



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DEL EFECTO DE ESCALAMIENTO EN LA PRODUCCIÓN DE GEL,
ETAPA 1 DE LA SÍNTESIS DE SILICALITA-1 A PARTIR DE CENIZAS DE
CÁSCARA DE ARROZ**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA**

PRESENTA:

DIANA MALDONADO PANIAGUA



MÉXICO, D.F.

2014



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: Profesor: Joaquín Palacios Alquisira

VOCAL: Profesor: Sigfrido Escalante Tovar

SECRETARIO: Profesor: Norma Angélica Sánchez Flores

1er. SUPLENTE: Profesor: María Guadalupe Lemus Barajas

2° SUPLENTE: Profesor: Juan Pablo Saucedo Vázquez

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO (CCADET), UNAM.

ASESOR DEL TEMA: NORMA ANGÉLICA SÁNCHEZ FLORES

SUPERVISOR TÉCNICO: GRACIELA PACHECO MALAGÓN

SUSTENTANTE: DIANA MALDONADO PANIAGUA

Agradecimientos

Principalmente quiero agradecer a Dios por haberme permitido llegar hasta aquí y por haberme dado una hermosa familia, muchas gracias.

A mi papá, Juan Maldonado, por todo su apoyo ya que a pesar de los obstáculos que he tenido siempre ha estado aquí para mí, gracias por ayudarme a salir adelante, te amo.

A mi mamá, Patricia Paniagua, por estar conmigo en la buenas y en la malas, muchas gracias por creer en mí, te amo Ma.

A mis hermanos, Fernando Maldonado y Adrián Maldonado por apoyarme en todo lo que ellos podían, muchas gracias por estar conmigo y ayudarme a ver mis errores, los amo.

A mi hermosa y pequeña hermana Brenda Maldonado, porque tú me has motivado a echarle muchas ganas ya que soy un ejemplo para ti, te amo pequeña.

A Alberto Sandoval por enseñarme a ser feliz, por ayudarme a terminar esta tesis, ya que sin su apoyo no lo habría logrado, muchas gracias amor, te amo.

A la Fam. Maldonado, muchas gracias por estar al pendiente de mí y por ayudarme a retomar mi camino cuando me siento perdida.

Al Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal por la beca recibida para el desarrollo de este proyecto (ICyT 334/2009).

A mi asesora Norma Angélica Sánchez Flores, por transmitirme todos sus conocimientos y dejarme crecer como persona, por apoyarme intelectual y personalmente, muchas gracias por permitirme hacer este trabajo con usted.

A mi asesora Graciela Pacheco Malagón, gracias Doctora por transmitirme sus conocimientos, por ayudarme cuando entraba en crisis y decía que no podría terminar éste trabajo, muchas gracias por su apoyo.

A Enrique Soto Castruita por permitirme trabajar con él y ayudarme incondicionalmente en todo lo necesario para realizar la caracterización reológica de los materiales obtenidos, muchas gracias Enrique sin tu apoyo no lo habría logrado.

A Adriana Tejeda por los análisis de difracción en rayos-X, gracias.

Resumen

En el Laboratorio de Materiales y Nanotecnología del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) de la UNAM se ha trabajado en la síntesis de la Silicalita-1 a partir de un desperdicio agroindustrial, cenizas de cáscara de arroz (RHA). La síntesis de la silicalita-1 se lleva a cabo con un método novedoso desarrollado por Sánchez Flores et al.¹ que se basa en un proceso de depolimerización de la sílice proveniente de las cenizas de cáscara de arroz y el glicerol. El proceso puede ser esquematizado como una eterificación del grupo –OH del glicerol por los grupos silanol superficiales débilmente ácidos.

Este proceso de síntesis, en general, implica dos etapas: el proceso de depolimerización-formación del gel y el proceso de tratamiento hidrotérmico-cristalización. Durante la primera etapa se lleva a cabo el proceso de depolimerización entre el glicerol y la sílice de la cáscara de arroz a 200°C/2 h, formándose un gel. El gel posteriormente por su interacción con un agente director de estructura (Tetrapropilamonio) y un tratamiento hidrotérmico a 135°C/72h conlleva a la formación de la zeolita - silicalita-1.

La silicalita-1 sintetizada a partir de cenizas de cáscara de arroz, presenta una combinación de nanoporosidad (propia de las zeolitas) y mesoporosidad (proveniente de la sílice del RHA), lo cual la ha hecho un material idóneo en su aplicación como adsorbente de diferentes contaminantes.

La síntesis de silicalita-1 a partir de 2 o 3 g de cenizas de cáscara de arroz y un tratamiento hidrotérmico a 200°C por 2 h ha permitido la obtención de un material con 80% de cristalinidad. Sin embargo, la necesidad de obtener una cantidad mayor de silicalita-1 por síntesis, con el fin de optimizar el gasto tiempo-energía, condujo a realizar un estudio del

efecto del incremento de la masa de cenizas de cáscara de arroz (15 g) en las propiedades del gel precursor de la silicalita-1.

Aprovechando que la formación de gel se refleja directamente en un incremento de viscosidad se monitorea esta variable durante la reacción, lo que permitió seguir el avance de la misma e identificar el punto en que la reacción alcanza el máximo grado de conversión. Esta misma medición permitió estimar el porcentaje de gel presente en el producto final.

Aunado a esto y considerando que el escalamiento de un proceso de síntesis implica la adecuación de diversos parámetros experimentales, considerando solo la primera etapa de reacción – formación del gel, tenemos como objetivo de este trabajo establecer las condiciones adecuadas para escalar el proceso de síntesis de 2 a 15 g de silicalita-1, estudiando el efecto en la relación RHA:Glicerol, tiempo y temperatura de gelificación en la formación del gel.

Índice

ANTECEDENTES	1
1.1. CÁSCARA DE ARROZ	2
1.1.1. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA CÁSCARA DE ARROZ	3
1.1.2. ALTERNATIVAS DE APROVECHAMIENTO	4
1.2. DIÓXIDO DE SILICIO, SiO₂	5
1.3. ZEOLITAS	8
1.3.1. SILICALITA-1	11
1.4. SÍNTESIS DE ZEOLITAS	12
1.4.1. CÁSCARA DE ARROZ COMO FUENTE DE SÍLICE	17
1.5. GELES	19
1.5.1. MÉTODO SOL-GEL	21
TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	23
2.1. REOLOGÍA	24
2.1.1. PRUEBAS REOLÓGICAS	27
2.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	30
2.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	32
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	35
3.1. MATERIAL	36
3.2. PREPARACION DE GELES	36
3.2.1. EFFECTO DE LA TEMPERATURA	37
3.2.2. EFFECTO DE MASA-TIEMPO	37
3.3. SEPARACIÓN DE FASES Y CONTENIDO DE SÓLIDOS	39
3.4. CARACTERIZACIÓN DEL GEL I	40
3.4.1. EFFECTO EN LA VISCOSIDAD	40
3.4.2. SEPARACIÓN DE FASES	41
3.5. SÍNTESIS DE SILICALITA-1 CON DIFERENTE MASA Y TIEMPO DE REACCIÓN	42
RESULTADOS EXPERIMENTALES	44
4.1. PREPARACION DE GELES	45

4.1.1. EFECTO DE LA TEMPERATURA.....	45
4.1.2. EFECTO DE MASA-TIEMPO.	46
4.2. SEPARACIÓN DE FASES Y CONTENIDO DE SÓLIDOS	47
4.3. CARACTERIZACIÓN DEL GEL IB.....	52
4.4. SÍNTESIS DE SILICALITA-1.....	56
ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES	61
BIBLIOGRAFÍA	65

ANTECEDENTES

1.1. CÁSCARA DE ARROZ

La planta de arroz, científicamente denominada *Orizac sativa* y perteneciente a la familia de las gramíneas, está constituida por cuatro componentes principales:

- a) El germen, la parte más rica en nutrientes, ácidos grasos, aminoácidos, enzimas y que se constituye en la parte germinal que da lugar al crecimiento del grano;
- b) El endospermo, que representa alrededor del 70% del volumen del grano y constituye al final del proceso el producto denominado arroz blanco;
- c) La cutícula o polvillo, el cual alcanza un 6.8% en volumen en el grano de arroz, utilizado como alimento para animales por su alto contenido de grasa;
- d) La **cáscara** o pajilla, que constituye aproximadamente 20% en peso del grano y que es separado en el proceso de pilado formando verdaderas montañas de cáscara al costado de los molinos, lo que ocasiona problemas de espacio por la acumulación de este desecho. Ésta tiene un escaso valor nutritivo, y su gran contenido de sílice hace de ésta, un producto duro, leñoso y abrasivo. De esta manera la cascarilla es fundamentalmente un estorbo para el fabricante².

Hay que destacar que si consideramos el promedio de la producción de cáscara de arroz en los últimos años en México, aproximadamente 360 mil toneladas de arroz, se tendrían aproximadamente 238 mil toneladas de arroz limpio, 29 mil de arroz pulido, 7 mil de granillo y **72 mil toneladas de cáscara**. Esto es una enorme producción que, sin embargo en México, no se aprovecha eficientemente³.

1.1.1. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA CÁSCARA DE ARROZ.

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

Los datos analíticos de los componentes de la cáscara, en materia seca, presenta los siguientes valores porcentuales²:

*Pentosa	20.56 %
*Celulosa	48.48%
*Lignina	21.29%
*Otros	9.67%

La ceniza obtenida al quemar la cáscara de arroz, tiene un alto contenido de óxidos de sílice.

El punto de fusión del óxido de silicio es relativamente alto (1450°C)³.

Las cenizas de la cáscara tienen una composición química variable, que depende de las condiciones ambientales en las que el arroz se ha cultivado, ya que la absorción de sílice en todos los cereales, excepto en el arroz, es pasiva, es decir la solución del suelo contiene cierto nivel de sílice soluble que es absorbida por la planta, junto con el agua. Como las plantas no tiene un sistema de eliminación, todo lo que absorbe se ha de depositar en la planta. El arroz, sin embargo, es diferente, absorbe sílice activamente, es decir absorbe más sílice, siendo la cáscara el depósito de gran parte de ella.

1.1.2. ALTERNATIVAS DE APROVECHAMIENTO.

Como ya se mencionó el arroz es uno de los alimentos más comunes e importantes en el mundo por lo que se generan altas producciones anuales. La cáscara de arroz a diferencia de la cáscara de trigo o salvado, cuya fibra es saludable para el aparato digestivo, no es comestible y no presenta propiedades nutritivas significativas. Ya que presenta un alto contenido en dióxido de silicio (SiO_2), que se encuentra en distintas especies de minerales como el cuarzo y es el componente principal de la arena. Al fundirse con otros óxidos metálicos, genera diferentes variedades de vidrio y se utiliza en la fabricación de cemento y materiales cerámicos.

A continuación se expondrán en forma breve algunos de los usos:

Combustible. La cáscara tiene la ventaja, respecto a otros combustibles, de arder sin producir contaminantes, por la ausencia casi absoluta de azufre. La utilización de la cáscara como fuente de calor permite obtener energía, mediante instalaciones adecuadas, y al mismo tiempo disponer de sílice bastante pura.

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

Material de construcción. Se han hecho ladrillos de concreto de peso liviano usando cascarilla parcialmente quemada.

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

Negro de humo. Este producto está compuesto de sustancia orgánica que no ha sufrido la combustión completa, lo que hace posible obtener una utilidad de las cenizas negras que proceden de la combustión incompleta de la cáscara en las calderas de vapor. El polvo impalpable que forman, sirve para la fabricación de barnices negros, tintas, etc.

Otros usos:

- Uso en la industria del 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 tratamiento de aguas.

Las posibilidades de uso de la cáscara o de sus derivados son ciertamente numerosas, pero en la práctica existen grandes dificultades para que las compañías arroceras puedan explotar dichas aplicaciones³. Sin embargo, en este sentido, el presente trabajo muestra una alternativa para su utilización de una manera económicamente atractiva.

1.2. DIÓXIDO DE SILICIO, SiO₂.

La combinación de silicio y oxígeno da lugar a la sílice u óxido de silicio, SiO₂, siendo éste uno de los compuestos más abundantes en la superficie terrestre. La sílice forma parte de la familia de los silicatos entre los que destacan las arcillas, feldespatos y zeolitas.

La sílice puede encontrarse en forma cristalina o amorfa. En el caso de la sílice cristalina, hay tres estructuras básicas: cuarzo, tridimita y cristobalita, donde cada una de estas estructuras presentan dos o tres modificaciones. El cuarzo es la forma cristalina de la sílice más abundante en la naturaleza, las otras dos formas son menos comunes. El cuarzo se encuentra en depósitos, sólo o en mezclas con otras rocas, como micas o feldespatos.

Las formas más estables de la sílice y los intervalos de temperatura en los que estas fases existen a presión atmosférica son: bajo cuarzo por debajo de 573°C, alto cuarzo entre 573 y 867°C, alta tridimita entre 867- 1470°C, y alta cristobalita entre 1470 - 1710°C, mientras que alrededor de los 1710°C la sílice es líquida⁴.

Los silicatos están formados por cristales regulares y, si vamos a una escala más pequeña, veríamos que estos cristales tienen a su vez una unidad básica: el tetraedro (figura 1a) compuesto por un átomo central de Si y cuatro átomos de oxígeno en las esquinas. Si cada átomo de silicio tiene cuatro cargas positivas es necesario que cada uno de los átomos de oxígeno use una de sus cargas para atraer a una de las cargas del silicio, quedando así saturado el átomo central (Si), mientras que las esquinas todavía tienen una carga negativa para enlazarse a otro átomo con carga positiva. Cuando los tetraedros de silicio se unen entre sí se pueden formar cadenas de tetraedros mediante los enlaces:



Adicionalmente, cuando los vértices del tetraedro $[\text{SiO}_4]^{4-}$ comparten los átomos de oxígeno con otros tetraedros se produce una red llamada sílice, SiO_2 (figura 1). Los iones oxígeno en las esquinas de cada tetraedro, se unen a otros iones nuevamente mediante la formación de puentes de oxígeno (figura 1b), la carga puede ser compartida con moléculas de agua o

cationes, en el caso de que el grupo $[\text{SiO}_4]^{4-}$ sea un grupo terminal. El grupo terminal es el que se encuentra en la superficie, y la unión con moléculas de agua o cationes se da para satisfacer su balance de carga. Finalmente, la formación de las fases cristalinas mencionadas, inclusive la forma amorfa, depende de las condiciones experimentales de la síntesis, como son: temperatura, presión, atmósfera de reacción y tiempo de enfriamiento entre otras, en el caso de la naturaleza depende de las condiciones de formación naturales⁴.

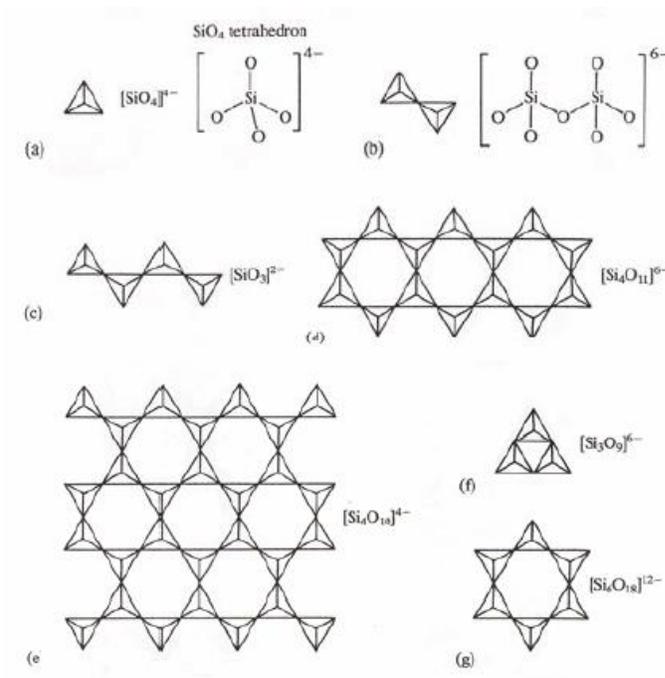


Figura 1. Arreglos estructurales de silicatos; (a) nesosilicato, (b) sorosilicato, (c) piroxeno, (d) anfíboles, (e) filossilicato, (f) y (g) ciclosilicatos.

1.3. ZEOLITAS

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos cuya estructura es un armazón tridimensional formado por la unión de tetraedros que se unen entre sí compartiendo sus vértices. En la mayoría de las estructuras zeolíticas las unidades primarias estructurales (tetraedros AlO_4 y SiO_4) se ensamblan en unidades secundarias de construcción (SBU), la estructura final del material consistirá en el ensamblaje de esas unidades secundarias de construcción.

En la figura 2 se presentan las 18 SBU propuestas para describir las estructuras zeolíticas. Un gran número de éstas se pueden construir a partir de una sola SBU, como es el caso de la ferrierita, modernita y ZSM-5, que requieren única y necesariamente la subunidad 5-1⁵.

El armazón tridimensional de las zeolitas forma un sistema de poros y cavidades de dimensiones moleculares, que suelen estar ocupados por moléculas de agua y cationes. Debido a que el agua puede ser eliminada de los canales, generalmente por aplicación de calor, y los cationes se pueden intercambiar, sin que el material zeolítico pierda su estructura cristalina, las zeolitas son materiales interesantes desde el punto de vista de sus aplicaciones. El proceso de deshidratación al que pueden someterse las zeolitas es reversible y le da la posibilidad de originar a un gran espacio vacío en cuyo interior se pueden alojar diferentes compuestos, lo que les otorga grandes propiedades como adsorbentes.

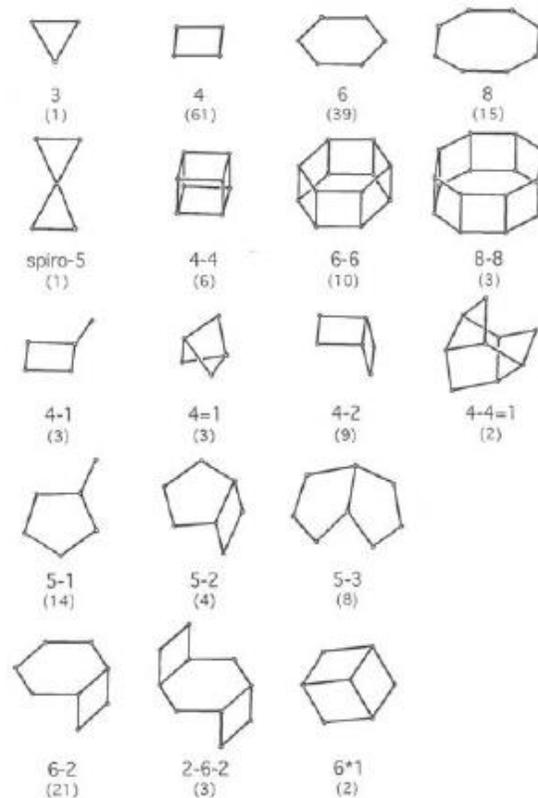


Figura 2. Estructura de las unidades de construcción secundaria (SBU). Cada vértice representa la posición que ocupa un átomo tetraédrico T . Los átomos de oxígeno no se muestran. El número entre paréntesis indica la frecuencia de aparición en estructuras zeolíticas⁵.

El proceso creciente que lleva desde las unidades primarias de construcción, los tetraedros TO_4 , hasta la estructura microporosa final se muestra en la figura 3. La unidad básica primaria para construir un material zeolítico es siempre un tetraedro TO_4 . La unión de un pequeño número de tetraedros genera la SBU. El último paso que dará lugar a las diferentes estructuras zeolíticas consiste en las distintas maneras en que estas subunidades secundarias se ensamblarán entre sí para construir finalmente la red microporosa.

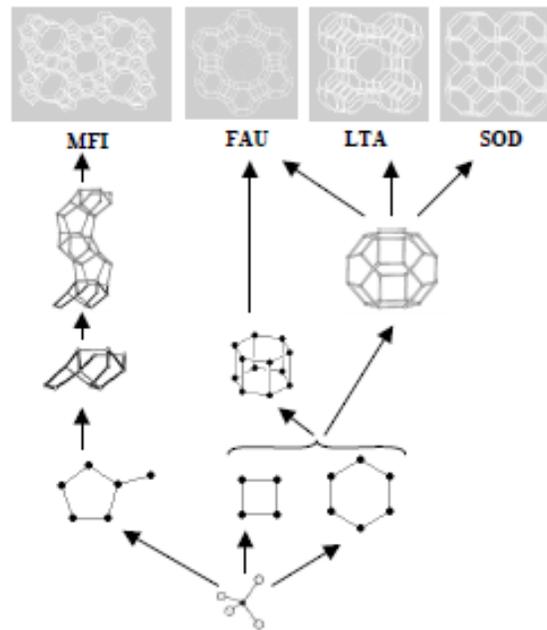


Figura 3. Proceso de construcción de materiales zeolíticos a partir de las unidades primarias tetraédricas TO_4 .

De acuerdo al diámetro libre de los canales y por la topología de los mismos se han definido cuatro categorías diferentes:

- Zeolitas de poro muy grande, que son aquellas en las que el volumen vacío es accesible a través de anillos de más de 12 tetraedros ($\theta > 9\text{Å}$)
- Zeolitas de poro grande si la abertura está formada por anillos de 12 tetraedros ($6 < \theta < 9\text{Å}$)
- Zeolitas de poro medio si está definida por anillos de 10 tetraedros ($3 < \theta < 6\text{Å}$)
- Zeolitas de poro pequeño si los anillos son de 8 tetraedros o menos ($3 < \theta < 5\text{Å}$).

1.3.1. SILICALITA-1.

La silicalita-1 pertenece al grupo de zeolitas MFI. Flanigen⁶ y colaboradores prepararon por primera vez en 1978 una zeolita con relaciones Si/Al muy grandes y con la misma estructura que una zeolita ZSM-5, que llamaron silicalita-1. Debido a su alto contenido de silicio esta zeolita es hidrofóbica y organofílica, además de ser estructuralmente estable a temperaturas altas y en medios ácidos.

Para el caso de la silicalita-1 (figura 4), la unidad de construcción primaria es el tetraedro de silicio, el cual consiste en un átomo de silicio unido a cuatro átomos de oxígeno (SiO_4). El armazón de la silicalita-1 se forma por la unión de unidades pentasil o unidades 5-1 (figura 5). Estas unidades pentasil al unirse entre sí, forman cadenas conectadas por puentes de oxígeno. Los vértices de las unidades pentasil representan silicio (Si), el oxígeno (O) se encuentra entre estos vértices. La Silicalita-1 presenta un tamaño de poro medio (0.55nm).

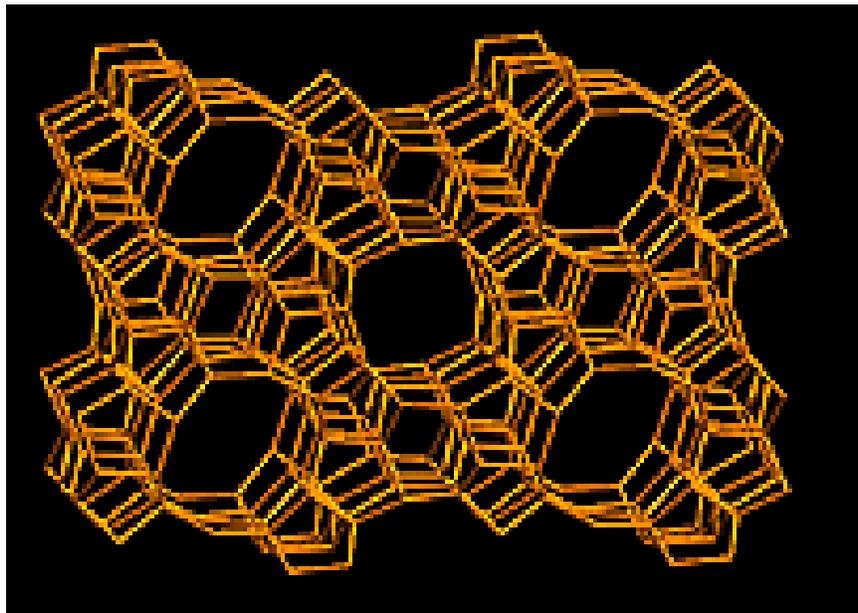


Figura 4. Armazón estructural de la silicalita-1.

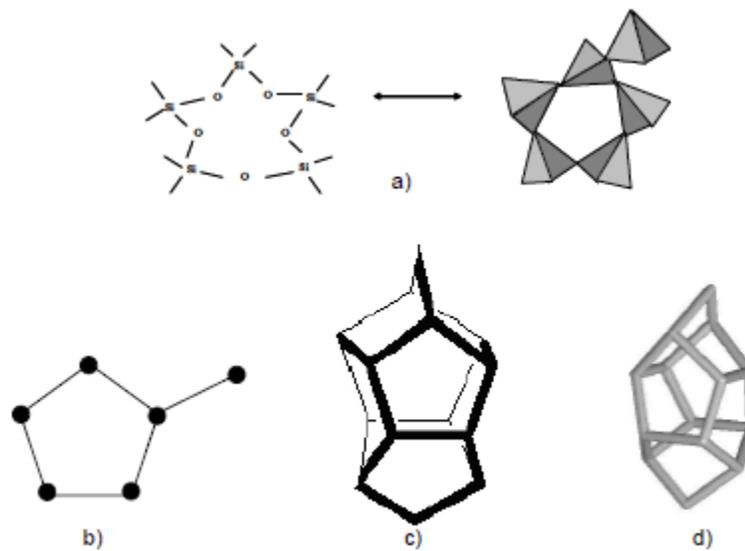


Figura 5. a) Formación de la unidad pentasil a partir de tetraedros TO_4 b) Unidad pentasil c) Uniones pentasil d) Vista tridimensional de uniones pentasil⁷.

1.4. SÍNTESIS DE ZEOLITAS.

La síntesis hidrotérmica típica de zeolitas se inició a finales de los 1940's y puede ser descrita brevemente como sigue:

- Reactivos amorfos de sílice y alúmina son mezclados con hidróxidos de metales alcalinos.
- La mezcla de reacción acuosa es calentada, frecuentemente (temperaturas de reacción alrededor de los 100°C) en una autoclave cerrada.

- Por algún tiempo, después de alcanzar la temperatura de síntesis, los reactivos permanecen amorfos.
- Después del anterior “período de inducción”, se detecta el producto de zeolita cristalina.
- Gradualmente, todo el material amorfo es esencialmente reemplazado por una masa aproximadamente igual de cristales de zeolita (la cual es recuperada por filtración, lavado y secado)⁸.

En ésta síntesis, los reactivos precursores son óxidos, usualmente amorfos que contienen enlaces Si-O y Al-O. Durante la reacción hidrotérmica en presencia de un agente “mineralizante” (generalmente un hidróxido de metal alcalino) el producto de zeolita cristalina creado contiene uniones Si-O-Al. El tipo de enlace del producto es muy similar al presente en los óxidos precursores por lo cual el cambio en energía libre es usualmente muy pequeño.

Durante la síntesis de una zeolita, en un periodo de tiempo inicial determinado, se disuelven los reactivos y se inicia la formación de núcleos. Este proceso continúa hasta que el tamaño de dichos núcleos es lo suficientemente grande como para que sean estables en la disolución y empezar a crecer. Las curvas típicas de cristalización de materiales zeolíticos tienen forma sigmoideal, como se puede observar en la figura 6. Se distinguen cuatro etapas diferenciadas: inducción (reorganización del gel, también llamado pre-nucleación), nucleación (formación de los núcleos cristalinos), crecimiento cristalino y agotamiento de los reactivos (final del proceso).

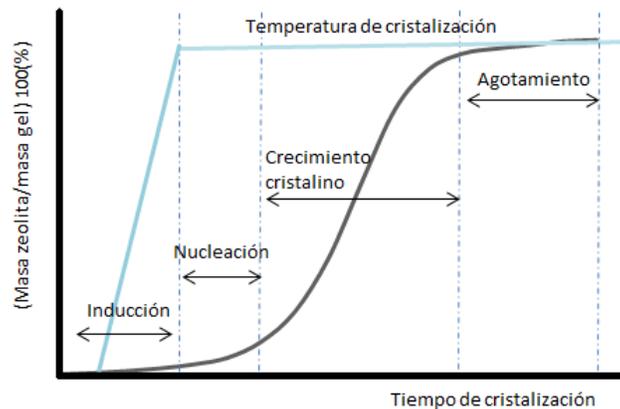


Figura 6. Curva típica de cristalización en la síntesis hidrotérmica de materiales zeolíticos, con sus diversas etapas⁵.

Las etapas que se observan en la Figura 6 son:

a) Inducción:

Este primer periodo en la síntesis de los materiales zeolíticos comprende el tiempo entre la mezcla física de los reactivos y la aparición de los primeros núcleos cristalinos observables. En el momento en que se mezclan y comienzan a agitarse los reactivos, que generalmente son una fuente de átomos tetraédricos (T), de cationes y agua, se forma un gel visible. Esta primera parte se denomina *fase amorfa primaria*, y representa el producto inicial e intermedio a partir de la adición de los reactivos, que no ha alcanzado el equilibrio. Es una fase heterogénea que contendrá, probablemente, aluminosilicatos amorfos precipitados a partir de los materiales de partida. Pasado un cierto tiempo, ya sea a la temperatura de gelificación (formación del gel), o al incrementar la temperatura, esa fase primaria comienza a sufrir cambios debido a las reacciones de equilibrio que ocurren, convirtiéndose en un intermedio llamado *fase amorfa secundaria*. La fase sólida y líquida alcanza el equilibrio y

así, se establece una distribución característica de aniones silicato y aluminosilicato. Las reacciones de equilibrio que ocurren son reacciones de ruptura y reorganización de los enlaces T-O-T, como ya se mencionó con anterioridad.

La formación de esta fase amorfa secundaria supone la redistribución y partición de las especies entre las fases sólidas y líquidas, al tiempo que alcanza el equilibrio. En este contexto, los cationes juegan un papel estructurador en la organización de la fase sólida para dar lugar a la fase amorfa secundaria.

b) Nucleación:

En este proceso, una determinada área del material (fase amorfa secundaria) alcanza un tamaño y un grado de ordenamiento tal que puede empezar a propagarse una estructura periódica, a partir de la cual podrá tener lugar el crecimiento cristalino.

Inicialmente, el componente orgánico [tetrapropilamonio (TPA)] e inorgánico (silicato) se encuentran rodeados de su esfera de hidratación hidrofóbica. Al aproximarse entre sí, se van liberando moléculas de agua, permitiendo el establecimiento de las interacciones de Van der Waals entre las moléculas orgánicas del TPA y las especies de silicatos generando esas unidades pre-organizadas. De este modo, el proceso de nucleación tiene lugar por la agregación y reorganización de los enlaces de estas unidades órgano-inorgánicas. Posteriormente se irán uniendo más unidades primarias al núcleo formado en el proceso de crecimiento cristalino, dando lugar en último término al cristal de zeolita.

c) Crecimiento cristalino:

Una vez que existen núcleos de tamaño adecuado como para ser estables y no disolverse pueden empezar a crecer. Comienza entonces la etapa de crecimiento cristalino.

En 1972 Argauer y Landolt⁹ reportaron la síntesis original de la ZSM-5 basada en una mezcla de sodio-tetrapropilamonio (TPA-Na). Los materiales sintetizados con estos cationes como productos cristalinos contienen los cationes orgánicos encapsulados, conduciendo a la idea de síntesis “plantilla” con los orgánicos actuando como agentes directores de estructura (SDAs). La introducción de estos reactivos orgánicos provee nuevas posibilidades para conocer la química de la síntesis de reacción.

A principios de los 80's, Doerouane et al¹⁰ introdujeron una explicación a observaciones experimentales sobre la química del gel inorgánico. Utilizando una gran variedad de técnicas, ellos propusieron dos trayectorias diferentes para la formación de la ZSM-5 con diferente relación Si/Al. Para la ZSM-5 con bajas relaciones Si/Al, el uso de ingredientes ricos en aluminio y sílice polimérica fue ilustrado como la generación de un número pequeño de núcleos que crecen por un proceso de transportación de iones en fase líquida para dar cristales grandes de ZSM-5. Mientras que en la síntesis con altas relaciones Si/Al los resultados se interpretaron en términos de numerosos núcleos que rápidamente forman microcristales muy pequeños de ZSM-5 directamente dentro del hidrogel en un proceso descrito como una transformación de fase hidrogel sólido.

1.4.1. CÁSCARA DE ARROZ COMO FUENTE DE SÍLICE

El quemado de la cáscara de arroz en aire resulta en la formación de las cenizas de cáscara de arroz (RHA, por sus siglas en inglés) con un alto contenido de SiO_2 que varía desde 85 hasta el 98% dependiendo de las condiciones de quemado y del tipo de arroz. Pequeñas cantidades de impurezas están siempre presentes en las cenizas junto con carbón sin quemar. El carbón no quemado puede ser removido de la ceniza por tratamientos adicionales de calentamiento a altas temperaturas, sin embargo esto usualmente lleva a la cristalización de la sílice amorfa, formación de cristobalita y/o tridimita.

Las cenizas de cáscara de arroz (RHA) se pueden utilizar como una fuente barata alternativa de sílice amorfa para la producción de materiales basados en silicio con interés industrial y tecnológico. Entre los diversos usos de la RHA, existe un interés significativo en su uso en la preparación de zeolitas, para lo cual generalmente se trata la RHA con hidróxido de sodio para obtener una sílice amorfa. La presencia de elementos alcalinos, especialmente K_2O y Na_2O en la cáscara de arroz acelera la transformación de SiO_2 amorfa a cristobalita o tridimita con una reducción en la temperatura de transformación desde ≈ 1200 en ausencia del álcali a $\approx 800^\circ\text{C}$ a bajos contenidos de álcali ($\leq 1\%$).

Diversos esfuerzos se han realizado para el uso de la RHA como fuente de sílice para la síntesis de zeolita ZSM-5. En estos trabajos, sin embargo, la sílice antes de la síntesis de la zeolita fue preparada en forma amorfa, ya sea después de la extracción con determinadas soluciones alcalinas o bajo condiciones de quemado controlado de la cáscara. Rawtani et al¹¹ sintetizaron la zeolita ZSM-5 a partir de un sistema TPA-NaOH utilizando como fuente de sílice y alúmina cenizas de cáscara de arroz de la India, con un contenido de SiO_2 del 88.86%

y Al_2O_3 del 0.35%. Habiendo sometido previamente la cáscara de arroz a una calcinación de 10 h a 1000°C con un tamizado posterior de malla 200. La mezcla NaOH, RHA, TPA se colocó en una autoclave a una temperatura de 175°C y después de 120 h se obtuvo la zeolita ZSM-5 cristalina.

Kordatos et al¹² utilizaron sílice cristalina de RHA para sintetizar zeolita altamente silicea del tipo ZSM-5 bajo presión atmosférica. La RHA utilizada proveniente de Grecia presentó un contenido de SiO_2 del 76.6% y 0.07% de Al_2O_3 , fue calcinada a 700°C por 5 h reduciendo enormemente el contenido de carbón y por tanto incrementando el contenido de SiO_2 a 92.28%. La mezcla consistente de RHA, NaOH, H_2O y TPABr (bromuro de tetrapropilamonio) se sometió a reflujo a 110°C , revelándose la transformación de RHA a ZSM-5 después de 7 días de reacción.

Por otra parte Naskar et al¹³ reportan un método hidrotérmico de un solo paso a través de una extracción *insitu* de la sílice como silicato de la RHA. Para esto la cáscara de arroz se calcina a 700°C por 6 h obteniendo una RHA con un contenido de 95.54% de SiO_2 . La RHA se mezcla con NaOH, laminilla metálica de aluminio, hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH) y H_2O colocándose en un autoclave y viéndose favorecida la cristalización de la ZSM-5 a $130^\circ\text{C}/96\text{ h}$, $150^\circ\text{C}/24\text{ h}$ y $170^\circ\text{C}/12\text{ h}$.

Sánchez-Flores et al¹⁴ reportan un método novedoso que permite sintetizar zeolita ZSM-5 con un alto contenido de sílice (Silicalita-1). Se ha demostrado que la RHA reacciona con glicerol a $\approx 200^\circ\text{C}$ dando una sílice depolimerizada que permite la formación de un gel reactivo, el cual al ser sometido a un tratamiento hidrotérmico en presencia de TPAOH y calcinación conlleva a la formación de la silicalita-1. El interés en la llamada depolimerización se debe a la fácil

formación de geles reactivos que retienen la memoria de la estructura porosa del material de partida original, en este caso de la RHA. Esta reacción rápida y eficiente transforma silicatos con grandes áreas superficiales en geles poli-alcóxidos, lo cual puede verse como la eterificación de una función alcohol del glicerol por los grupos silanol superficiales débilmente ácidos de la RHA.

1.5. GELES.

Los coloides son sistemas en los que un componente se encuentra disperso en otro, no existe ninguna regla fija que establezca el estado de agregación en que se tiene que encontrar tanto el material disperso, llamado “fase dispersa” (componente del sistema coloidal que se encuentra dividido en partículas), como el medio que lo contiene o “medio de dispersión”. Por lo tanto son posibles toda una serie de combinaciones como se muestra en la tabla 1. Se suele dar como límite inferior para el tamaño de las partículas 1nm, y como límite superior 1µm, aunque estos límites no son totalmente rigurosos. Al subdividir la materia en partículas se produce un enorme aumento en su superficie. La fase dispersa es la que se encuentra en menor proporción¹⁵

Tabla 1. Sistemas coloidales en función de la fase dispersa y su medio de dispersión.

		Fase dispersa		
		Gas	Líquido	Sólido
Fase continua (medio de dispersión)	Gas	<i>No es posible</i>	<i>Aerosol</i>	<i>Aerosol sólido</i>
	Líquido	<i>Espuma</i>	<i>Emulsión</i>	<i>Sol</i>
	Sólido	<i>Espuma sólida</i>	Gel	<i>Sol sólido</i>

Los coloides se clasifican en función del grado de atracción que hay entre las fases dispersas y el medio dispersante. Cuando la fase continua es líquida y la dispersa es sólida; estos sistemas coloidales se llaman soles. Estos soles se pueden dividir en dos categorías:

- Liófilos, del griego: afición al líquido. Los liófilicos muestran gran atracción entre la fase dispersa y el medio dispersante, por lo cual muestran gran solubilidad que se traduce en una alta dispersión e integración entre las fases. La gelatina en polvo, como otros colorantes, en presencia de agua es un ejemplo de sol-liófilico¹⁶.
- Liófilos, del griego: aversión al líquido. Los liofóbicos son físicamente repelentes al solvente por lo cual son insolubles; es decir, presentan segregación entre la fase dispersa y el medio dispersante; no obstante, pueden dispersarse en el solvente usando métodos físicos complementarios. Pequeños granos de sílice (arena) en agua son un ejemplo de esta clase de soles.

Un gel es un sistema líquido-sólido bicontinuo, que se compone por dos fases interpenetradas. Existen geles constituidos por fases líquida y sólida (hidrogeles) y geles compuestos por una fase sólida y una fase gaseosa (aerogeles). Los geles, dependiendo del tipo de interacciones que mantienen unida a la red polimérica, pueden dividirse en dos grandes grupos: geles físicos y geles químicos. En los geles físicos (pseudogeles) la red polimérica está constituida por las subunidades pequeñas que se mantienen juntas mediante interacciones no-covalentes (fuerzas electrostáticas, enlaces de hidrogeno, interacciones hidrofóbicas). En cambio, los geles químicos (permanentes) se forman por entrecruzamiento, mediante la formación de enlaces covalentes de cadenas de polímeros u óxidos inorgánicos. Dependiendo de la naturaleza de los enlaces, los geles pueden ser reversibles o irreversibles. Por ejemplo, los geles pueden formarse a partir de soles particulares cuando, gracias a las

fuerzas de atracción de van der Waals, las partículas se juntan formando una red. Estos geles son reversibles porque la fuerza de las interacciones de van der Waals es comparable con la energía térmica y el gel resultante puede redispersarse sometiéndolo a la agitación. Una vez que se deja de aplicar la deformación, el gel regresa a su estado de equilibrio en reposo. Muchos geles formados por polímeros, proteínas, surfactantes, pequeñas moléculas orgánicas y hasta las arcillas pertenecen al grupo de geles reversibles. Los enlaces covalentes en los geles químicos causan su irreversibilidad¹⁵.

Como todos los polímeros, los geles pueden ser orgánicos o inorgánicos. En los geles orgánicos las cadenas principales están constituidas mayormente (o exclusivamente) por átomos de carbono. Los geles inorgánicos, en cambio, no poseen átomos de carbono en su cadena principal.

1.5.1. MÉTODO SOL-GEL

El método Sol-Gel es un proceso que se descubrió a finales del siglo XIX aunque no se estudió de manera intensa sino hasta los años 30's. Posteriormente la técnica perdió interés y no fue sino hasta principio de los 70's cuando se sintetizaron geles de sales inorgánicas que fueron transformados en vidrios sin necesidad de altas temperaturas ni fusión. Con ello se conseguía un óxido inorgánico con las propiedades de dureza, estabilidad química y porosidad requeridas. Posteriormente, el método Sol-Gel permitió desarrollar rápidamente la fabricación de películas, fibras y polvos con un tamaño de partícula nanométrico.

El método sol-gel es una técnica que permite obtener materiales amorfos, incluso en forma de películas delgadas. Para obtener un material amorfo por el proceso sol-gel se pueden seguir dos métodos que se distinguen entre sí por los materiales empleados como precursores:

Método por vía acuosa. Se logra agregando soluciones acuosas a un material inorgánico hasta lograr una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido, de tal forma que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones son dominadas por fuerzas de corto alcance. Para lograr la densidad deseada, se deja secar la solución hasta que se evapore la fase acuosa.

Método por vía alcóxida. Este camino sucede cuando se logra la hidrólisis y polimerización entre mezclas de compuestos organometálicos, que se distinguen por tener enlaces directos entre un carbono y un metaloide, y por no poseer enlaces entre carbono y oxígeno. El secado se realiza posteriormente.

La figura 7 muestra esquemáticamente un resumen del proceso sol-gel y sus principales productos que son: las partículas uniformes, los recubrimientos, los aerogeles y las cerámicas¹⁶.

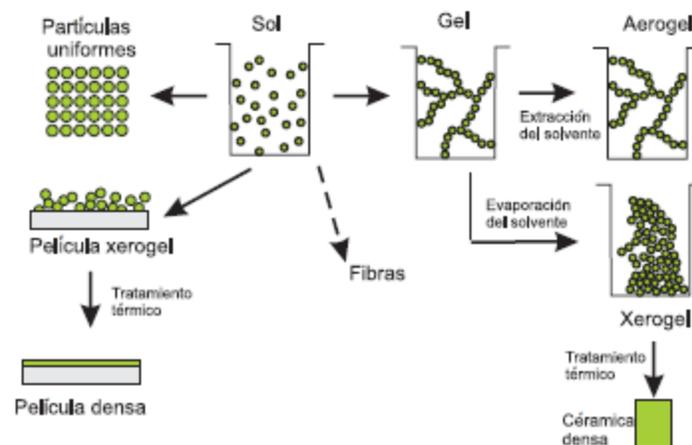


Figura 7. Diagrama general del proceso sol-gel.

**TÉCNICAS
DE
CARACTERIZACIÓN**

2.1. REOLOGÍA

La ciencia que estudia la deformación de la materia se llama Reología. Esta palabra fue utilizada por primera vez por Eugene C. Bingham (1928) a quien se le reconoce la autoría del nacimiento de la reología. La palabra *Reología* proviene del griego $\rho\eta\epsilon\omicron\sigma$ = fluir, $\lambda\omicron\gamma\omicron\sigma$ = estudio o tratado.

Los materiales se pueden clasificar de acuerdo a su estado de agregación en sólidos, líquidos y gases. En los tres estados de la materia encontramos dos tipos de comportamientos, el elástico (para el caso de sólidos) y el viscoso (para líquidos y gases). La deformación que sufre un material elástico al momento en que se aplica un esfuerzo sobre éste, se describe por medio de la ecuación:

$$\tau = G\varepsilon \quad (1.1)$$

Donde ε es la deformación, G el módulo elástico y τ el esfuerzo. Siempre que el esfuerzo se aplique en la región elástica, el sólido retornará a su estado original cuando el esfuerzo se retira. A un material que cumple con estas características se le conoce como sólido de Hooke o material elástico.

La ecuación más simple que relaciona el esfuerzo y la deformación de los fluidos es:

$$\tau = \eta\dot{\gamma} \quad (1.2)$$

Donde η es la viscosidad y $\dot{\gamma}$ es la rapidez de deformación. Dada que la ecuación 1.2 es lineal, la viscosidad es la pendiente y por lo tanto es constante con respecto a la rapidez de deformación. La viscosidad describe la resistencia que un material presenta a fluir. A los fluidos que siguen este comportamiento se les conoce como fluidos newtonianos. Sin

embargo, la gran mayoría de los materiales presenta un comportamiento intermedio entre sólidos y líquidos, denominados viscoelásticos.

- *Viscosidad dinámica o absoluta (μ)*

La viscosidad dinámica suele denotarse a través de la letra griega μ . Es una propiedad de los fluidos que indica la mayor o menor resistencia que éstos ofrecen al movimiento de sus partículas cuando son sometidos a un esfuerzo cortante. Algunas unidades a través de las cuales se expresa esta propiedad se observan a continuación:

- Sistema Internacional (SI) Kg/(m*s), Pa*s, o N*s/m
 - Sistema Británico de unidades (lb*s)/pie² o slug/(pies*s)
 - Sistemac.g.s poise=dina*s/cm² = g/(cm*s) = 0.1 Pa*s
- Centipoise = poise/100

La figura 8 muestra la dependencia de la viscosidad con la rapidez de deformación, desde este punto de vista es posible identificar tres tipos de comportamientos, el primero es el newtoniano, que como ya se explicó con anterioridad se caracteriza por mantener una viscosidad constante. El segundo es el adelgazante o pseudoplástico, el cual tiene una viscosidad constante a baja rapidez de deformación, pero su viscosidad disminuye cuando se supera cierta rapidez de deformación. El tercer caso es el fluido dilatante¹⁷, cuya viscosidad aumenta con la rapidez de deformación y generalmente se encuentra en materiales que presentan partículas en suspensión. También, se presenta el plástico de Bingham que tiene como peculiaridad que debe vencerse un esfuerzo crítico para hacerlo fluir, conocido como esfuerzo de cedencia. Normalmente este comportamiento está asociado a materiales que

forman enlaces débiles que pueden ser desenlazados por medios mecánicos, el ejemplo clásico son la cátsup, la pasta de dientes.

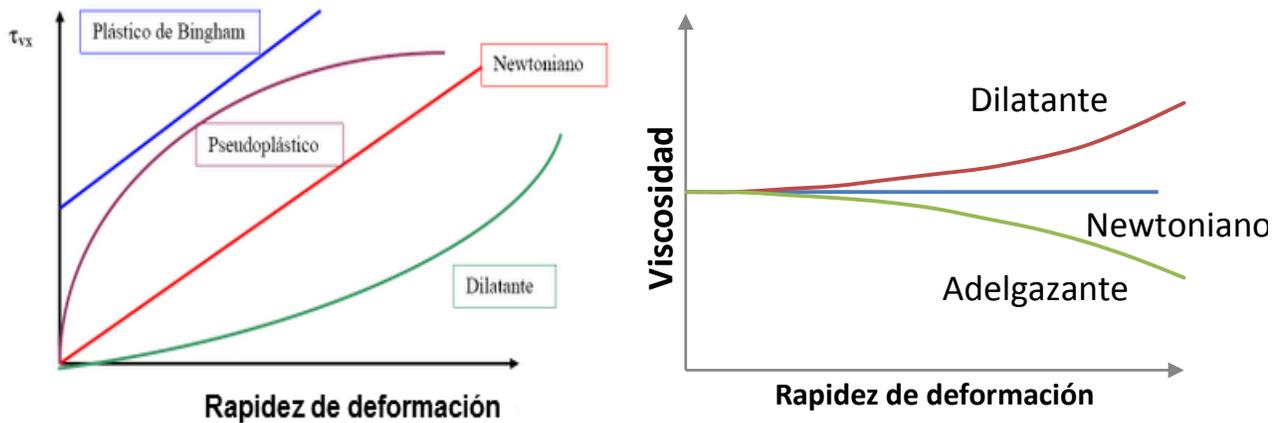


Figura 8. Dependencia del esfuerzo y la viscosidad con la rapidez de deformación para diferentes tipos de fluidos.

Desde el punto de vista reológico, un gel es un material que muestra un umbral de fluencia y tiene propiedades viscoelásticas. Cuando sobre el gel actúa un esfuerzo pequeño ($\sigma = \text{fuerza}/\text{área}$), se comporta elásticamente; se deforma inmediatamente y mantiene la forma obtenida hasta que el esfuerzo es retirado. Si el esfuerzo aplicado es mayor, el producto puede mostrar un comportamiento viscoelástico; primero se deforma elásticamente, luego comienza a fluir y al cesar el esfuerzo recupera paulatinamente su forma original.

El comportamiento de un cuerpo viscoelástico depende en gran medida de la escala de tiempo de la deformación. La deformación rápida se alcanza cuando se aplica un esfuerzo fluctuante a alta frecuencia, supone una escala de tiempo pequeña. A escalas de tiempo pequeñas, un gel se comporta casi de forma completamente viscoso. Por otra parte, el umbral

de fluencia es dependiente del tiempo, el umbral tiende a ser más pequeño cuanto mayor sea la escala de tiempo¹⁸.

Las moléculas poliméricas en disolución se comportan como si estuvieran enrolladas al azar, inmovilizando eficazmente gran cantidad de disolventes (agua), aumentando, por lo tanto, considerablemente la viscosidad. Si la concentración de polímeros no es muy baja, las moléculas tienden a entrelazarse y enmarañarse. Así la disolución alcanza una cierta elasticidad. La gelificación es consecuencia de la formación de enlaces cruzados intermoleculares. Estos enlaces cruzados pueden ser covalentes, salinos o también regiones microcristalinas.

2.1.1. PRUEBAS REOLÓGICAS

Dentro de la reología encontramos a la reometría que estudia la medición de las propiedades reológicas por medio de un aparato capaz de medir esfuerzos y deformaciones aplicadas sobre un material. Estos equipos se conocen como reómetros. Aquí se describen algunos de ellos: capilares, rotacionales y de cuerpo móvil.

- En el viscosímetro capilar un fluido es obligado a pasar a través de un tubo observándose una distribución de velocidades en el tubo de tipo parabólico, de forma que la porción que está en contacto con la pared del capilar tiene una velocidad nula y la porción del fluido que se encuentra en el centro del tubo tiene una velocidad máxima.
- En los viscosímetros de cuerpo móvil la movilidad de una esfera, burbuja, disco, etc. en el fluido da medida de la viscosidad del fluido. Los viscosímetros más conocidos son los de caída de esferas, que se basan en la ley de Stokes, relacionada con la

viscosidad de un fluido y la velocidad de caída de la esfera. Si una esfera cae en el interior de un fluido libremente se acelera hasta que la fuerza de la gravedad se iguala a la fuerza de rozamiento que ejerce el fluido sobre ella.

- Los viscosímetros rotacionales constan básicamente de dos paredes que se encuentran separadas por el fluido a estudiar. Dichas paredes pueden ser dos cilindros, dos superficies paralelas, una superficie y un cono de pequeño ángulo, un rotor en el interior de un cilindro, etc... El movimiento de una de estas partes provoca la aparición de un gradiente de velocidad a lo largo del fluido. Para determinar la viscosidad del fluido se mide el esfuerzo necesario para producir una determinada velocidad angular. Estos viscosímetros son utilizados para fluidos no-newtonianos

A continuación se describirán los tipos de viscosímetros rotacionales más empleados:

- Viscosímetros de cilindros concéntricos.
- Viscosímetros de placas paralelas.
- Viscosímetros de cono-placa.
- Viscosímetro Brookfield.

Viscosímetros de cilindros concéntricos. Los primeros viscosímetros rotacionales fueron de cilindros concéntricos; constan de dos cilindros concéntricos, uno exterior hueco y otro interior macizo.

Viscosímetros de placas paralelas. En este caso es fácil la carga de muestras, especialmente de aquellas con viscosidades muy altas o con gran cantidad de partículas suspendidas, la geometría de placas paralelas no genera un flujo homogéneo. Esto se debe que el espacio

entre las placas (h) puede fijarse a voluntad, aunque debe procurarse mantener este principio lo más pequeño posible.

Viscosímetro de cono-placa. El fluido se coloca entre un cono y una placa, siendo el ángulo entre ambos muy pequeño. Si el cono gira con cierta velocidad angular, se genera un movimiento de rotación en el fluido de tal forma que éste girará a una velocidad mayor cerca de las paredes del cono.

Viscosímetro Brookfield. Se usa principalmente para determinar la viscosidad en laboratorios industriales como parámetro para monitorear procesos o en control de calidad. El viscosímetro más simple consta de un eje que rota, opera a ocho velocidades diferentes, y es cuestión de ensayar cuales son el eje y la velocidad angular adecuados para un fluido particular. Sin embargo, existen viscosímetros de tipo Brookfield automatizados, que permiten hacer curvas de deformación controladas¹⁸.

La medición de la viscosidad se llevó a cabo en dos reómetros. El primero de la marca AntonPaar, modelo MCR 101 micrométrometros, la geometría utilizada en las mediciones fue la de platos paralelos, con un diámetro de 50 mm y un gap de 1mm. El segundo, un viscosímetro Brookfield de disco rotativo, manejado por computadora mediante el programa Rehocalc V.2.2. Brookfield DV+III, utilizando las siguientes condiciones de trabajo:

- Temperatura 200 °C,
- Intervalo de RPM entre 150 a 250,
- Tiempo de equilibrio de 15 s,
- Incremento de velocidad 10 RPM/s
- Spindle 3

2.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

El rango espectral que define las regiones infrarrojas ($1 \times 10^6 \text{ nm} - 780 \text{ nm}$), visible (780-380) y ultravioleta (380-200 nm) se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 2. Tipos de radiaciones, sus frecuencias (Ω) y longitudes de onda (λ).

Tipo de radiación	Ω (cm^{-1})	λ (nm)
Ultravioleta	$5 \times 10^4 - 2.63 \times 10^4$	200 nm – 380 nm
Visible	$2.63 \times 10^4 - 1.2 \times 10^4$	380 nm – 780 nm
Infrarrojo próximo	$1.28 \times 10^4 - 4 \times 10^3$	780 nm – 5×10^4 nm
Infrarrojo medio	$4 \times 10^3 - 200$	$2.5 \times 10^3 \text{ nm} - 5 \times 10^4 \text{ nm}$
Infrarrojo lejano	200 - 10	$5 \times 10^4 \text{ nm} - 1 \times 10^6 \text{ nm}$

La región infrarroja se divide en tres regiones:

1. Infrarrojo lejano ($10\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$); en esta región tienen lugar movimientos rotacionales y traslaciones en los sólidos. Los aparatos convencionales no cubren esta región, pues se necesitan equipos a vacío o purgados con N_2 seco.
2. Infrarrojo medio ($200 - 4000 \text{ cm}^{-1}$); ésta es la región conocida con el nombre de infrarrojo y en ella tienen lugar tanto las vibraciones moleculares, como las vibraciones de red entre los sólidos. Ésta es la región cubierta por los espectrofotómetros convencionales, y en ella, materiales como el AgCl, KBr, CsI son transparentes y por lo tanto pueden ser utilizadas como matriz.

3. Infrarrojo próximo ($4000 - 12800 \text{ cm}^{-1}$); en esta región tienen lugar absorciones debidas a sobretonos y modos de combinación.

La espectroscopia infrarroja (Infrarrojo medio) es una técnica analítica que se desarrolló a partir de la observación de que ciertos agregados de átomos (grupos funcionales) podrían estar asociados con absorciones características definidas, esto es, la absorción de radiación infrarroja para grupos funcionales particulares se presentan sobre intervalos de frecuencia definidos y fácilmente reconocibles. De aquí que un analista pueda utilizar la frecuencia de estos grupos característicos para determinar qué grupos funcionales están presentes en una muestra.

Las bandas de absorción pueden, en principio, considerarse como provenientes de las vibraciones fundamentales de (a) grupos funcionales, p.ej. $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$ y (b) grupos estructurales, por ejemplo el armazón molecular de una molécula $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$. Las bandas de absorción pueden también considerarse como provenientes de vibraciones de alargamiento, esto es, las vibraciones que involucran cambios de longitud de enlace, o vibraciones de deformación, esto es, vibraciones que involucran cambios en el ángulo de enlace del grupo.

Muchos factores pueden influenciar la frecuencia precisa de una vibración molecular. Usualmente es imposible aislar la contribución de un efecto en otro, por ejemplo la frecuencia de la vibración de alargamiento del $\text{C}=\text{O}$ en CH_3COCH_3 es menor que en CH_3COCl . Existen diversos factores que pueden influir en la frecuencia vibracional $\text{C}=\text{O}$: la diferencia de masa entre CH_3 y Cl , la influencia mesomérica o inductiva asociada del Cl sobre el grupo $\text{C}=\text{O}$, el efecto estérico debido al tamaño del átomo de Cl , el cual afecta el ángulo de enlace y un

posible acoplamiento de interacción entre las vibraciones C=O y C-Cl. Además, cuando una muestra sufre una reacción química, algunas bandas pueden disminuir en intensidad y nuevas bandas, debida al producto pueden aparecer.

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro Nicolet Nexus 670 FT-IR con óptica de CsI, llevándose a cabo 32 barridos por muestra con una resolución de 4 cm^{-1} . La preparación de las muestras se llevó a cabo por dos diferentes procedimientos: 1. Preparación de pastillas con una mezcla de KBr, 2. Deposición de una gota de gel entre dos ventanas de KBr.

2.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los rayos X son ondas electromagnéticas con longitudes de onda de alrededor de 0.1 a $1 \times 10^{-8}\text{m}$. Se producen cuando electrones que se mueven rápidamente golpean un blanco sólido y su energía cinética se transforma en radiación. La longitud de onda de la radiación emitida depende de la energía de los electrones.

Hauy¹⁹ sugiere que un cristal está constituido por un número infinito de diminutas celdas unitarias que están apiladas en una red tridimensional. Cada una de las celdas unitarias es idéntica a todas las otras, la simetría y forma del cristal completo depende de la simetría completa de esa celda unitaria.

Las estructuras cristalinas se caracterizan microscópicamente por la agrupación de átomos o moléculas según un modelo de repetición periódica. A este modelo de repetición se le llama red cristalina. Sin embargo, la materia no es, en su mayoría, totalmente ordenada o desordenada (cristalina o no cristalina) y es por eso que nos podemos encontrar con

diferentes grados de cristalinidad en los materiales, que nos lleva desde los perfectamente ordenados (cristalinos), hasta los completamente desordenados (amorfo) [Figura 9].

La difracción de rayos X (DRX) nos permite diferenciar entre una sustancia cristalina y una amorfa debido a que su estructura generará un patrón de DRX único, mostrando como resultado el grado de cristalinidad de una muestra respecto a otra. Por tanto es factible hacer uso de la DRX para determinar el grado de cristalinidad en las diferentes muestras al variar las condiciones de trabajo. La figura 10(b) muestra un ejemplo de un difractograma para un material cristalino, mientras que la figura 10(a) muestra un difractograma para un material amorfo.

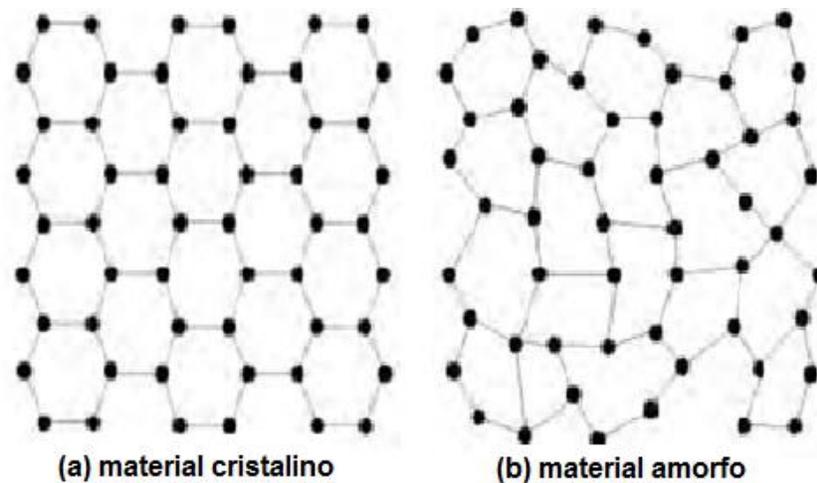


Figura 9. Estructura de un material cristalino y amorfo.

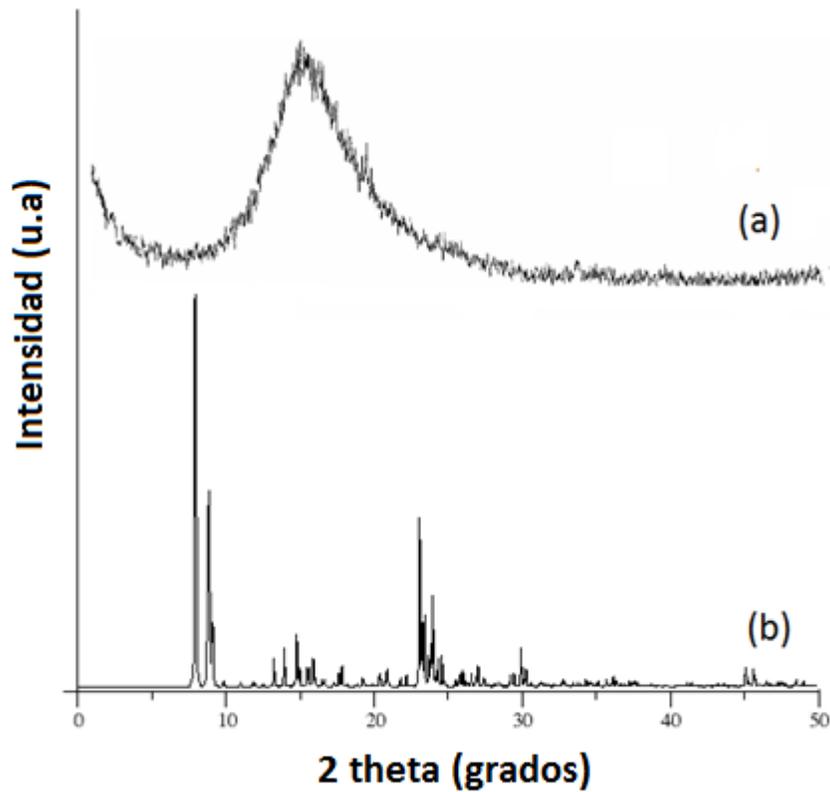


Figura 10. (a) Difractograma característico de un material amorfo, (b) Difractograma característico de un material cristalino⁸.

Los difractogramas se obtuvieron por el método de polvos, utilizando un difractómetro Siemens D500 con una radiación $\text{CuK}\alpha_1$, con un voltaje de operación de 34 KV, una corriente de 25 mA y una velocidad de barrido de $2^\circ 2\theta/\text{min}$.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. MATERIAL

Cenizas de cáscara de arroz.- Cáscara de arroz, donada por la empacadora “San José” de Zacatepec, Morelos, México, se calcina en aire a 500°C por 24 h. Esta temperatura es lo suficientemente alta para remover el material orgánico, obteniéndose cenizas de cáscara de arroz (RHA) con un contenido superior al 90% de SiO₂ (Tabla 3).

Tabla 3. Análisis Químico realizado por Fluorescencia de Rayos X de las cenizas de cáscara de arroz (RHA)

Material	SiO ₂ (%)	TiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MnO(%)	MgO(%)	CaO(%)	Na ₂ O(%)	K ₂ O(%)	P ₂ O ₅ (%)
RHA	94.255	0.001	1.303	0.094	0.067	0.424	0.426	0.100	1.367	0.394

3.2. PREPARACION DE GELES

De acuerdo al procedimiento descrito por Sánchez-Flores et al.¹ se mezclaron 2 g de cenizas de cáscara de arroz (RHA) con 20 mL de glicerol anhidro (pureza de 99.8%, marca J.T. Baker) y se sometieron a un calentamiento a 200°C por 2 h con agitación constante [Gel 1].

Posteriormente, con el fin de conocer el efecto de la temperatura, tiempo y masa en la preparación de un gel, se prepararon diferentes mezclas RHA-Glicerol en diferentes condiciones experimentales. Se monitorearon los geles obtenidos por espectroscopia infrarroja (FT-IR) y por la medición de la viscosidad.

3.2.1. EFECTO DE LA TEMPERATURA.

Manteniendo la misma relación RHA:Glicerol que en el Gel 1 y con el fin de conocer el efecto de la temperatura en la preparación del gel, se prepararon los geles 2 y 3 a diferente temperatura, 180 y 220°C. Sin embargo, debido a que el glicerol en el gel preparado a 220°C se evaporaba rápidamente se procedió a preparar los mismos geles con una cantidad adicional de glicerol [Gel 1A, 2A y 3A]. (Tabla 4)

Tabla 4. Preparación de muestras

Muestra	RHA (g)	Glicerol (mL)	Temperatura (°C)
Gel 1	2	20	200
Gel 2	2	20	180
Gel 3	2	20	220
Gel 1A	2	40	200
Gel 2A	2	40	180
Gel 3A	2	40	220

Los geles obtenidos se caracterizaron por espectroscopía infrarroja (Figura 12 y 13).

3.2.2. EFECTO DE MASA-TIEMPO.

Posteriormente, con el fin de conocer el efecto del incremento de la masa en la preparación del gel, se prepararon diferentes mezclas de RHA con glicerol, como se muestra en la tabla 5.

Estos geles fueron calentados a una temperatura de 200°C, la temperatura y agitación se mantuvieron constantes durante el tiempo de reacción.

Tabla 5. Efecto del tiempo de reacción en la preparación de geles con diferentes relaciones RHA:Glicerol

Muestra	RHA (g)	Glicerol (mL)	Tiempo de reacción (h)
Gel K	3	30	2
Gel L	6	60	2
Gel N	6	60	4
Gel O	9	90	4
Gel P	9	90	6
Gel I	15	150	10

Con el fin de monitorear el efecto masa-tiempo en cada uno de las mezclas se procedió a determinar el cambio de viscosidad durante el proceso de gelificación. Para esto se tomaron alícuotas a diferentes tiempos de reacción: al inicio de la reacción (200°C), después de 1 h y posteriormente cada 30min hasta finalizar la reacción. Las muestras se colocaron en el reómetro de la marca Anton Paar, modelo MCR 101, con geometría de platos paralelos, diámetro de 50mm y gap de 1mm, obteniendo así los diferentes datos de viscosidad (figura 14).

3.3. SEPARACIÓN DE FASES Y CONTENIDO DE SÓLIDOS

Los geles [Gel K, L, N, O, P, I] se centrifugaron a 5000 RPM durante 5min. Una vez transcurrido el tiempo fue posible observar dos fases: sólido (S) y líquido (L). Sin embargo, al centrifugar nuevamente las muestras a 5000 RPM durante 10 min se observó la separación de tres fases: sólido (S), gel (G) y líquido (L). De aquí que las muestras fueron introducidas nuevamente a la centrifuga a 5000 RPM a diferentes intervalos de tiempo hasta observar la separación completa de las tres fases S, G y L después de 140 min (Figura 11).



Figura 11. Separación de fases después de 140min de centrifugación.

El contenido de sólidos fue determinado pesando 0.277 g de cada fase (S, G y L). Las muestras se colocaron en una parrilla a 200°C con el fin de evaporar el exceso de glicerol. Finalmente las muestras se introdujeron a la estufa a 138°C hasta obtener pesos constantes, (tabla 7).

Las diferentes fases obtenidas fueron analizadas por espectroscopía infrarroja (Figuras 15, 16 y 17).

3.4. CARACTERIZACIÓN DEL GEL I

3.4.1. EFECTO EN LA VISCOSIDAD

Con el fin de monitorear el cambio de viscosidad respecto al tiempo se preparó el gel IB, 15g de RHA con 150 mL de glicerol calentado a 200°C/10 h. Se tomaron muestras del gel cada 20min, durante las 2 primeras horas de reacción. Posteriormente se tomaron muestras cada 30min hasta el término de la reacción (Figura 18). Las mediciones se realizaron utilizando un viscosímetro Brookfiel de disco rotativo manejado por computadora mediante el programa Rehocalc V.2.2.y el equipo Brookfield DV+III.

Para caracterizar reológicamente los productos de la reacción se utilizó un reómetro de esfuerzo controlado MCR101 de Anton, con una geometría de placas paralelas de 50 mm de diámetro, un espacio entre placas de 2 mm y una temperatura de 23°C. Se realizaron pruebas rotatorias o de flujo y pruebas dinámicas u oscilatorias donde se aplica deformación a diferentes frecuencias. En las pruebas de flujo se determina la resistencia a fluir del material en un estado dinámico donde los enlaces débiles como fuerzas de Van deer Waals se reordenan y son responsables de un cambio en la viscosidad a nivel macroscópico. Por otro lado, la prueba oscilatoria permite analizar las propiedades mecánicas del material dentro de un intervalo lineal, donde no se modifica la estructura del material, obteniendo la respuesta ante la frecuencia aplicada.

Estas mediciones permiten conocer de manera sencilla un estimado del grado de conversión de la reacción para condiciones específicas y también la concentración de gel presente en la disolución glicerol

Efecto de la viscosidad fase G. - Con el fin de conocer el efecto de concentración vs viscosidad en el gel I se tomó una muestra del Gel I fase G y se obtuvo una gráfica con las siguientes diluciones: 7.2%, 5.6%, 2.8%, 5.8%, 4.3% y 0% de fase G en glicerol (Figuras 20 y 21).

3.4.2. SEPARACIÓN DE FASES

Una vez terminado el tiempo de reacción, 10 h, se pesó 1g del Gel IB en un tubo de centrifuga, con la finalidad de separar el exceso de glicerol. Para esto la muestra se centrifugó durante 10min a 5000 RPM, logrando separar dos fases, sólido (S) y líquido (L), a la fase S se le agregaron 30mL de agua destilada agitando manualmente durante 5min. Posteriormente la muestra fue nuevamente centrifugada durante 10 min a 500 RPM, obteniendo dos fases S y L, a la fase S se le realizó dos veces más el procedimiento mencionado obteniendo un polvo blanco (S); éste se colocó en un caja petry y se introdujo para su secado en la estufa a 100°C por 24 h. Con el fin de monitorear las fases obtenidas se tomaron dos muestras del gel IB, polvo blanco obtenido al lavar y secar la muestra y el gel tomado al término de la reacción. Estas muestras fueron analizadas por espectroscopía infrarroja (figura 22).

3.5. SÍNTESIS DE SILICALITA-1 CON DIFERENTE MASA Y TIEMPO DE REACCIÓN

Con la finalidad de conocer el efecto de la preparación del gel en la síntesis de la silicalita-1 se prepararon los geles que se muestran en la tabla 6. Una vez obtenidos los geles se les agrega una solución acuosa de TPA (Hidróxido de tetrapropil-amonio 1M, marca Sigma Aldrich), la mezcla homogénea obtenida se vacía a un reactor de acero inoxidable y se introduce a una estufa a 138°C durante 120 h. Posteriormente, el producto se lava con agua y se centrifuga a 5000 RPM durante 10min, la fase líquida (glicerol) obtenida se decanta y se deposita en residuos. A la fase sólida obtenida se le agrega agua destilada para realizar dos lavados más.

La fase sólida (silicalita-1) se coloca en una caja Petry para ser introducida a la estufa a 100°C durante 24 h, esto con la finalidad de eliminar el exceso de agua. Una vez transcurrido el tiempo de secado la muestra se introduce a la mufla en un crisol para ser calcinada a 500°C durante 24 h. Las muestras obtenidas se caracterizan por difracción de rayos X (Figuras 24, 25 y 26, Tabla 9). Una vez obtenido es porcentaje de cristalinidad de las muestra se analiza por fluorescencia de rayos X el Gel I con el fin de conocer su composición elemental (tabla 10).

Tabla 6. Relaciones RHA:Glicerol utilizados en la síntesis de silicalita-1.

Muestra	RHA (g)	Glicerol (mL)	Tiempo de reacción (h)
Gel L	6	60	2
Gel N	6	60	4
Gel O	9	90	4
Gel P	9	90	6
Gel I1	15	150	1
Gel I2	15	150	3
Gel I3	15	150	5
Gel I4	15	150	7
Gel I	15	150	10

RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1. RESULTADOS PREPARACION DE GELES

4.1.1. EFECTO DE LA TEMPERATURA.

De los espectros obtenidos por espectroscopía FT-IR para los diferentes geles no se pudo apreciar un cambio significativo por efecto de la temperatura (Fig.12, 13). Podemos observar en general que el espectro predominante corresponde al glicerol. De aquí que se optó por seleccionar una temperatura intermedia para la preparación de los geles, 200°C.

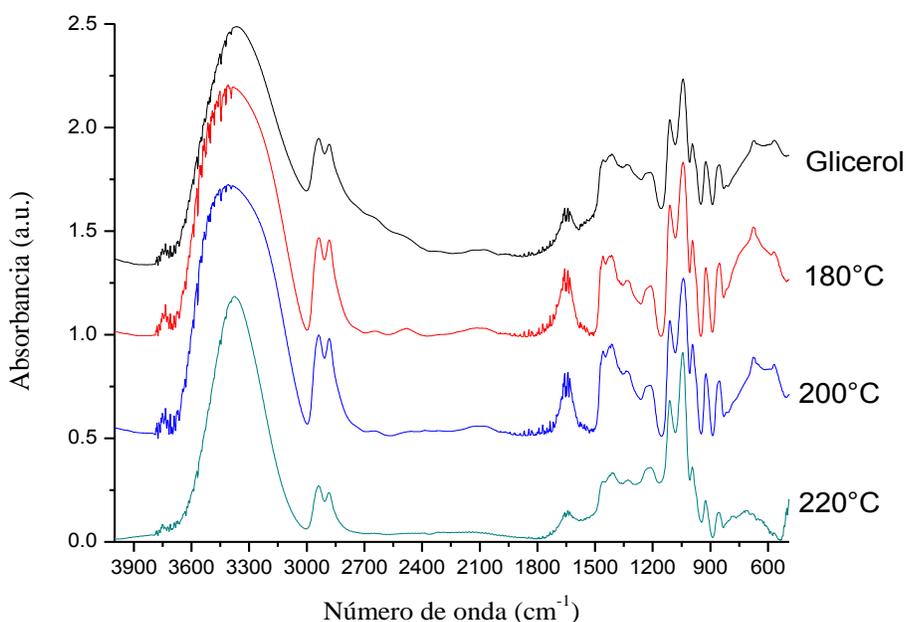


Figura 12. Espectro FT-IR comparativo de los geles 1 (200°), 2 (180°) y 3 (220°) con una relación RHA:Glicerol de 1:10.

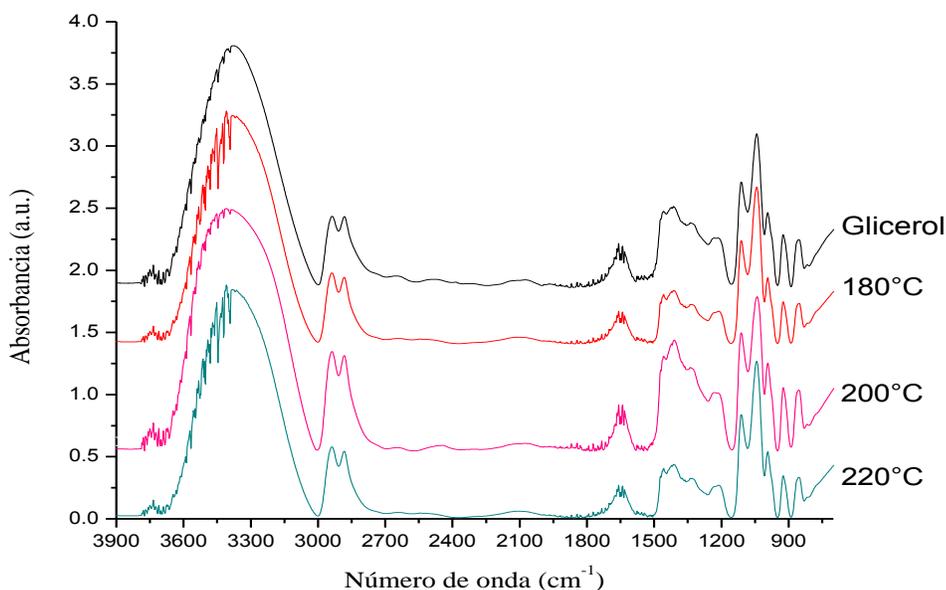


Figura 13. Espectro FT-IR comparativo de los geles 1A (200°), 2A (180°) y 3A (220°) con una relación RHA:Glicerol de 1:20.

4.1.2. EFECTO DE MASA-TIEMPO.

De la figura 14 podemos apreciar un comportamiento similar en dos bloques. Los geles K (3:30, 2 h), L (6:60, 2 h), N (6:60, 4 h) muestran una viscosidad baja, independiente de la frecuencia angular. Mientras que los geles O (9:90, 4 h), P (9:90, 6 h), I (15:150, 10 h) manifiestan una viscosidad superior a los 100 Pa.s a bajas frecuencias angulares. En general, los geles con una viscosidad superior corresponden a los geles con un tiempo de gelificación mayor en cada bloque. Sin embargo, es de notarse que el gel P e I presentan el mismo comportamiento, lo que pudiera significar que en estas condiciones el proceso de gelificación es completo. A partir de estos resultados, se corrobora la relación directa entre el contenido de gel y la viscosidad, por lo que se realizaron más mediciones que se presentarán un poco más adelante.

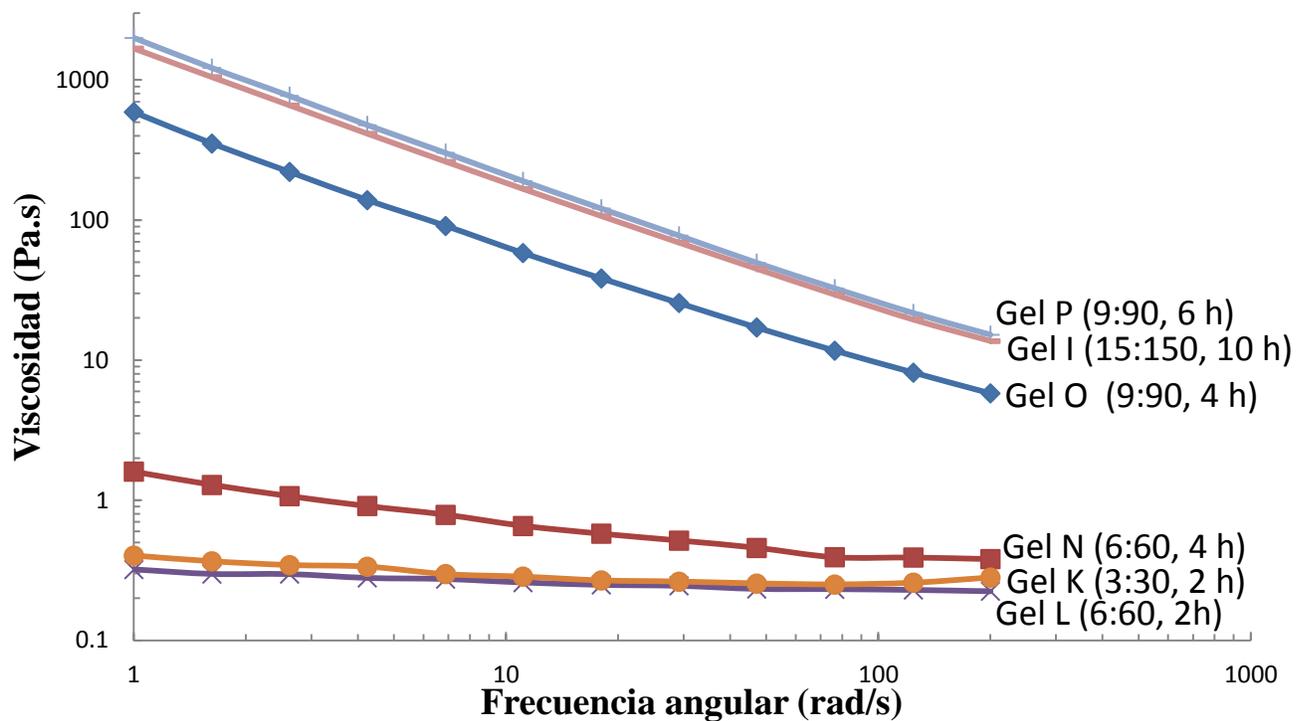


Figura 14. Comportamiento de la viscosidad en los geles (base logarítmica) en flujo oscilatorio de baja amplitud.

4.2. RESULTADOS SEPARACIÓN DE FASES Y CONTENIDO DE SÓLIDOS

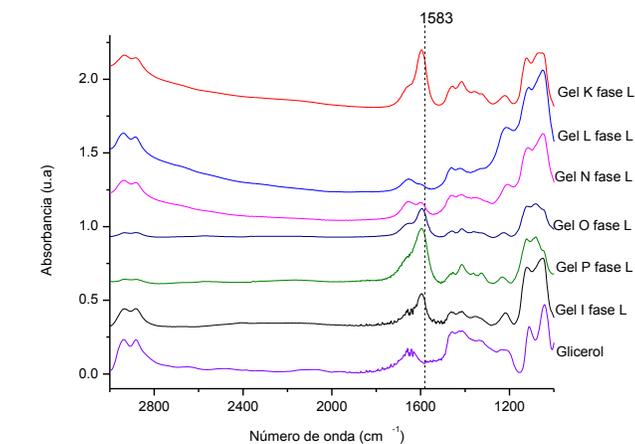
Con el fin de profundizar en la caracterización de los geles se optó por eliminar el exceso de glicerol encontrándose que la fase líquida presenta un bajo contenido en sólido, mientras que en la fase gel el contenido de sólido incrementa (Tabla 7). Sin embargo, cabe resaltar la ausencia de la fase gel en el gel P.

Tabla 7. Determinación del contenido de sólidos

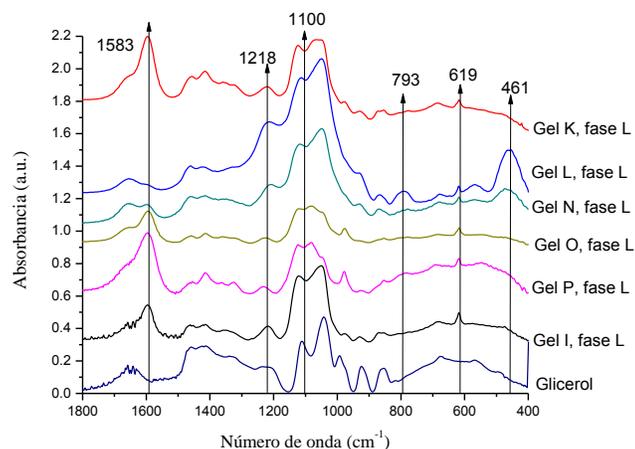
Gel	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Glicerol evaporado (g)	% Sólido	% Líquido
K fase L	0.277	0.001	0.276	0.361	99.639
K fase G	0.277	0.016	0.261	5.766	94.234
K fase S	0.277	0.029	0.248	10.469	89.531
Total		0.046	RHA:G=3:30	16.596	
L fase L	0.277	0.001	0.276	0.361	99.639
L fase G	0.277	0.01	0.267	3.610	96.39
L fase S	0.277	0.05	0.227	18.050	81.95
Total		0.061	RHA:G=6:60	22.021	
N fase L	0.277	0.001	0.276	0.361	99.639
N fase G	0.277	0.02	0.275	7.220	92.78
N fase S	0.277	0.057	0.22	20.577	79.423
Total		0.060	RHA:G=6:60	28.158	
O fase L	0.277	0	0.277	0	100
O fase G	0.277	0.014	0.254	5.054	94.945
O fase S	0.277	0.047	0.23	19.967	83.032
Total		0.061	RHA:G=9:90	25.158	
P fase L	0.277	0	0.277	0	100
P fase G	No presentó	No presentó	No presentó	No presentó	No presentó
P fase S	0.277	0.06	0.217	21.066	78.934
Total		0.06	RHA:G=9:90	21.066	
I fase L	0.277	0.001	0.276	0.361	99.639
I fase G	0.277	0.02	0.257	7.220	92.78
I fase S	0.277	0.042	0.235	15.162	84.838
Total		0.063	RHA:G=15:150	22.743	

Por otra parte, la caracterización de las diferentes fases en cada uno de los geles por FT-IR nos permite establecer la formación de enlaces nuevos durante el proceso de gelificación. En la

fase líquida la aparición de una banda a 1583 cm^{-1} aunada al desvanecimiento de la banda entre 2800 y 3000 cm^{-1} es indicativo de una reacción entre la sílice y el glicerol (figura 15, 16 y 17).



(a)



(b)

Figura 15. Espectros FT-IR comparativos en la fase líquida para los diferentes geles, (a) longitud de onda 1000cm^{-1} a 3000cm^{-1} , (b) longitud de onda de 1800cm^{-1} a 400cm^{-1} .

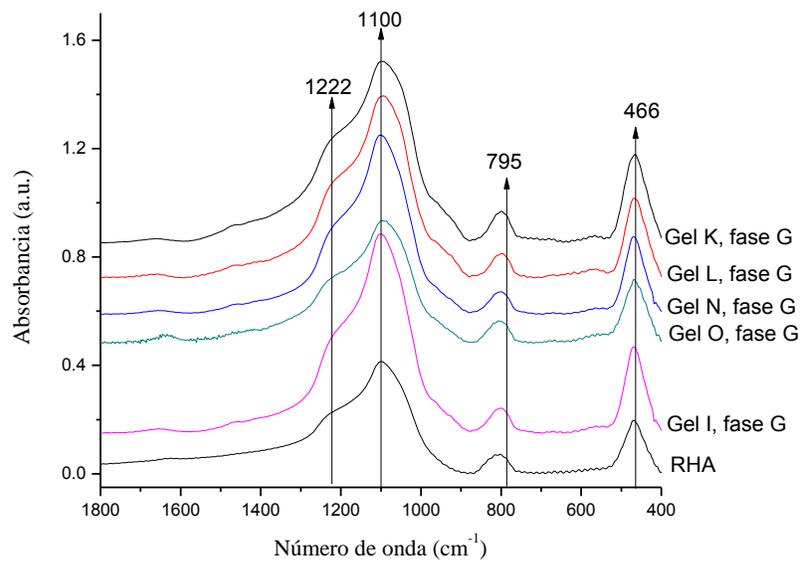


Figura 16. Espectro FT-IR comparativo en la fase gel para los diferentes geles.

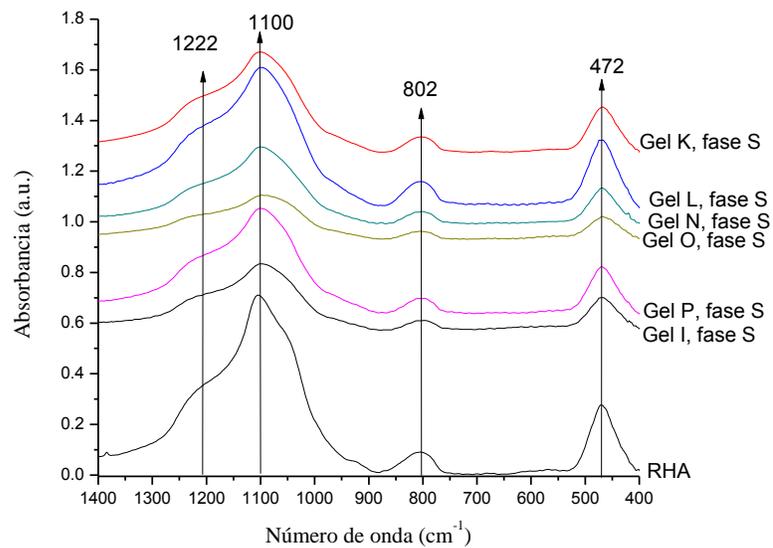


Figura 17. Espectro FT-IR comparativo en la fase sólida para los diferentes geles.

Tabla 8. Principales bandas de vibración en el espectro infrarrojo (FT-IR) del tetraedro de silicio, características de la zeolita MFI.

Grupo funcional	Vibración	Fase L	Fase G	Fase S
Si – O – Si	Alargamiento asimétrico interno	1100	1100	1100
Si – O – Si	Alargamiento asimétrico externo	1218	1222	1222
Si – O – Si	Alargamiento simétrico externo	793	795	802
Si – O	Doblamiento del tetraedro interno	461	466	472
Si – O – Si	Alargamiento simétrico Si – O – Si	619	-----	-----

4.3. RESULTADOS CARACTERIZACIÓN DEL GEL IB

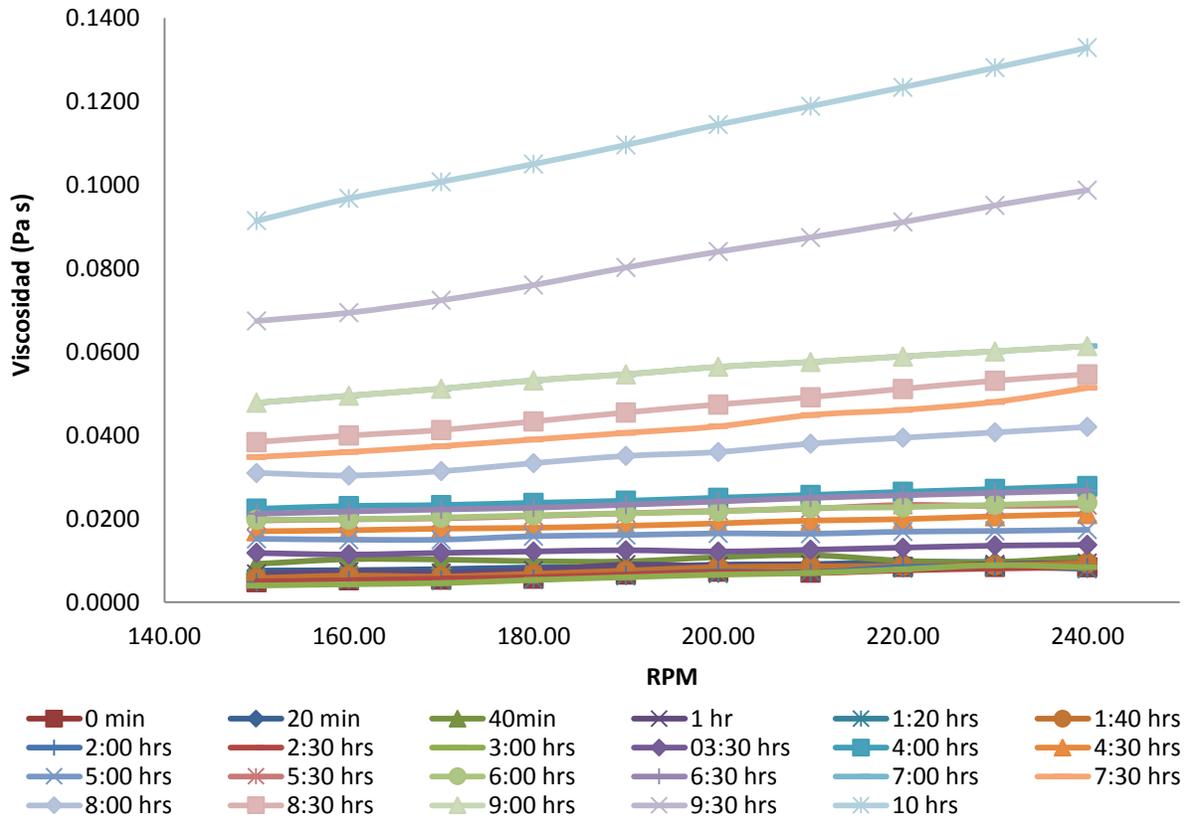


Figura 18. Comportamiento de la viscosidad del Gel IB a diferentes tiempos de reacción.

En la figura 18 se presentan las curvas de viscosidad contra velocidad de deformación tomadas directamente del sistema en reacción, se observa claramente que la viscosidad aumenta con el tiempo de reacción y la dependencia de la viscosidad con la velocidad de agitación deja de ser newtoniana para presentar un comportamiento ligeramente dilatante, lo que concuerda con el comportamiento esperado para una suspensión, pues en este caso, todavía se tiene sílice sin reaccionar, la que junto con el gel, puede ser responsable de la formación de estructuras

inducidas por la deformación, que macroscópicamente se reflejan en un incremento de viscosidad.

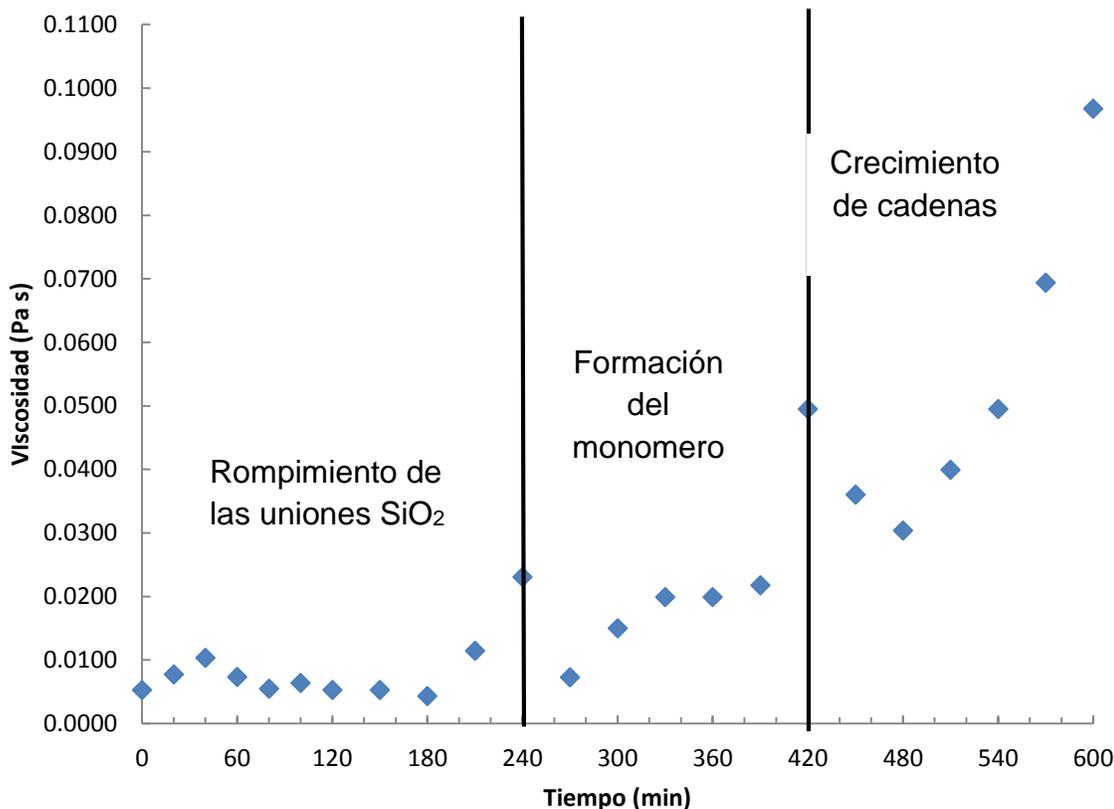
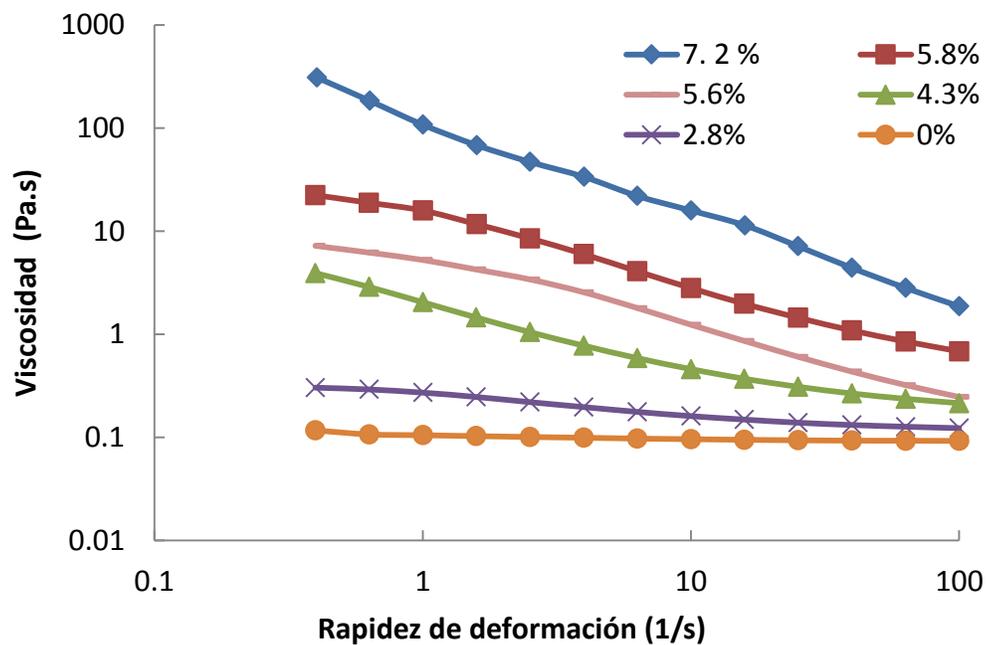


Figura 19. Dependencia de la viscosidad con el tiempo de reacción para el gel IB para 160RMP.

La figura 19 muestra la dependencia de la viscosidad contra el tiempo de reacción para 160 RPM. Inicialmente, la viscosidad incrementa de manera constante, hasta llegar a 4 h de reacción donde se ve una ligera disminución de la viscosidad, ésta puede estar asociada a un cambio en los mecanismos de reacción, aunque no se conoce claramente el mecanismo de reacción para este tipo de geles, se distinguen tres etapas principales; en la primera etapa

comienza el rompimiento de las uniones SiO_2 proveniente de la fuente de sílice (RHA), en la segunda etapa reacciona con el glicerol para formar monómeros precursores del gel, lo que genera como subproducto agua. Conforme el agua se evapora el proceso de polimerización comienza a llevarse a cabo en una tercera etapa.

En términos de viscosidad la formación de los monómeros produce un ligero incremento en la viscosidad del sistema mientras que la polimerización genera un incremento significativo de viscosidad. Por lo cual se quiere enfatizar la utilidad de la viscosidad para evaluar el avance de reacción y su relación con los posibles mecanismos que intervienen en ella.



t

Figura 20. Comportamiento de la viscosidad a diferentes concentraciones en el gel I, fase G, (base logarítmica)

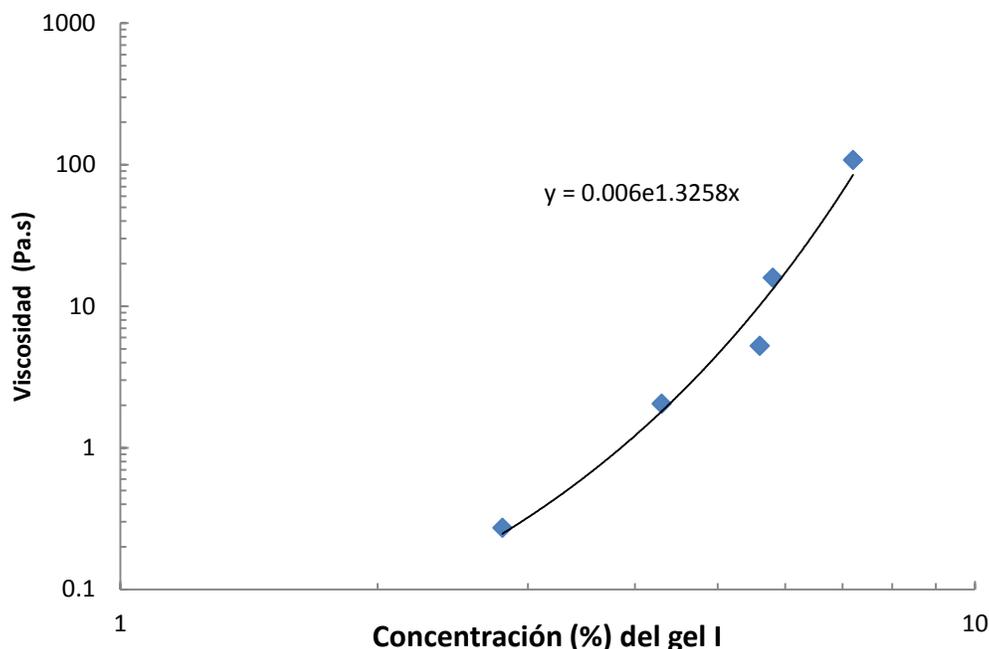


Figura 21. Dependencia de la viscosidad con la concentración de gel I, fase G (base logarítmica), para un rapidez de deformación de $1s^{-1}$.

Como se mencionó anteriormente, se prepararon disoluciones de gel entre 2.8 y 7.2 % en base a gel seco que se disolvió en glicerol puro, de tal forma que se puede cuantificar el efecto de la concentración sobre la viscosidad de la disolución. En la figura 21 se muestra y se observa una clara dependencia entre ambas variables, por lo que idealmente, se podría conocer el grado de gel durante la reacción, si se cuantifica el efecto de los demás componentes de la reacción.

Una vez finalizado el tiempo de reacción se analizaron tanto la fase gel (fase G) como la fase sólida (fase S) del gel IB sin tratamiento alguno, por espectroscopía FT-IR (figura 22). Observándose sólo los espectros del glicerol (fase G) o de la sílice (fase S).

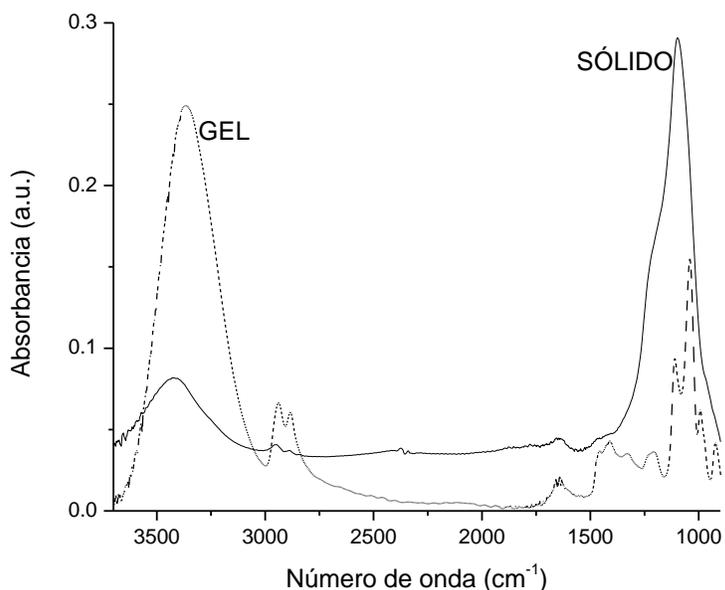


Figura 22. Espectro FT-IR comparativo para el gel IB (gel y sólido) después de 10 h de reacción.

4.4. RESULTADOS SÍNTESIS DE SILICALITA-1

Las diferentes pruebas de síntesis de silicalita-1, a partir de diferentes relaciones RHA:Glicerol y tiempo de reacción, manifestaron la presencia de la silicalita-1 con diferente porcentaje de cristalinidad (Tabla 9, Figuras 24-26). La fase cristalina fue identificada como silicalita-1 de acuerdo al patrón de difracción de rayos X reportado por la Asociación Internacional de Zeolitas (Figura 23).

Tabla 9. Efecto del tiempo de reacción en la cristalinidad de las muestras.

Muestra	RHA (g)	Glicerol (mL)	Tiempo de reacción (h)	%Área cristalino	% Área amorfo
Gel L	6	60	2	83.82	16.18
Gel N	6	60	4	82.20	17.80
Gel O	9	90	4	33.45	66.55
Gel P	9	90	6	77.12	22.88
Gel I1	15	150	1	21.4	78.6
Gel I2	15	150	3	57.5	42.5
Gel I3	15	150	5	73.56	26.44
Gel I4	15	150	7	82.18	17.82
Gel I	15	150	10	83.74	16.26

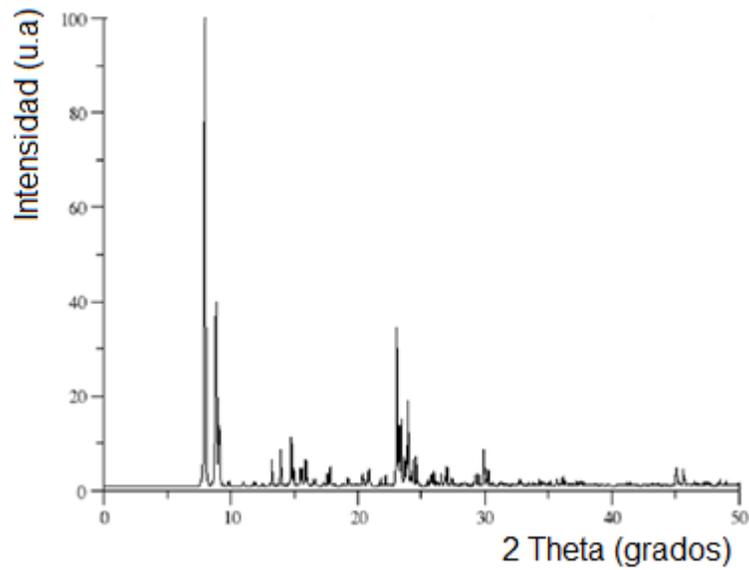


Figura 23. Patrón de la zeolita tipo MFI calcinada, publicado por la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA por siglas en inglés)²⁰.

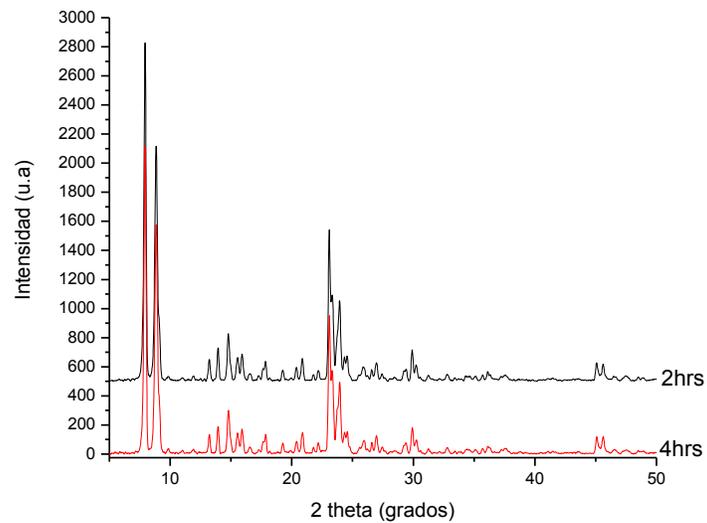


Figura 24. Difractogramas de las muestras L y N, variando el tiempo de reacción.

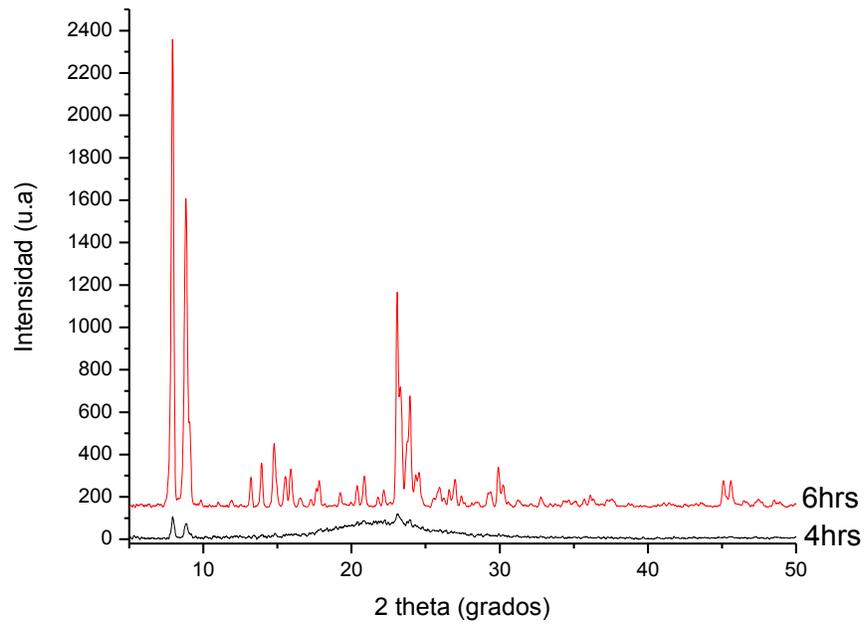


Figura 25. Difractogramas de las muestras O y P, variando el tiempo de reacción

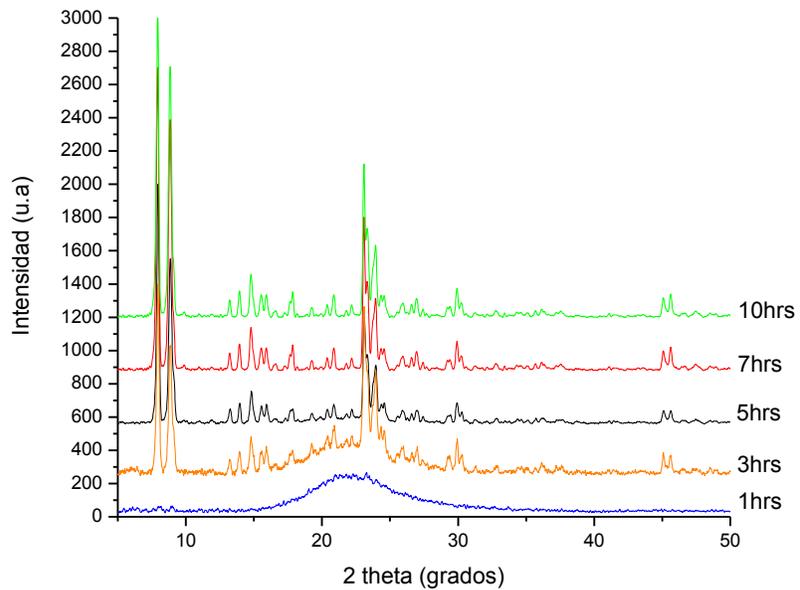


Figura 26. Difractogramas de las muestras I1, I2, I3, I4 e I, variando el tiempo de reacción.

La tabla 9 muestra que la silicalita-1 obtenida a partir del Gel I presenta el mayor porcentaje cristalino, por lo que esta muestra se analiza por fluorescencia de rayos X y se obtiene su composición elemental (tabla 10).

Tabla 10. Análisis Químico realizado por Fluorescencia de Rayos X de la silicalita-1 obtenida a partir del Gel I.

Material	SiO ₂ (%)	TiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MnO(%)	MgO(%)	CaO(%)	Na ₂ O(%)	K ₂ O(%)	P ₂ O ₅ (%)
Silicalita-1/Gel I	95.752	0.009	0.180	0.098	0.071	0.340	0.523	0.091	0.480	0.256

**ANÁLISIS DE
RESULTADOS
Y
CONCLUSIONES**

En la primera parte del trabajo se aprecia el efecto de la temperatura en la preparación del gel, observándose que el aumento de la temperatura incrementa el consumo de glicerol sin un aparente beneficio. De aquí que se optó por mantener una temperatura intermedia de 200°C.

Por otra parte un estudio sistemático del efecto del incremento de masa, manteniendo la relación RHA:Glicerol de 1:10, con diferentes incrementos en el tiempo de reacción mostró resultados interesantes:

- Un efecto claro es el incremento de viscosidad entre los geles preparados con bajo contenido de RHA (Gel K, L y N) y los geles preparados con un contenido mayor de RHA (Gel O, P e I).
- Todas las muestras presentan en fase líquida un espectro FT-IR característico del glicerol acompañado de la aparición de una banda de vibración nueva (figura 15). Mientras que los espectros FT-IR de las fases gel y sólido muestran el espectro característico del glicerol y de la sílice respectivamente.

De acuerdo a Arrieta Marina et al.²¹ las vibraciones correspondientes a las diferentes bandas de absorción del glicerol se presentan en la tabla 11. Mientras que las vibraciones de los tetraedros SiO₄ de la sílice se presentan en la región de 1300 a 400 cm⁻¹: alargamiento asimétrico del tetraedro interno 1250-950 cm⁻¹, alargamiento asimétrico de enlaces externos 1150-1050 cm⁻¹, alargamiento simétrico de enlaces externo 820-750 cm⁻¹ y enlace Si-O a 500-420 cm⁻¹.

Tabla 11. Bandas de absorción identificadas para el espectro FTIR del glicero²¹

Numero de onda (cm ⁻¹)	Asignación – Tipo de vibración
3650-3200	Tensión del enlace O-H
3000-2800	Tensión C-H
1400-1200	Deformación en el plano del O-H
1125-1000	Vibración CH-OH
1075-1000	Vibración CH ₂ -OH

Por tanto, analizando los espectros obtenidos y debido a que las señales correspondientes a los enlaces Si-O-C se presentan entre 1190 y 945 cm⁻¹, es claro que no podemos identificar el tipo de interacción que se lleva a cabo durante la formación del gel en las fases gel y sólido. Sin embargo, una señal visible y clara es la que se manifiesta a 1583 cm⁻¹ en la fase líquida, presente en la mayoría de los geles que nos indica la formación de enlaces Si-C=C²². Lo cual nos indica que el proceso de depolimerización se da a partir de las 2 h de reacción, independientemente de la masa de sólido utilizada.

Hasta aquí, podemos concluir que el incremento de masa de hasta 6 g y 2 h de tiempo de reacción no afecta las propiedades del gel. Las muestras obtenidas a partir de estos geles presentan una cristalinidad cercana al 80%. Sin embargo, incrementos superiores en la masa de RHA a 6 g muestra un comportamiento diferente. Las muestras de silicalita-1 sintetizadas a partir de estos geles, con tiempo de reacción de hasta 5 h, presentan un bajo grado de

cristalización (muestras Gel O, I1 e I2). De aquí que se procedió a profundizar en el análisis de la muestra I como indicativo del seguimiento del mayor contenido de RHA y tiempo de reacción.

De la figura 18, podemos observar dos zonas claramente diferentes, la primera correspondiente a una viscosidad newtoniana (entre 2 y 7 h) y otra ligeramente dilatante (entre 7:30 y 10 h). Aunado a esto, tenemos que la formación del gel, con masa superior a 6 g de RHA, está directamente relacionada con su viscosidad y, por tanto, se encuentra asociada a las tres principales etapas de reacción: rompimiento de uniones SiO_2 , formación de monómero y crecimiento de cadenas. En la Figura 19 podemos visualizar dichas etapas, rompimiento de las uniones SiO_2 propias de la RHA (hasta 4 h de reacción), inicio de formación del gel (entre 4 y 7 h de reacción) y crecimiento de cadenas (7 a 10 h de reacción). Aunque es fundamental realizar una corroboración por medio de otras técnicas tradicionales como espectroscopías, pesos moleculares y análisis químicos en general, esto queda fuera del alcance de este trabajo.

De la Tabla 9 podemos observar que geles preparados en las mismas condiciones pero a diferente tiempo de reacción forman silicalita-1 con diferente grado de cristalización. De aquí, en base a los resultados obtenidos para el gel I, podemos concluir que para masas iniciales de RHA superiores a 9 g basta con finalizar la etapa de formación de gel (7 h) para obtener un material con un buen grado de cristalización. Lo cual repercute en un ahorro de tiempo y energía en comparación con la producción de 15g de silicalita-1 a partir de 5 síntesis de 3g cada una.

BIBLIOGRAFÍA

1. N. A. Sánchez-Flores, G. Pacheco-Malagón, P. Pérez-Romo, H. Armenendariz, M.L. Guzman-Castillo, J. M. Saniger, J. J. Fripiat. "Mesoporous silica from rice hull ash" *Journal of Chemical Technology and Biotechnology Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2007, vol 82, páginas 614-619.
2. L.M. Ahumada, J. E. Rodríguez Páez. "Uso del SiO₂ obtenido de la cascarilla de arroz en la síntesis de silicatos de calcio", *Revista Académica Colombia*, 2006, Vol. XXX, pagina 117.
3. Rubio Rosas, Efrain. Tesis. Síntesis y caracterización de nitruro de silicio a partir de cascarilla de arroz. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química, 1999, páginas 8-14.
4. José Ocotlán Flores Flores, Tesis Doctoral en ciencias e ingeniería de materiales, Obtención de sonogeles de SiO₂ en ausencia de catalizadores, Universidad Nacional Autónoma de México, Posgrado en ciencias e ingeniería de materiales, Instituto de investigación en materiales, 2008, páginas 8 y 9.
5. Luis Gomez—Hortiguela Sainz. Tesis doctoral en ciencias químicas. Efecto director de estructura de moléculas fluoradas en la síntesis de aluminofosfatos microporosos cristalinos. Universidad Autónoma de Madrid. Instituto de catálisis y petroleoquímica consejo superior de investigaciones científicas, 2006, páginas 4, 5, 16, 18.
6. Flanigen, Infrared structural studies of zeolite frameworks, *Advances in Chemistry Series*, 1971, Vol. 6, página 101.

7. Aguirre Salgado, Emilio. Tesis. Adsorción de Cd^{2+} y 4-Clorofenol por Silicalita-1 sintetizada a partir de la cáscara de arroz. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, 2008, páginas 12, 21.
8. Cundy C.S. and Cox P.A., The Hydrothermal synthesis of zeolites: History and development from the earliest days to the present time. Chem. Rev. 103, 2003, páginas 663-701
9. R.J. Argauer and G.R. Landolt, US Patent 3, 1972, páginas 702, 886.
10. E.G. Doerouane, S. Detremmerie, Z. Gaabelica, N. Blom. Appl. Catal. 1, 1981, página 201.
11. A.V. Rawtani, M.S. Rao and K.V.G.K. Gokhale, Ind. Eng. Chem. Res. 28, 1989, página 1411.
12. K. Kordatos, S. Gavela, A. Ntziouni, K.N. Pistiolas, A. Kyritsiand V. Kasselouri-Rigopoulou, Microporous and Mesoporous Materials, 2008, páginas 189-196.
13. M.K. Naskar, D.Kundu and M. Chatterjee, J. Am. Chem. Soc. 95, 2012, página 925.
14. N.A. Sánchez-Flores, G. Pacheco-Malagón, P. Pérez-Romo, H. Armendariz, J.S. Valente, M.L. Guzmán-Castillo, J. Alcaráz, L. Baños, J. Saniger and J.J. Fripiat, Journal of colloid and Interface Science 323, 2008.
15. Vinogradova Vladimirovna, Ekaterina, Tesis Doctoral en ciencias e ingeniería de materiales, Propiedades químicas-estructurales de geles de sílice, Universidad Nacional Autónoma de México, Posgrado en ciencias e ingeniería de materiales, Instituto de investigación en materiales, 2005, páginas 8 y 9.

16. M.I. Torres Zúñiga Vicente, Tesis Doctoral en ingeniería eléctrica-instrumental, Universidad Nacional Autónoma de México, Programa de maestría y doctorado en ingeniería, 2012, páginas 2 y 3.
17. Soto Castruita, Enrique, Tesis de maestría, Estudio reológico de disoluciones de polímeros asociativos, Posgrado en Ciencias e Ingeniería de Materiales, Instituto de Investigación en Materiales, 2004, páginas 14 y 15.
18. Arellano Covarrubias, Mitzi Dejanira, Tesis, "Descripción reológica de la transición sol-gel de gelatina de alto acido", Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, 2009, páginas 10-12.
19. Michael Laing, Una introducción a la cobertura, potencial y aplicaciones del análisis por rayos-X, Sociedad Mexicana de cristalografía, página 13.
20. <http://izasc.ethz.ch/cgi-bin/collection1.py>
21. Arrieta Marina Patricia, Peltzer Mercedes Ana, Selva Garrigos María Del Carmen y Migallón Alfonso Jiménez, "Desarrollo de un sistema de envasado activo: biopelículas de proteínas lácteas para un desarrollo sostenible", 208, página 14.
22. G. Socrates "Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts" John Wiley & Sons, LTD 3rd ed. Reprinted, 2005.