólisis.

Mediante la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) se observaron zonas sobre la superficie externa de la cascarilla. Se estudiaron las estructuras que se formaron mediante el proceso de pirólisis, observando zonas constituidas por estructuras que tienen forma de agujas del orden de $0.25\mu\text{m}$, así como la formación de partículas esféricas del orden de $1\mu\text{m}$ correspondientes al SiO_2 como se pudo determinar en el análisis de EDS¹, también fibras de aproximadamente $0.2\mu\text{m}$ correspondientes al $\beta\text{-SiC}$ como se muestra en el análisis de WDS donde se observa que están constituidas por Si y C, finalmente se observaron zonas en la cascarilla de arroz donde no se produjeron cambios en su estructura.

Bibliografia

Bibliografía.

- 1.- Tesis de Maestría " Síntesis y Caracaterización de Carburo de Silicio a Partir de la Casacrilla de Arroz", Men C. (Física) Ventura Rodriguez Lugo. UNAM, México D.F. 1995.
- 2.- Antoni Tinareli, El arroz, Ediciones Mundi-Prensa, Madrid 1989.
- 3.- Rice: Chemistry and Technology, Edited by Bienvenido O. Juliano, The American Association of Cereal Chemist. Inc. St Paul.
- 4.- Venneti M.H. Gonvindarao, Utilization of Rice Husk- A Preliminary Analysis, Journal of Scientific and Industrial Research Vol. 39, pp 495-515, September 1980.
- 5.- Pillaiyar P. "Rice (Postproduction manual)". Ed. Wiley Eastern Limited. India
- 6.- C.A. Watson and E. Dikeman, Structure of Rice Grain Shown by Scanning Electron Microscopy, Cereal Chem. 54(1) 130-130,1977.
- 7.- Basics on Voltametry and Polarography, Application Note P-2, EG&G Princeton Applied Research (Applied Instruments Group).
- 8.- Watty B. Margarita, Química Analítica, Ed. Alambra Universidad 1989.
- 9.- Cullity B.D. Elements of X - Ray Diffraction, Addison Wesley Publishing Company. Inc. 1967.
- 10.- Conley R.T., Espectroscopia Infrarroja, Alhambra 1979.
- 11.- Willard Hobart H., Instrumental Methods of Analysis, Wadsworth Publishing Company. Seventh Edition, 1988.
- 12.- Nicolet Manual (The complete Guide to FTIR Accesories and Software)
- 13.- Kerr Paul F., Optical Mineralogy, Mc Graw-Hill Book Company, Third Edition 1959.

- 14.- Bowen D.K., Microscopy of Materials (Modern Imaging Methods Using Electron, X-ray and Ion Beams, The MacMillan Press LTD 1975.
- 15.- Tesis de Licenciatura " Estructura y Actividad del Sistema Catalítico Pt-Sn Soportado en Al_2O_3 , SiO_2 y TiO_2 ", I.Q. Angélica Ostoa Montes. UNAM, México D.F. 1995.
- 16.- A. Suzanne, O. Vittori et M. Porthault. Analítica Chimica Acta 75 (1975) 486-489. Application de la Polarographie à Tension Alternative Surimposée et de la Polarographie Impulsionnelle à la Determnation de Traces Silice Dans L'eau.