



UNIVERSIDAD
DE LA REPÚBLICA
URUGUAY

Obtención de whiskers de nitruro de silicio y oxinitruro de silicio a partir de cáscara de arroz y ceniza de cáscara de arroz

Analía Laura Parrillo Valiente

Programa de Posgrado en Ingeniería Química

Facultad de Ingeniería

Universidad de la República

Montevideo, Uruguay

2022



UNIVERSIDAD
DE LA REPÚBLICA
URUGUAY

Obtención de whiskers de nitruro de silicio y oxinitruro de silicio a partir de cáscara de arroz y ceniza de cáscara de arroz

Analía Laura Parrillo Valiente

Tesis presentada al Programa de Posgrado en Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería de la Universidad de la República, como parte de los requisitos necesarios para la obtención del título de Magíster en Ingeniería Química.

Director: Dr. Gustavo Sánchez

Director académico: Dr. Gustavo Sánchez

Montevideo, Uruguay

2022

Integrantes del Tribunal de Defensa de Tesis

Dr. Ricardo Faccio

Dr. Enrique Dalchiele

Dr. Andrés Dieste

Montevideo, Uruguay

2022

Agradecimientos

En primera instancia quiero agradecer a Gustavo por el soporte y acompañamiento, y a Aldo por la guía, ánimo y ayuda brindados.

En segundo lugar, agradezco a mi familia y a Diego por su apoyo incondicional que siempre me acompaña.

Si bien este trabajo fue desarrollado en el Departamento Ingeniería de Materiales y Minas del Instituto de Ingeniería Química, deseo agradecer también al Grupo de Física del Estado Sólido del Instituto de Física de la Facultad de Ingeniería - Universidad de la República por el uso del difractor de rayos X, al Centro de Análisis por Difracción de Rayos X - Centro NanoMat de la Facultad de Química - Universidad de la República por los análisis de difracción de rayos X mediante el refinamiento de Rietveld, y a otros departamentos del Instituto de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería - Universidad de la República por el uso de equipamiento.

Finalmente, extiendo mis agradecimientos a la Comisión Académica de Posgrado de la Universidad de la República por el otorgamiento de la beca que me permitió culminar mis estudios de Maestría.

Abstract

Rice is a food commodity in continuously increasing demand, with rice husk being the main by-product of rice industrialization. The lack of a sustainable destination for the large amounts of rice husk produced, both locally and globally, constitutes a serious environmental liability. Burning the husk for energy purposes poses a similar issue since the ashes produced in the process do not have a proper use either. As a result, using rice husk and rice husk ash as starting materials to manufacture higher-value products fulfills not only an environmental but also an economical purpose. Particularly, the presence of silica and carbon in intimate contact in both rice husk and rice husk ash makes these materials attractive precursors for carbothermal reduction processes.

In this work, rice husk from a national provider and rice husk ash coming from a local cogeneration plant were assessed as starting materials in different experimental setups for silicon nitride or oxynitride whiskers production through carbothermal reduction and nitridation. The organic matter already in rice husk and rice husk ash provided the carbon source required to react with the silica in the starting materials, so no carbon-based reagents were added. In order to develop a non-complex process that could be easily applied to industrial needs, the use of as-received rice husk and rice husk ash was assessed. However, aiming to render not only a more appropriate starting material for the carbothermal reduction and nitridation process, but also precipitated silica as a by-product, a pre-treatment of the ash was also developed and analyzed. This process involved a simple alkaline digestion step followed by filtering and acid precipitation of the solubilized silica. The conditions that allowed for the removal of the desired amount of silica from the rice husk ash were determined experimentally. For carbothermal reduction and nitridation, the proper material was introduced in crucibles with lids and heat treated under nitrogen atmosphere. Different soaking temperatures were evaluated, along with several experimental setups that allowed for the assessment of the significance of graphite surfaces on the process.

Silicon nitride and oxynitride whiskers were obtained under different conditions. Silicon nitride whiskers' widths varied from 100 nm up to 1 μm approximately, whereas the silicon oxynitride whiskers were between roughly 100 nm and 500 nm wide. Both types of whiskers were in the millimeter range. In most cases the whiskers produced could be easily recovered. The soaking temperature had a significant impact on the process, and 1400°C, the highest temperature evaluated, produced the best results. The presence of graphite

surfaces in the reaction chamber proved to be noteworthy. The pretreatment of the rice husk ash developed enabled the adjustment of the carbon to silica ratio, producing a substantial improvement in the carbothermal reduction and nitridation results, and enabling the simultaneous obtention of precipitated silica.

Key words

Rice husk, rice husk ash, whiskers, silicon nitride, silicon oxynitride, carbothermal reduction and nitridation.

Resumen

La cáscara de arroz constituye el principal subproducto asociado a la industrialización del arroz, un alimento cuya demanda global crece día a día. En la actualidad no se cuenta, ni en el país ni a nivel mundial, con un destino final sostenible para disponer de las grandes cantidades de cáscara de arroz generadas, lo cual representa un serio pasivo ambiental. La generación de energía a partir de esta biomasa sufre de un pasivo similar, ya que tampoco se dispone de un destino final adecuado para la ceniza resultante de la combustión. Por ende, el empleo de cáscara de arroz y ceniza de cáscara de arroz como materiales de partida para la obtención de productos de mayor valor permite alcanzar un doble propósito ambiental y económico. En particular, la presencia de sílice y carbono en íntimo contacto, tanto en la cáscara de arroz como en la ceniza de cáscara de arroz, convierte a estos materiales en precursores atractivos para procesos que impliquen una reducción carbotérmica.

En este trabajo se analizó la factibilidad de varios diseños experimentales para producir, mediante reducción carbotérmica y nitruración, whiskers de nitruro u oxinitruro de silicio utilizando como precursores cáscara de arroz nacional y ceniza de cáscara de arroz proveniente de un emprendimiento nacional de cogeneración. La fuente de carbono necesaria para reaccionar con la sílice presente en los materiales de partida fue provista por la materia orgánica presente en los mismos, sin agregado de otros reactivos carbonáceos. Se consideró el uso de cáscara de arroz y ceniza de cáscara de arroz tal cual son obtenidas con el fin de desarrollar un proceso sencillo y fácilmente adaptable a las necesidades industriales. Se ensayó también un pretratamiento de la ceniza de cáscara de arroz con el objetivo conjunto de obtener un material de partida más propicio para la reducción carbotérmica y nitruración, y, a la vez, sílice precipitada como subproducto de interés. Dicho proceso consistió en un método sencillo de digestión alcalina de la ceniza seguida de filtrado y precipitación ácida de la sílice solubilizada. Las condiciones requeridas para remover la cantidad de sílice deseada de la ceniza de cáscara de arroz fueron determinadas experimentalmente. Para el proceso de reducción carbotérmica y nitruración, el material de partida pertinente fue introducido en crisoles con tapa y sometido a tratamiento térmico bajo atmósfera de nitrógeno, analizándose diferentes temperaturas de meseta y varias configuraciones que permitieron evaluar la importancia de la presencia de superficies de grafito en el proceso.

Se logró obtener whiskers de nitruro de silicio y oxinitruro de silicio bajo diferentes condiciones. Mientras que los whiskers de nitruro de silicio presentaron secciones de entre aproximadamente 100 nm hasta 1 μm , los whiskers de oxinitruro de silicio contaron con secciones de entre aproximadamente 100 nm hasta 500 nm. El largo de ambas clases de whiskers se encontró en el rango de los milímetros. En la mayoría de los casos, los whiskers obtenidos pudieron ser sencillamente recuperados. La temperatura de meseta del tratamiento térmico presentó un efecto relevante sobre el proceso, obteniéndose los mejores resultados para la temperatura más elevada ensayada, 1400°C. La presencia de superficies de grafito en el medio de reacción resultó significativa. El pretratamiento impuesto sobre la ceniza de cáscara de arroz permitió ajustar la relación carbono a sílice al valor deseado, generando una mejora significativa en los resultados de reducción carbotérmica y nitruración, y posibilitando la obtención simultánea de sílice precipitada.

Palabras clave

Cáscara de arroz, ceniza de cáscara de arroz, whiskers, nitruro de silicio, oxinitruro de silicio, reducción carbotérmica y nitruración.

Lista de figuras

Figura 1. Estructuras cristalinas del nitruro de silicio α y del nitruro de silicio β	2
Figura 2. Estructura cristalina del oxinitruro de silicio.....	3
Figura 3. Mecanismo vapor-sólido aplicado a la obtención de whiskers de nitruro de silicio mediante reducción carbotérmica y nitruración.....	9
Figura 4. Mecanismo vapor-líquido-sólido aplicado a la obtención de whiskers de nitruro de silicio mediante reducción carbotérmica y nitruración.....	10
Figura 5. Esquema de la configuración utilizada durante el tratamiento térmico.....	11
Figura 6. Diagrama de flujo del proceso de obtención de ceniza de cáscara de arroz tratada y sílice precipitada.	15
Figura 7. Imágenes SEM de la cáscara de arroz y la ceniza de cáscara de arroz original.....	21
Figura 8. Distribuciones granulométricas de la cáscara de arroz y la ceniza de cáscara de arroz original.	21
Figura 9. Difractogramas XRD y espectros FTIR de la cáscara de arroz y la ceniza de cáscara de arroz original.	22
Figura 10. Micrografías ópticas de los ensayos empleando cáscara de arroz para las temperaturas de meseta de 1200°C, 1250°C y 1400°C.....	24
Figura 11. Micrografías SEM de los whiskers de nitruro de silicio obtenidos a partir de cáscara de arroz para la temperatura de meseta de 1320°C.....	25
Figura 12. Micrografías SEM de los whiskers de nitruro de silicio obtenidos a partir de cáscara de arroz en crisoles de grafito para la temperatura de meseta de 1400°C. Nótese en la micrografía situada a la derecha el cambio en la dirección de crecimiento con ángulo de 120°, acorde a la estructura cristalina del Si_3N_4	26
Figura 13. Espectros FTIR de los ensayos partiendo de cáscara de arroz. Material residual dentro del crisol (izquierda) y whiskers depositados sobre la tapa del crisol (derecha). Los espectros de la cáscara de arroz y la tapa sin whiskers se incluyen para facilitar la comparación.	27
Figura 14. Difractogramas XRD de los ensayos partiendo de cáscara de arroz. Material residual dentro del crisol para la temperatura de meseta de 1400°C, donde se incluye el difractograma de la cáscara de arroz para facilitar la comparación (izquierda) y whiskers depositados sobre la tapa del crisol para las temperaturas de meseta de 1250°C, 1320°C y 1400°C (derecha).....	28

Figura 15. Micrografías ópticas de los ensayos empleando ceniza de cáscara de arroz original para las temperaturas de meseta de 1200°C, 1250°C y 1400°C.....	29
Figura 16. Micrografías SEM de los whiskers obtenidos a partir de ceniza de cáscara de arroz original en crisoles de grafito para las temperaturas de meseta de 1320°C y 1400°C.	30
Figura 17. Espectros FTIR de los ensayos partiendo de ceniza de cáscara de arroz original. Material residual dentro del crisol (izquierda) y whiskers depositados sobre la tapa del crisol (derecha). Los espectros de la ceniza de cáscara de arroz original y la tapa sin whiskers se incluyen para facilitar la comparación.....	31
Figura 18. Difractogramas XRD de los ensayos partiendo de ceniza de cáscara de arroz original. Material residual dentro del crisol para la temperatura de meseta de 1400°C, donde se incluye el difractograma de la ceniza de cáscara de arroz original para facilitar la comparación (izquierda) y whiskers depositados sobre la tapa del crisol para las temperaturas de meseta de 1250°C, 1320°C y 1400°C (derecha).....	32
Figura 19. Masa total y masa de sílice introducidas en los crisoles de 1,4 cm ³ en los ensayos para cuantificar el efecto de la temperatura de meseta sobre la cáscara de arroz y la ceniza de cáscara de arroz original.	33
Figura 20. Espectros FTIR de los ensayos partiendo de cáscara de arroz utilizando diferentes configuraciones de crisol y tapa para la temperatura de meseta de 1400°C. Material residual dentro del crisol (izquierda) y whiskers depositados sobre la tapa del crisol (derecha). El espectro de la cáscara de arroz se incluye para facilitar la comparación.	35
Figura 21. Espectros FTIR de los ensayos partiendo de ceniza de cáscara de arroz original utilizando diferentes configuraciones de crisol y tapa para la temperatura de meseta de 1400°C. Material residual dentro del crisol (izquierda) y whiskers depositados sobre la tapa del crisol (derecha). El espectro de la ceniza de cáscara de arroz original se incluye para facilitar la comparación.....	37
Figura 22. Imágenes SEM de los whiskers de nitruro de silicio α obtenidos a la temperatura de meseta de 1400°C. Whiskers obtenidos a partir de ceniza de cáscara de arroz original con una relación superficie de grafito a ceniza elevada (izquierda) y a partir de cáscara de arroz utilizando crisol de grafito con tapa del mismo material (derecha).	38
Figura 23. Imágenes SEM de la ceniza de cáscara de arroz original y la ceniza de cáscara de arroz tratada. ..	40
Figura 24. Distribuciones granulométricas de la ceniza de cáscara de arroz original y la ceniza de cáscara de arroz tratada.....	41
Figura 25. Difractogramas XRD y espectros FTIR de la ceniza de cáscara de arroz original, la ceniza de cáscara de arroz tratada y la sílice precipitada.	42

Figura 26. Micrografía óptica de los resultados del ensayo a 1400°C empleando ceniza de cáscara de arroz tratada. Crisol con material residual (izquierda) y whiskers sobre material residual dentro del crisol (derecha). 43

Figura 27. Imágenes SEM de los whiskers desarrollados sobre la superficie del crisol para las diferentes temperaturas de meseta ensayadas partiendo de ceniza de cáscara de arroz tratada (5.000 X). 44

Figura 28. Imágenes SEM de los whiskers desarrollados sobre la superficie del crisol para las diferentes temperaturas de meseta ensayadas partiendo de ceniza de cáscara de arroz tratada (20.000 X). 45

Figura 29. Difractogramas XRD de los ensayos partiendo de ceniza de cáscara de arroz tratada (arriba) y ceniza de cáscara de arroz original (abajo). Material residual dentro del crisol (izquierda) y whiskers depositados sobre la tapa del crisol (derecha). Los difractogramas de la ceniza de cáscara de arroz tratada y la ceniza de cáscara de arroz original se incluyen para facilitar la comparación. 48

Figura 30. Espectros FTIR de los ensayos partiendo de ceniza de cáscara de arroz tratada (arriba) y ceniza de cáscara de arroz original (abajo). Material residual dentro del crisol (izquierda) y whiskers depositados sobre la tapa del crisol (derecha). Los espectros de la ceniza de cáscara de arroz tratada, la ceniza de cáscara de arroz original y la tapa sin whiskers se incluyen para facilitar la comparación. 49

Figura 31. Espectros FTIR de las corridas partiendo de cáscara de arroz para la temperatura de meseta de 1400°C, implementando un llenado al ras de los crisoles y en presencia de superficies de grafito. Material residual dentro del crisol (izquierda) y whiskers depositados sobre la tapa del crisol (derecha). Para cada corrida, indicada con Rep. 1, 2 y 3, se analizó el material residual dentro del crisol correspondiente a tres zonas diferentes, así como los whiskers depositados sobre tres regiones distintas de las superficies de grafito. 52

Figura 32. Espectros FTIR de las corridas partiendo de ceniza de cáscara de arroz original para la temperatura de meseta de 1400°C, implementando un llenado al ras de los crisoles y en presencia de superficies de grafito. Material residual dentro del crisol (izquierda) y whiskers depositados sobre la tapa del crisol (derecha). Para cada corrida, indicada con Rep. 1, 2 y 3, se analizó el material residual dentro del crisol correspondiente a tres zonas diferentes, así como los whiskers depositados sobre tres regiones distintas de las superficies de grafito. 53

Figura 33. Espectros FTIR de las corridas partiendo de ceniza de cáscara de arroz tratada para la temperatura de meseta de 1400°C, implementando un llenado al ras de los crisoles y en presencia de superficies de grafito. Material residual dentro del crisol (izquierda) y whiskers depositados sobre la tapa del crisol (derecha). Para cada corrida, indicada con Rep. 1, 2, 3 y 4, se analizó el material residual dentro del crisol correspondiente a tres zonas diferentes, así como los whiskers depositados sobre tres regiones distintas de las superficies de grafito. 54

Figura 34. Modificación propuesta sobre el mecanismo VLS para la obtención de whiskers de nitruro y oxinitruro de silicio a través de reducción carbotérmica y nitruración de la ceniza de cáscara de arroz tratada.	57
Figura 35. Relación molar carbono a sílice estimada en la ceniza de cáscara de arroz tratada en función de la relación másica hidróxido de sodio a ceniza de cáscara de arroz original empleada en la digestión alcalina.	73
Figura 36. Difractograma XRD a partir de JCPDS para nitruro de silicio α .	74
Figura 37. Difractograma XRD a partir de JCPDS para nitruro de silicio β	74
Figura 38. Difractogramas XRD a partir de JCPDS para oxinitruro de silicio.	75
Figura 39. Difractogramas XRD a partir de JCPDS para cristobalita.	75
Figura 40. Difractogramas XRD a partir de JCPDS para grafito.....	76

Lista de tablas

Tabla 1. Variables de la reducción carbotérmica y nitruración.....	13
Tabla 2. Cantidad de ceniza de cáscara de arroz, agua destilada e hidróxido de sodio empleados en la digestión alcalina.....	14
Tabla 3. Composición elemental (% en peso) de la cáscara de arroz y la ceniza de cáscara de arroz original.	23
Tabla 4. Corridas partiendo de ceniza de cascara de arroz original utilizando diferentes configuraciones de crisol y tapa para la temperatura de meseta de 1400°C.....	37
Tabla 5. Recuperación de la ceniza de cáscara de arroz tratada y la sílice precipitada resultantes del tratamiento alcalino.....	39
Tabla 6. Composición elemental de la ceniza de cáscara de arroz tratada (% en peso).....	39
Tabla 7. Pérdidas por ignición en base seca y relación molar carbono a sílice para la ceniza de cáscara de arroz original y la ceniza de cáscara de arroz tratada.	39
Tabla 8. Composición elemental de la sílice precipitada (% en peso).....	40
Tabla 9. Composición (% en peso) determinada a través del refinamiento de Rietveld del material residual dentro del crisol para los ensayos realizados a las temperaturas de meseta de 1320°C y 1400°C partiendo de ceniza de cáscara de arroz tratada.....	47
Tabla 10. Tamaño del crisol, masa de materia prima y relación superficie de grafito a materia prima para cada ensayo.....	71
Tabla 11. Relaciones másicas hidróxido de sodio a ceniza de cáscara de arroz utilizadas en las diferentes digestiones alcalinas, y estimación de las relaciones molares carbono a sílice en la ceniza de cáscara de arroz tratada obtenida.....	73
Tabla 12. Asignación de bandas de vibración infrarroja observadas (cm ⁻¹).....	77
Tabla 13. Síntesis de las variables y los resultados de la reducción carbotérmica y nitruración.....	78

Tabla de contenidos

Capítulo 1	Introducción	1
	Objetivos	5
Capítulo 2	Fundamentos teóricos.....	7
2.1	Mecanismos de obtención de nitruro de silicio y oxinitruro de silicio mediante reducción carbotérmica y nitruración.....	7
2.1.1	Mecanismos de obtención de whiskers de nitruro de silicio y oxinitruro de silicio mediante reducción carbotérmica y nitruración	8
2.1.1.1	Reacción en fase gaseosa o mecanismo vapor-sólido (VS)	8
2.1.1.2	Mecanismo vapor-líquido-sólido (VLS)	9
Capítulo 3	Procedimiento experimental.....	11
3.1	Reducción carbotérmica y nitruración	11
3.2	Obtención de ceniza de cáscara de arroz tratada y sílice precipitada	13
3.3	Caracterización de materiales	15
3.3.1	Caracterización de los materiales de partida de la reducción carbotérmica y nitruración... ..	15
3.3.2	Caracterización de los productos de la reducción carbotérmica y nitruración.....	16
3.3.3	Caracterización de la sílice precipitada	16
3.3.4	Descripción de las técnicas de caracterización utilizadas	16
3.3.4.1	Fluorescencia de rayos X (XRF).....	16
3.3.4.2	Análisis por vía húmeda	17
3.3.4.2.1	Espectrofotometría de absorción atómica.....	17
3.3.4.3	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	17
3.3.4.4	Distribución de tamaño de partícula.....	17
3.3.4.5	Densidad aparente	17
3.3.4.6	Difracción de rayos X (XRD).....	18
3.3.4.6.1	Método de Rietveld.....	18

3.3.4.7	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	18
3.3.4.7.1	Espectroscopía infrarroja de transmisión	19
3.3.4.7.2	Espectroscopía infrarroja de reflectancia total atenuada (ATR)	19
Capítulo 4	Resultados y discusión.....	20
4.1	Caracterización de la cáscara de arroz y la ceniza de cáscara de arroz original.....	20
4.2	Reducción carbotérmica y nitruración de la cáscara de arroz y la ceniza de cáscara de arroz original	24
4.2.1	Efecto de la temperatura de meseta.....	24
4.2.1.1	Cáscara de arroz	24
4.2.1.2	Ceniza de cáscara de arroz original	28
4.2.2	Efecto de la configuración del crisol y la tapa	32
4.2.2.1	Cáscara de arroz	34
4.2.2.2	Ceniza de cáscara de arroz original	35
4.3	Materiales resultantes del pretratamiento de la ceniza de cáscara de arroz.....	38
4.4	Reducción carbotérmica y nitruración de la ceniza de cáscara de arroz con relación carbono a sílice ajustada.....	42
4.4.1	Efecto de la temperatura de meseta.....	42
4.5	Evaluación de reproducibilidad y homogeneidad	51
4.6	Mecanismos.....	55
Capítulo 5	Conclusiones.....	58
	Trabajo futuro	61
	Referencias	63
	Apéndices	70
	Apéndice 1 Tamaño del crisol, masa de materia prima y relación superficie de grafito a materia prima empleadas en cada ensayo.....	71
	Apéndice 2 Ajuste del proceso de digestión alcalina de la ceniza de cáscara de arroz	72

Apéndice 3 Difractogramas XRD de nitruro de silicio α , nitruro de silicio β , oxinitruro de silicio, cristobalita y grafito.....	74
Apéndice 4 Asignación de bandas de vibración infrarroja encontradas.....	77
Apéndice 5 Resumen de las variables y resultados de la reducción carbotérmica y nitruración	78

Capítulo 1 Introducción

El arroz es uno de los alimentos más demandados a nivel mundial, con una producción global estimada en 517,1 millones de toneladas de arroz blanco en 2021 [1]. Se espera que la producción global de este cereal alcance los 567 millones de toneladas en 2030, con un incremento en el consumo del 0,9% anual [2]. En los últimos años la producción de arroz paddy (arroz cáscara) en Uruguay ha sido cercana a 1,3 millones de toneladas por año [3], contribuyendo con un 5,4% del total de las divisas que ingresaron al país en los últimos diez años, y ocupando el séptimo puesto en el ranking de exportaciones nacionales en 2021[4].

La cáscara de arroz representa aproximadamente el 20% en peso del arroz paddy y constituye el principal residuo asociado a la industrialización del arroz. Este material contiene cerca de 80% en peso de materia orgánica: 35% de celulosa, 25% de hemicelulosa y 20% de lignina, aproximadamente. La fracción inorgánica, compuesta principalmente por sílice, representa el 20% restante [5]. En la actualidad no se cuenta, ni en el país ni a nivel mundial, con un destino final sostenible para disponer el gran volumen de cáscara de arroz generado, lo que constituye un serio pasivo ambiental. Si bien el contenido de materia orgánica en esta biomasa habilita su uso como energético, debido a su fracción inorgánica, la quema de la cáscara de arroz genera una elevada cantidad de ceniza, material que tampoco cuenta con un destino final adecuado.

La producción nacional de arroz genera aproximadamente 260.000 toneladas de cáscara de arroz por año. Actualmente en el país existen dos emprendimientos que han optado por la utilización de cáscara de arroz para producir energía: Fenirol S. A. situado en el departamento de Tacuarembó y Galofer S. A. ubicado en Treinta y Tres. Entre ambos proyectos procesan cerca de 156.000 toneladas por año de cáscara de arroz [6,7], generando un estimado de 26.000 toneladas anuales de cenizas provenientes de la quema de cáscara de arroz exclusivamente.

Una opción para mitigar el impacto ambiental de la disposición como residuos y a la vez agregar valor a la cáscara de arroz y a la ceniza de cáscara de arroz, podría hallarse en su uso como materia prima para obtener materiales cerámicos de alto valor. La cáscara de arroz y la ceniza de cáscara de arroz pueden utilizarse como

fuente alternativa de sílice en la producción tanto de cerámicas tradicionales como de cerámicas avanzadas [8-11]. Dentro del campo de las cerámicas avanzadas, el íntimo contacto entre la sílice y el carbono presentes en la cáscara de arroz y en la ceniza de cáscara de arroz convierte a estos subproductos en precursores prometedores. Esto se debe a que mediante reducción carbotérmica de sílice puede obtenerse carburo de silicio (SiC) [12-14], mientras que a través de reducción carbotérmica y nitruración puede obtenerse nitruro de silicio (Si_3N_4) [13] y algunos autores han obtenido oxinitruro de silicio ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) [15-19].

El nitruro de silicio es una sustancia aislante con enlace covalente [12] que presenta alta resistencia mecánica y a la corrosión incluso a temperaturas elevadas, y resistencia al choque térmico y tenacidad superiores a las de otros materiales cerámicos similares [13]. Por este motivo, el nitruro de silicio se utiliza como refractario, en herramientas de corte y piezas de desgaste, y se adiciona en forma de whiskers como refuerzo de matrices metálicas y cerámicas [20]. Este compuesto se encuentra principalmente en dos estructuras hexagonales compactas: la forma α trigonal ($P31c$), que es estable a temperaturas más bajas, y la forma β hexagonal ($P6_3/m$), que se observa a temperaturas más elevadas. Ambas formas están constituidas por tetraedros SiN_4 levemente distorsionados que comparten átomos de nitrógeno en los vértices, pero difieren en su secuencia de apilamiento. Las estructuras cristalinas del nitruro de silicio α y β se presentan en la Figura 1.

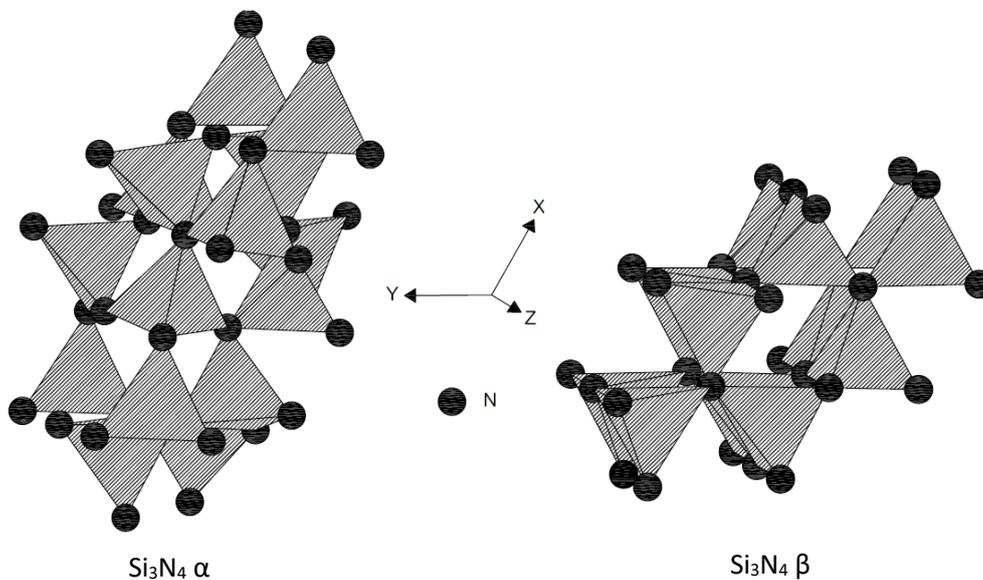


Figura 1. Estructuras cristalinas del nitruro de silicio α y del nitruro de silicio β .

El nitruro de silicio en su forma α es típicamente preferido como material de partida para el sinterizado de piezas cerámicas. Esto se debe a que dicha forma cristalina se disuelve más fácilmente en la fase líquida formada por los aditivos empleados para promover la densificación, fase de la cual precipita la forma cristalina β , menos soluble y más densa [13]. Los principales métodos de producción de nitruro de silicio a nivel comercial son la nitruración directa, donde el silicio en polvo reacciona con nitrógeno a temperaturas entre

1200°C y 1400°C [20], la descomposición de diimida de silicio que requiere temperaturas entre 1400°C y 1500°C, y la reducción carbotérmica y nitruración de sílice [21].

El oxinitruro de silicio también presenta cierto grado de covalencia, y es un material refractario con elevada resistencia al ataque químico, a la oxidación y al choque térmico. Este compuesto ha recibido menos atención que el nitruro de silicio, y actualmente no se produce a nivel industrial. Su estructura cristalina ortorrómbica ($Cmc2_1$) está constituida por tetraedros SiN_3O que comparten la totalidad de los vértices y se conectan a través de átomos de oxígeno a lo largo del eje X, y a través de átomos de nitrógeno en las direcciones perpendiculares [14]. La estructura cristalina del oxinitruro de silicio se muestra en la Figura 2.

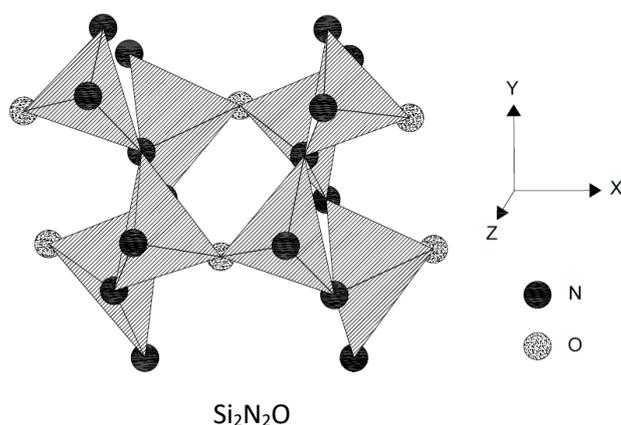


Figura 2. Estructura cristalina del oxinitruro de silicio.

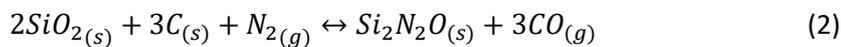
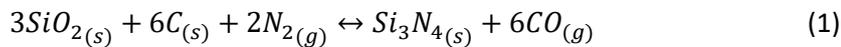
Los whiskers, estructuras fibrosas tipo monocristalinas con diámetros en el rango de los micrómetros y elevada relación largo a espesor, presentan escasas imperfecciones debido a su pequeño tamaño y a la ausencia de bordes de grano. Como resultado, los whiskers pueden exhibir resistencias cercanas a los valores teóricos, por lo que suelen utilizarse como refuerzo aumentando la resistencia mecánica de matrices metálicas y promoviendo tanto la resistencia mecánica como la tenacidad en matrices cerámicas [20].

Existen diferentes trabajos que se focalizan en la obtención de carburo de silicio a partir de cáscara de arroz, cáscara de arroz pirolizada o ceniza de cáscara de arroz preparada en condiciones de laboratorio [20]. Los trabajos que se focalizan en la obtención de nitruro de silicio y oxinitruro de silicio son menos frecuentes, y en la mayoría de los casos se han utilizado diversos pretratamientos de la cáscara de arroz, los que imponen costos adicionales a la hora de llevar el proceso a escala industrial. Los pretratamientos empleados en trabajos previos incluyen molienda [22], pirólisis [23], digestión en soluciones ácidas [24], y otros similares [15, 17, 20, 23, 25-35].

Los trabajos donde se ha utilizado ceniza de cáscara de arroz proveniente de un proceso industrial son aún menos frecuentes [36-38]. Las condiciones utilizadas en la combustión a nivel industrial determinan parámetros importantes de la ceniza obtenida, dentro de los que se encuentran la relación carbono a sílice, la superficie específica, y el grado de cristalinidad de la sílice [13, 39, 40]. Como consecuencia, se espera cierta

variabilidad en las características de la ceniza obtenida en diferentes plantas de combustión. Por ende, para evaluar posibles usos de la ceniza de cáscara de arroz generada a nivel nacional resulta de interés el análisis de procesos que utilicen la ceniza obtenida en plantas locales.

La reducción carbotérmica requiere la presencia de una fuente de carbono y de un óxido metálico, sílice en este caso, y usualmente se parte del óxido metálico y carbono en polvo físicamente mezclados. Este proceso también necesita de altas temperaturas que promuevan el avance de algunas de las reacciones clave debido a su naturaleza endotérmica [13, 21], y al mismo tiempo, fomenten la formación de intermediarios gaseosos relevantes. Las ecuaciones 1 y 2 describen las reacciones globales de reducción carbotérmica y nitruración para producir nitruro de silicio y oxinitruro de silicio respectivamente. Puede observarse que la relación molar estequiométrica carbono a sílice es de 2 para el nitruro de silicio y de 1,5 para el oxinitruro de silicio.



Se estimó como primera aproximación una relación carbono a sílice de 0,6 en la ceniza de cáscara de arroz local. Dicho valor, aunque significativamente inferior a su equivalente en la cáscara, admite suponer como factible una reducción carbotérmica parcial de la ceniza industrial. No obstante, si se lograra balancear la relación carbono a sílice en la ceniza de cáscara de arroz, podría obtenerse un material más propicio para la producción de whiskers de nitruro u oxinitruro de silicio. En este sentido, la remoción de sílice de la ceniza de cáscara de arroz permitiría el ajuste de la relación carbono a sílice deseado, mientras que la recuperación de dicha fracción sílice implicaría también la obtención de un subproducto con valor comercial, lo que representa una ventaja tanto económica como medioambiental. Yu y otros [38] desarrollaron un proceso de remoción de sílice de ceniza de cáscara de arroz que les permitió obtener un material más favorable para la reducción carbotérmica y nitruración. Este método implicó además de una primera instancia de molienda de la ceniza, sucesivas etapas de purificación seguido de un proceso de destilación con duración en el orden de 24 h, quedando la sílice removida en forma de espiro siloxano. Otra alternativa para obtener una ceniza con relación carbono a sílice más adecuada para la reducción carbotérmica y nitruración puede encontrarse en la remoción parcial de sílice y recuperación en forma de sílice precipitada.

La sílice precipitada, que se utiliza como aditivo en la industria del caucho, como agente de carga en la industria alimentaria, y en aplicaciones de adhesivos, recubrimientos y sellos, entre otros, se obtiene a nivel comercial mediante precipitación ácida de soluciones alcalinas de silicato de sodio. Estas soluciones son usualmente producidas a partir de arena de cuarzo y carbonato de sodio en un proceso que requiere de elevadas temperaturas. No obstante, existen numerosos trabajos que describen la obtención de sílice precipitada de elevada pureza a partir de cenizas de cáscara de arroz, utilizando un proceso de solubilización alcalina y posterior filtrado y precipitación en condiciones ácidas [41-47]. Teniendo en cuenta que la

estequiometría de disolución de la sílice en condiciones alcalinas resulta compleja debido a la formación de una mezcla de polisilicatos solubles en equilibrio [48-50], para determinar las condiciones necesarias para solubilizar la cantidad de sílice buscada puede requerirse un ajuste mediante ensayos experimentales. El proceso de obtención de sílice precipitada puede ser optimizado con el fin de regular la superficie específica, el tamaño de partícula y otras propiedades de interés comercial [51], generando un producto apto para ser utilizado como sustituto de sílice comercial en diversas aplicaciones, por ejemplo, como material de relleno en bandas de rodamiento de neumáticos [52]. A nivel industrial, el emprendimiento Oryzasil, que opera desde 2018 en la ciudad de Itaqui, Rio Grande do Sul, produce sílice precipitada de diversos grados técnicos y usos a partir de ceniza de cáscara de arroz utilizando el método de disolución alcalina y precipitación ácida previamente mencionado [53].

Objetivos

Los objetivos del presente trabajo son los siguientes:

Objetivos generales

- Analizar la factibilidad de varios diseños experimentales para producir, mediante reducción carbotérmica y nitruración, whiskers de nitruro u oxinitruro de silicio utilizando como precursores cáscara de arroz nacional y ceniza de cáscara de arroz proveniente de un emprendimiento nacional de cogeneración, en un proceso donde la fuente de carbono necesaria para reaccionar con la sílice presente en los materiales de partida sea provista por la materia orgánica presente en los mismos, sin agregado de otros reactivos carbonáceos.

Objetivos particulares

- Ensayar el uso de cáscara de arroz y ceniza de cáscara de arroz tal cual son obtenidas, con el fin de desarrollar un proceso sencillo y fácilmente adaptable a las necesidades industriales.
- Ensayar un pretratamiento sencillo de digestión alcalina de la ceniza de cáscara de arroz, seguido de filtrado y precipitación ácida de la sílice solubilizada, con el fin de obtener un material de partida para la reducción carbotérmica y nitruración con relación carbono a sílice cercana al valor estequiométrico para producir nitruro de silicio, y a la vez, sílice precipitada como subproducto de interés.

En el capítulo 2 se presentan los fundamentos teóricos que permiten comprender la obtención de whiskers de nitruro y oxinitruro de silicio mediante reducción carbotérmica y nitruración. En el capítulo 3 se describe el procedimiento experimental empleado en la reducción carbotérmica y nitruración, el proceso conjunto de obtención de ceniza de cáscara de arroz con relación carbono a sílice ajustada y sílice precipitada, y las

caracterizaciones realizadas sobre la cáscara de arroz, la ceniza de cáscara de arroz original, la ceniza de cáscara de arroz con relación carbono a sílice ajustada, la sílice precipitada, y los productos de reducción carbotérmica y nitruración. En el capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos y su discusión en cuanto a la caracterización de los materiales de partida de la reducción carbotérmica y nitruración y la sílice precipitada, el efecto de diferentes variables sobre el proceso de reducción carbotérmica y nitruración para los diferentes materiales de partida, se analiza también la reproducibilidad de los ensayos y la homogeneidad de los resultados obtenidos dentro de una misma corrida experimental, y, finalmente, se discuten los mecanismos capaces de explicar los resultados obtenidos. Posteriormente, en el capítulo 5 se señalan las conclusiones obtenidas y seguidamente se presentan posibles líneas de trabajo a llevar a cabo en el futuro.

Capítulo 2 Fundamentos teóricos

En este capítulo se presentan los conceptos necesarios para comprender la obtención de nitruro de silicio y oxinitruro de silicio mediante reducción carbotérmica y nitruración, seguido de una descripción de los mecanismos que han sido utilizados en la literatura para explicar la formación de whiskers a través de dicho proceso, es decir, el mecanismo vapor-sólido o reacción en fase gaseosa, y el mecanismo vapor-líquido-sólido.

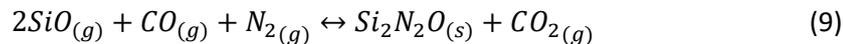
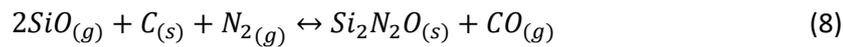
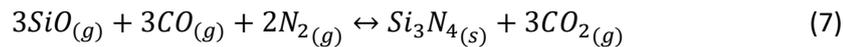
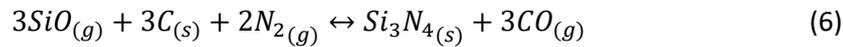
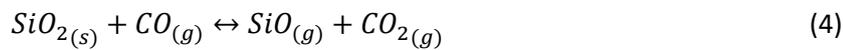
2.1 Mecanismos de obtención de nitruro de silicio y oxinitruro de silicio mediante reducción carbotérmica y nitruración

Si bien el mecanismo de formación de nitruro de silicio mediante reducción carbotérmica y nitruración no ha sido determinado completamente, la producción de dicho compuesto ha sido analizada con mayor profundidad que la obtención de oxinitruro de silicio. No obstante, puede pensarse en reacciones similares o análogas en los mecanismos de formación de ambos compuestos.

En la síntesis de nitruros mediante reducción carbotérmica y nitruración las reacciones entre fluidos intermediarios son consideradas de extrema importancia. Si bien las reacciones en estado sólido serían factibles, su alcance se limita únicamente a los sitios de contacto directo, y existen evidencias empíricas que demuestran que estas reacciones no serían dominantes [13]. En este sentido, es generalmente aceptado que las reacciones de obtención de nitruros por reducción carbotérmica y nitruración ocurren a través del intermediario $\text{SiO}_{(g)}$, quien es la especie gaseosa dominante cuando se somete la sílice a condiciones reductoras a elevadas temperaturas [13].

Las ecuaciones 3 a 9 presentan reacciones que pueden utilizarse para describir la obtención de nitruro y oxinitruro de silicio mediante reducción carbotérmica y nitruración. Si bien la reacción en fase sólida de reducción de la sílice por parte del carbono para dar $\text{SiO}_{(g)}$ y $\text{CO}_{(g)}$ (ec. 3) es necesaria en una primera instancia, se cree que es el $\text{CO}_{(g)}$ el responsable de proporcionar la ruta principal de reducción de la sílice una vez que el

proceso ha comenzado, produciendo de este modo el intermediario $\text{SiO}_{(g)}$ junto con $\text{CO}_{2(g)}$ (ec. 4) [13, 31]. Por otra parte, a temperaturas superiores a 1027°C y en presencia de carbono el $\text{CO}_{2(g)}$ es inmediatamente reducido a $\text{CO}_{(g)}$ (ec. 5) [13, 54], con lo que el agente reductor es regenerado. En la etapa de obtención de nitruro de silicio, además del intermediario $\text{SiO}_{(g)}$ y $\text{N}_{2(g)}$ pueden intervenir tanto el carbono en estado sólido como el $\text{CO}_{(g)}$ (ecs. 6 y 7) [13, 17, 23, 27, 31, 54, 55]. Si no existe un exceso de carbono en la etapa de nitruración puede obtenerse oxinitruro de silicio en vez de nitruro de silicio [18, 31], posiblemente de acuerdo con las reacciones 8 [19] y 9. A lo largo del proceso, el flujo de $\text{N}_{2(g)}$ debe ser tal que permita la remoción del subproducto $\text{CO}_{(g)}$, favoreciendo de este modo el avance de la reacción global (ver ecs. 1 y 2), pero sin arrastrar en forma desmedida al intermediario gaseoso $\text{SiO}_{(g)}$.



2.1.1 Mecanismos de obtención de whiskers de nitruro de silicio y oxinitruro de silicio mediante reducción carbotérmica y nitruración

Existen dos mecanismos de crecimiento de whiskers que podrían aplicarse a la reducción carbotérmica y nitruración, los cuales se describen a continuación.

2.1.1.1 Reacción en fase gaseosa o mecanismo vapor-sólido (VS)

Este mecanismo implica la formación de un producto sólido a partir de reactivos o intermediarios gaseosos, y es el mecanismo habitualmente utilizado para explicar la reducción carbotérmica y nitruración en ausencia de catalizador. En este mecanismo la formación del producto se da a través de la reacción entre $\text{N}_{2(g)}$ y los intermediarios gaseosos $\text{CO}_{(g)}$ y $\text{SiO}_{(g)}$, o mediante la reacción entre $\text{N}_{2(g)}$, $\text{C}_{(s)}$ y el intermediario gaseoso $\text{SiO}_{(g)}$ [23, 54]. En la Figura 3 se esquematiza el mecanismo VS aplicado a la reducción carbotérmica y nitruración para producir nitruro de silicio.

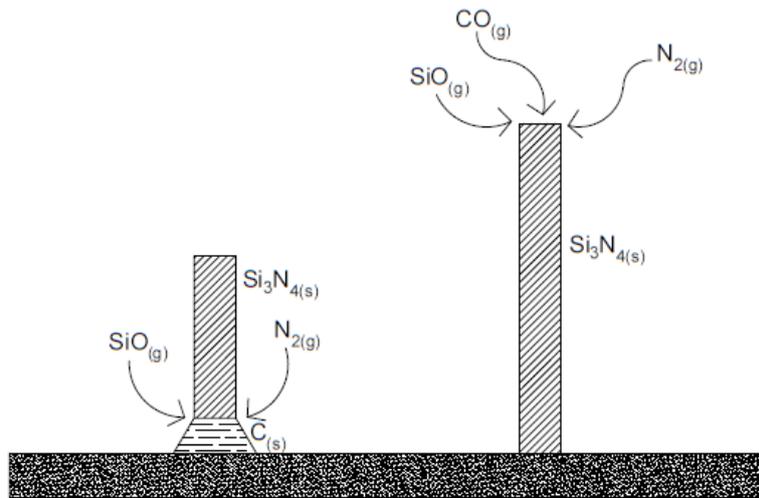


Figura 3. Mecanismo vapor-sólido aplicado a la obtención de whiskers de nitruro de silicio mediante reducción carbotérmica y nitruración.

2.1.1.2 Mecanismo vapor-líquido-sólido (VLS)

Se ha reportado la capacidad de varios compuestos metálicos para actuar como catalizadores de la reducción carbotérmica y nitruración mediante el mecanismo vapor-líquido-sólido [16, 25, 29, 54, 56-58]. Este mecanismo postula la formación de un eutéctico de bajo punto de fusión, el cual funde durante el tratamiento térmico, disolviendo los intermediarios o reactivos gaseosos. Estos reaccionan en solución formando el producto, que es menos soluble y por lo tanto precipita, dando lugar a la formación del whisker por cristalización [20]. El mecanismo VLS requiere entonces de las siguientes etapas: transporte en fase gaseosa hasta la fase líquida, disolución en la fase líquida, difusión de los compuestos dentro de la fase líquida y precipitación del producto en la interfase líquido-sólido. Un claro indicio de este mecanismo es la presencia de esferas en los extremos de los whiskers, las cuales se deben a la formación de gotas durante el tratamiento térmico y posterior solidificación durante el enfriamiento. En el caso de la reducción carbotérmica y nitruración de sílice los intermediarios gaseosos $\text{CO}(\text{g})$ y $\text{SiO}(\text{g})$ junto con $\text{N}_2(\text{g})$, serían disueltos en una fase líquida, de la cual precipitaría el producto de reacción. Si bien en el presente trabajo no se agregaron catalizadores adrede, la presencia de ciertas impurezas metálicas en los materiales de partida, como es el caso de las impurezas naturalmente existentes en la cáscara y en la ceniza de cáscara de arroz, podrían dar lugar a este mecanismo. En la Figura 4 se muestra una representación esquemática del mecanismo vapor-líquido-sólido aplicado a la reducción carbotérmica y nitruración para producir nitruro de silicio.

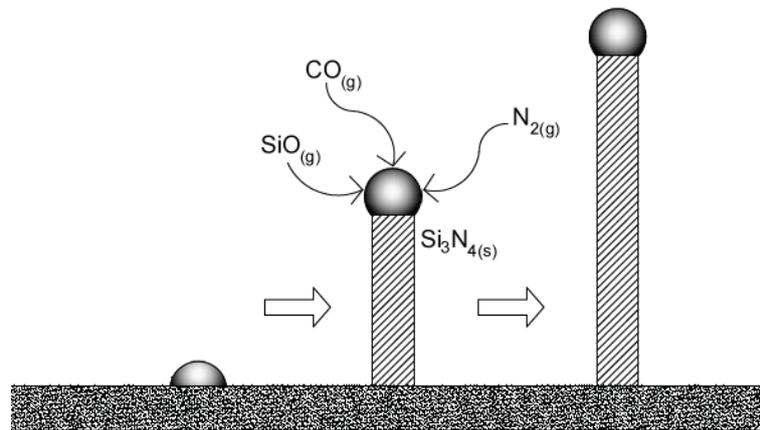


Figura 4. Mecanismo vapor-líquido-sólido aplicado a la obtención de whiskers de nitruro de silicio mediante reducción carbotérmica y nitruración.

Capítulo 3 Procedimiento experimental

La metodología empleada en este trabajo consistió en someter la cáscara de arroz, la ceniza de cáscara de arroz original y la ceniza de cáscara de arroz con relación carbono a sílice ajustada a un proceso de reducción carbotérmica y nitruración bajo diferentes condiciones, con el fin de evaluar la factibilidad de varios diseños experimentales para producir whiskers de nitruro de silicio y oxinitruro de silicio. La relación carbono a sílice en la ceniza de cáscara de arroz tratada fue ajustada utilizando un proceso de digestión alcalina que permitió obtener también sílice precipitada. Una variedad de técnicas fue empleada para caracterizar tanto los materiales de partida como los productos de la reducción carbotérmica y nitruración, así como la sílice precipitada obtenida.

3.1 Reducción carbotérmica y nitruración

Para el proceso de reducción carbotérmica y nitruración, una cantidad conocida del material de partida pertinente fue introducida en crisoles con tapa y sometida a tratamiento térmico en un horno tubular de alúmina MTI Corporation GSL-1500X. Una vez introducida cada muestra, el horno fue evacuado hasta 1 Pa y se hizo fluir N_2 (min. 99,9% N_2) a razón de 0,2 L/min durante la totalidad del proceso. La Figura 5 esquematiza la configuración utilizada en el tratamiento térmico, donde puede observarse la ubicación del crisol en el horno tubular.

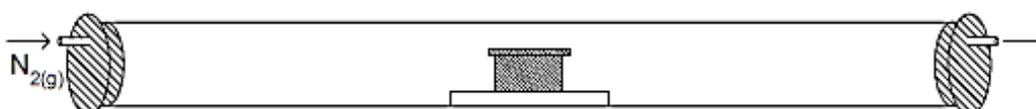


Figura 5. Esquema de la configuración utilizada durante el tratamiento térmico.

El tratamiento térmico consistió en calentamiento a 6°C/min hasta la temperatura de meseta, mantenimiento a dicha temperatura durante 180 min, y enfriamiento a 5°C/min hasta 200°C seguido de enfriamiento libre. Las temperaturas de meseta ensayadas fueron 1200°C, 1250°C, 1320°C y 1400°C. El efecto de la temperatura de meseta sobre los diferentes materiales de partida se evaluó utilizando crisoles de 1,4 cm³ de grafito (ELLOR[®], densidad=1,9 g/cm³) con tapas del mismo material, implementándose un llenado al ras. Para cada material de partida se realizaron varias repeticiones para la temperatura de meseta de 1400°C bajo dichas condiciones. Para la temperatura de meseta de 1400°C se analizaron además otras configuraciones que implicaron el uso de crisoles de 16,3 cm³ e incluyeron el empleo de alúmina (99,8% óxido de aluminio) como material de los crisoles y/o tapas para la cáscara de arroz y la ceniza de cáscara de arroz original, así como un llenado intermedio de crisoles de grafito para la ceniza de cáscara de arroz original. La Tabla 1 describe para cada ensayo el nombre identificativo, la materia prima, la temperatura de meseta del tratamiento térmico, el material del crisol y la tapa, y la relación superficie de grafito a materia prima empleados. En el Apéndice 1 se presenta la masa de materia prima junto con los valores numéricos del tamaño del crisol y la relación superficie de grafito a materia prima empleados en cada ensayo.

Tabla 1. Variables de la reducción carbotérmica y nitruración.

Ensayo	Materia prima	Temperatura de meseta	Crisol y tapa	Relación superficie de grafito a materia prima
CASC1	Cásc.	1200°C	Graf.	Est.
CASC2	Cásc.	1250°C	Graf.	Est.
CASC3	Cásc.	1320°C	Graf.	Est.
CASC4*	Cásc.	1400°C	Graf.	Est.
CASC5	Cásc.	1400°C	Alúm.	-
CASC6	Cásc.	1400°C	Alúm./Graf.	Peq.
CEN1	Cen.	1200°C	Graf.	Est.
CEN2	Cen.	1250°C	Graf.	Est.
CEN3	Cen.	1320°C	Graf.	Est.
CEN4*	Cen.	1400°C	Graf.	Est.
CEN5	Cen.	1400°C	Alúm.	-
CEN6	Cen.	1400°C	Graf.	Peq.
CEN7	Cen.	1400°C	Graf.	Elev.
CENT1	Cen. trat.	1200°C	Graf.	Est.
CENT2	Cen. trat.	1250°C	Graf.	Est.
CENT3	Cen. trat.	1320°C	Graf.	Est.
CENT4**	Cen. trat.	1400°C	Graf.	Est.

Notas: Cásc.: cáscara de arroz; Cen.: ceniza de cáscara de arroz original; Cen. trat.: ceniza de cáscara de arroz tratada; Graf.: grafito; Alúm.: alúmina; Alúm./Graf.: crisol de alúmina y tapa de grafito; Est.: estándar; Peq.: pequeña; Elev.: elevada; *: 3 repeticiones; **: 4 repeticiones.

3.2 Obtención de ceniza de cáscara de arroz tratada y sílice precipitada

La ceniza de cáscara de arroz fue digerida con una solución de hidróxido de sodio a aproximadamente 100°C durante 1 h en un recipiente con tapa provisto de agitación mecánica. El material del recipiente y la tapa fue teflón. Previo al calentamiento se agregó a la ceniza de partida la mínima cantidad de agua destilada necesaria para ponerla en suspensión, junto con hidróxido de sodio puro para análisis Merck. La cantidad de los diferentes materiales empleados en la digestión alcalina de la ceniza de cáscara de arroz se muestra en la Tabla 2. Los ensayos experimentales que permitieron determinar las cantidades necesarias para ajustar la relación carbono a sílice en la ceniza de cáscara de arroz al valor deseado se describen en el Apéndice 2.

Tabla 2. Cantidad de ceniza de cáscara de arroz, agua destilada e hidróxido de sodio empleados en la digestión alcalina.

	Ceniza	Agua destilada	NaOH
Masa (g)	10,00	17,0	4,15

El material sólido resultante de la digestión alcalina, de aquí en más ceniza de cáscara de arroz tratada, fue filtrado para separarlo de la solución generada utilizando papel de filtro MN 640 medio. Durante el filtrado se lavó la ceniza de cáscara de arroz tratada con aproximadamente 80 mL de agua destilada caliente –mínima cantidad necesaria para transferir la ceniza tratada al medio filtrante–. El filtrado fue recogido con el fin de recuperar la fracción silíceo disuelta en la digestión. A efectos de prevenir contaminación de dicha fracción, la recolección del filtrado se detuvo cuando se observó que una fina porción de ceniza de cáscara de arroz tratada comenzaba a atravesar el filtro. El filtrado fue acidificado hasta un valor de pH de entre 5 y 6 mediante agregado de ácido clorhídrico 1 N por goteo, seguido de evaporación a 105°C hasta sequedad. La sílice precipitada así obtenida fue lavada con agua destilada caliente hasta ausencia de cloruros. Ambas fracciones, es decir, ceniza de cáscara de arroz tratada y sílice precipitada, fueron secadas hasta peso constante a 105°C. El diagrama de flujo del proceso de obtención de ceniza de cáscara de arroz tratada y sílice precipitada se presenta en la Figura 6.

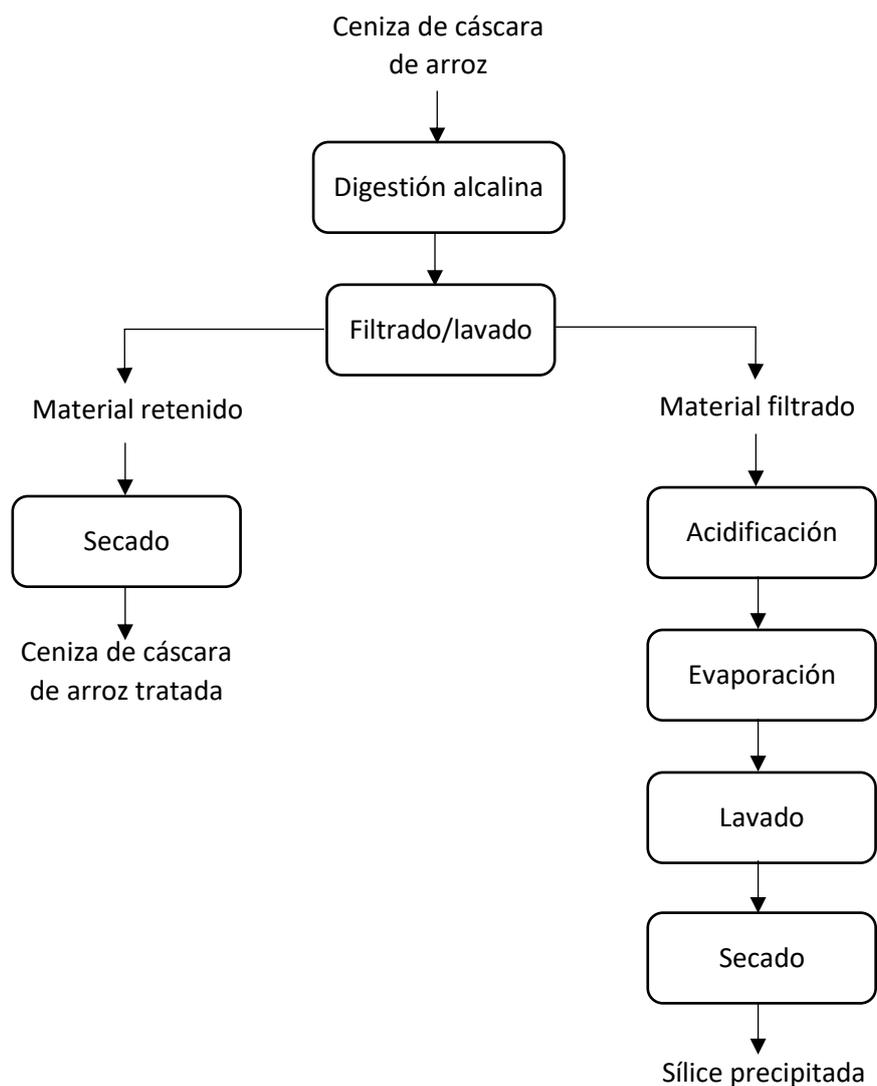


Figura 6. Diagrama de flujo del proceso de obtención de ceniza de cáscara de arroz tratada y sílice precipitada.

3.3 Caracterización de materiales

3.3.1 Caracterización de los materiales de partida de la reducción carbotérmica y nitruración

La cáscara de arroz, la ceniza de cáscara de arroz original y la ceniza de cáscara de arroz tratada fueron secadas hasta peso constante a 105°C y se determinaron sus pérdidas por ignición (PPI). Se analizó el residuo de ignición por vía húmeda para determinar los contenidos de sílice y óxido de sodio, y mediante fluorescencia de rayos X (XRF) para determinar los contenidos de otros elementos.

Los tres materiales de partida de la reducción carbotérmica y nitruración fueron sometidos a microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X (XRD) estándar θ - 2θ y espectroscopía de reflectancia total atenuada de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR). La cáscara de arroz y la ceniza de cáscara de arroz original fueron también analizadas mediante espectroscopía infrarroja de transmisión por transformada de Fourier con el fin de examinar sus espectros hasta 400 cm^{-1} . Se determinó además la distribución de tamaños de partícula y la densidad aparente para los tres precursores de la reducción carbotérmica y nitruración.

3.3.2 Caracterización de los productos de la reducción carbotérmica y nitruración

Una vez finalizado el tratamiento térmico, el contenido del crisol y el material depositado en la superficie de la tapa fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X estándar θ - 2θ y espectroscopía de reflectancia total atenuada de infrarrojos por transformada de Fourier. En el caso de la ceniza de cáscara de arroz tratada, se analizó también el contenido de los crisoles luego del tratamiento térmico para las temperaturas de meseta de 1320°C y 1400°C mediante difracción de rayos X θ - θ , y a través del uso de un estándar interno y del método de Rietveld, se estimó la fracción de la muestra no cristalina y el contenido de cada fase cristalina.

3.3.3 Caracterización de la sílice precipitada

La sílice precipitada fue secada hasta peso constante a 105°C y se determinaron sus pérdidas por ignición. Se analizó el residuo de ignición por vía húmeda para determinar el contenido de sílice y óxido de sodio, y mediante fluorescencia de rayos X para determinar los contenidos de otros elementos. La sílice precipitada se analizó también mediante difracción de rayos X estándar θ - 2θ y espectroscopía total atenuada de infrarrojos por transformada de Fourier.

3.3.4 Descripción de las técnicas de caracterización utilizadas

3.3.4.1 Fluorescencia de rayos X (XRF)

La fluorescencia de rayos X es una técnica analítica no destructiva de emisión atómica que se utiliza para determinar la composición elemental de una muestra. En esta técnica la muestra es excitada por una fuente de rayos X, generando radiación X fluorescente o secundaria. Esta radiación cuenta con longitudes de onda características para cada elemento, y su intensidad se relaciona con la concentración del elemento en la muestra. En este trabajo se utilizó un espectrofotómetro de fluorescencia de rayos X Thermo Scientific™ Niton XL2 en modo calibración de minerales. Este equipo es capaz de detectar elementos más pesados que el sodio.

3.3.4.2 Análisis por vía húmeda

En la determinación de sílice la muestra fue digerida con ácido fluorhídrico, calculándose la cantidad de sílice presente por diferencia de peso. Para determinar otros elementos, la muestra fue primero digerida con ácidos fluorhídrico y clorhídrico, a lo que siguió el análisis por espectrofotometría de absorción atómica.

3.3.4.2.1 Espectrofotometría de absorción atómica

La espectrofotometría de absorción atómica es una técnica cuantitativa que mide la disminución de la intensidad de una determinada señal por absorción de los átomos presentes en una muestra. A través de la selección de las longitudes de onda de irradiación se determinan elementos específicos. En este trabajo las muestras fueron atomizadas al ser sometidas a una llama. El equipo utilizado fue un espectrómetro de absorción atómica PerkinElmer AAnalyst 200.

3.3.4.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la microscopía electrónica de barrido se hace incidir un haz de electrones sobre la muestra, estos electrones interactúan con la superficie, y se analizan los electrones generados para crear una imagen. En este trabajo se empleó un microscopio JEOL JSM-5900LV bajo la modalidad de electrones secundarios. Antes de introducir las muestras en el microscopio, éstas fueron metalizadas con oro en un equipo de sputtering para mejorar su conductividad.

3.3.4.4 Distribución de tamaño de partícula

La distribución granulométrica se realizó mediante tamizado sobre mallas normalizadas. La determinación se llevó a cabo en seco para la cáscara de arroz, y en húmedo para la ceniza de cáscara de arroz original y la ceniza de cáscara de arroz tratada.

3.3.4.5 Densidad aparente

La densidad aparente se determinó pesando la cantidad necesaria de material para rellenar un volumen conocido empleando una probeta de 100 mL.

3.3.4.6 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica no destructiva que permite identificar estructuras cristalinas. Al irradiar una muestra con Rayos X de una determinada longitud de onda, éstos se difractan con ángulos que dependen de las distancias interatómicas. Si los rayos difractados sufren interferencias constructivas se cumple la Ley de Bragg, que se expresa en la siguiente ecuación:

$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$, donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina, y θ es el ángulo entre los rayos X incidentes y los planos de dispersión.

Las difracciones de rayos X estándar $\theta-2\theta$ fueron obtenidas mediante un difractómetro Philips PW180 utilizando 30 kV y 40 mA, y radiación Cu K α con $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, mientras que las difracciones de rayos X $\theta-\theta$ para la aplicación del método de Rietveld se realizaron con un difractómetro Rigaku Ultima IV bajo 40 kV y 30 mA, utilizando radiación Cu K α con $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$.

3.3.4.6.1 Método de Rietveld

En una muestra policristalina la orientación aleatoria de los microcristales puede generar solapamiento de los picos de difracción independientes, y, por ende, pérdida de información. El método de Rietveld consiste en ajustar los parámetros de red al difractograma en un proceso iterativo por mínimos cuadrados, lo que permite extraer la máxima cantidad de información contenida en el diagrama de polvo. En el presente trabajo el análisis de difracción de rayos X mediante el refinamiento de Rietveld fue realizado por el Centro de Análisis por Difracción de Rayos X - Centro NanoMat ubicado en la Facultad de Química - Universidad de la República.

3.3.4.7 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La mayoría de los compuestos absorben radiación electromagnética en el espectro infrarrojo en forma de vibración molecular. La absorción de dicha radiación es entonces característica de la naturaleza de los enlaces químicos presentes en una muestra. Como resultado, el espectro infrarrojo, que típicamente abarca desde 4000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} , se puede utilizar para identificar muestras tanto orgánicas como inorgánicas.

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier se basa en la interferencia de la radiación entre dos haces para formar un interferograma, es decir, una señal producida como función del cambio en el camino entre dos haces. Los dominios de distancia y frecuencia son interconvertibles mediante el método de Transformada de Fourier. En un espectrómetro FTIR la radiación que emerge de la fuente en una amplia gama de longitudes de onda infrarrojas atraviesa primero un interferómetro y luego se dirige a la muestra antes de alcanzar el detector. El interferograma obtenido, donde se representa la intensidad en función de la posición de un espejo móvil del interferómetro, es convertido por Transformada de Fourier para obtener un espectro

infrarrojo. En este trabajo se utilizó un espectrómetro Shimadzu IRAffinity-1S, dotado de un interferómetro de Michelson.

3.3.4.7.1 Espectroscopía infrarroja de transmisión

La espectroscopía infrarroja de transmisión se basa en la absorción de radiación infrarroja a longitudes de onda específicas a medida que dicha radiación atraviesa una muestra. Las muestras sólidas no compactas, una vez cuentan con un tamaño de partícula lo suficientemente pequeño, deben ser mezcladas con un haluro alcalino transparente a la radiación infrarroja a modo de dilución, y compactadas en pastillas previo al análisis. En este trabajo se utilizó un molino de cuchillas para reducir el tamaño de la cáscara de arroz, mientras que la ceniza fue molida en un mortero. Los materiales resultantes, luego de ser secados a 105°C hasta peso constante, fueron mezclados con bromuro de potasio desecado en relación 1 mg de material a 100 mg de bromuro de potasio. Estas mezclas fueron sinterizadas a presión en forma de discos transparentes y luego introducidas en el espectrofotómetro. El método aquí descripto habilitó la obtención de espectros entre 4000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} .

3.3.4.7.2 Espectroscopía infrarroja de reflectancia total atenuada (ATR)

La espectroscopía por reflectancia total atenuada utiliza el fenómeno de reflexión interna total. La radiación sufre una reflexión interna total cuando el ángulo de incidencia entre la muestra y el cristal de la celda es mayor al ángulo crítico, siendo este último función de los índices de refracción de las dos superficies. El rayo incidente penetra una fracción de longitud de onda más allá de la superficie reflectora y cuando un material que absorbe selectivamente la radiación se encuentra en contacto cercano con esta superficie, el rayo pierde energía a la longitud de onda a la que el material absorbe. El espectrómetro grafica la radiación atenuada resultante en función de la longitud de onda. Este método es sencillo y no destructivo, y no requiere de una etapa significativa de preparación de la muestra. El material del cristal utilizado en los análisis descriptos en este trabajo fue germanio, el cual cuenta con un rango útil de entre 5000 y 550 cm^{-1} .

Capítulo 4 Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos y su discusión. La primera sección se centra en el empleo de cáscara de arroz y ceniza de cáscara de arroz original como materiales de partida, analizando los resultados de las caracterizaciones realizadas, junto con la evaluación del efecto de la temperatura de meseta y de diferentes configuraciones de crisol y tapa sobre el proceso de reducción carbotérmica y nitruración. La segunda parte de este capítulo trata el proceso conjunto de ajuste de la relación carbono a sílice en la ceniza de cáscara de arroz y de obtención de sílice precipitada, incluyendo la caracterización de los productos resultantes de dicho proceso. A continuación, se evalúa el efecto de la temperatura de meseta sobre la reducción carbotérmica y nitruración de la ceniza de cáscara de arroz con relación carbono a sílice ajustada. Posteriormente se examina la reproducibilidad de los ensayos experimentales, junto con la homogeneidad de los resultados obtenidos dentro de una misma corrida. Finalmente, se discuten los mecanismos capaces de explicar los resultados obtenidos. En el Apéndice 3 se muestran los difractogramas XRD construidos a partir de JCPDS que permitieron identificar las fases cristalinas observadas. En el Apéndice 4 se tabula la asignación de las bandas de vibración infrarroja observadas. En el Apéndice 5 se sintetizan en forma de tabla los resultados obtenidos a lo largo de la totalidad de los ensayos experimentales.

4.1 Caracterización de la cáscara de arroz y la ceniza de cáscara de arroz original

La Figura 7 muestra micrografías SEM de la cáscara de arroz y la ceniza de cáscara de arroz original, donde puede observarse que la ceniza, aunque con mayor grado de fragmentación, retiene una estructura similar a la de la cáscara hasta cierto punto. Pueden observarse también porciones que no han sido completamente quemadas en la ceniza de cáscara de arroz. El análisis granulométrico, que se muestra en la Figura 8, confirma la mayor fragmentación observada en la ceniza en comparación con la cáscara. La determinación de la densidad aparente arrojó valores de $0,14 \text{ g/cm}^3$ para la cáscara de arroz y $0,27 \text{ g/cm}^3$ para la ceniza de cáscara de arroz.



Figura 7. Imágenes SEM de la cáscara de arroz y la ceniza de cáscara de arroz original.

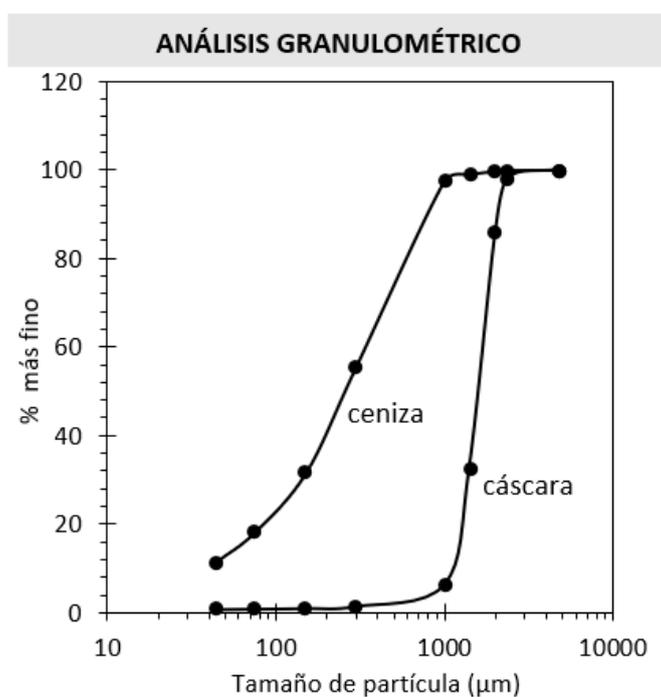


Figura 8. Distribuciones granulométricas de la cáscara de arroz y la ceniza de cáscara de arroz original.

La Figura 9 muestra difractogramas XRD y espectros FTIR de la cáscara de arroz y la ceniza de cáscara de arroz original. En ambos difractogramas puede observarse un pico de difracción a $2\theta = 22^\circ$, indicando la

presencia de cristobalita relativamente amorfa [59]. Sin embargo, la mayor agudez de dicho pico en el caso de la ceniza sugiere un mayor grado de cristalinidad de la sílice presente en la misma. Además, para la ceniza se observa un pico incipiente a $2\theta = 36,5^\circ$ correspondiente a cristobalita [59], que no se detecta en la cáscara de arroz.

En el espectro FTIR de la cáscara de arroz (ver Figura 9) se observan bandas consistentes con la presencia de materia orgánica –celulosa, hemicelulosa y lignina– y también sílice. La banda amplia situada a $3700-3000\text{ cm}^{-1}$ sugiere la presencia de grupos hidroxilo, mientras que la banda a $3000-2800\text{ cm}^{-1}$ es consistente con grupos funcionales metileno, y otras bandas con frecuencias vibracionales inferiores pueden asociarse a grupos carboxilo, metileno y enlaces dobles aromáticos [60]. Por otro lado, las bandas infrarrojas centradas en 1100 cm^{-1} , 790 cm^{-1} , 617 cm^{-1} y 470 cm^{-1} pueden atribuirse a la presencia de sílice [61]. Al comparar el espectro FTIR de la ceniza de cáscara de arroz con el de la cáscara de arroz puede notarse una mayor predominancia de los componentes inorgánicos en el caso de la ceniza.

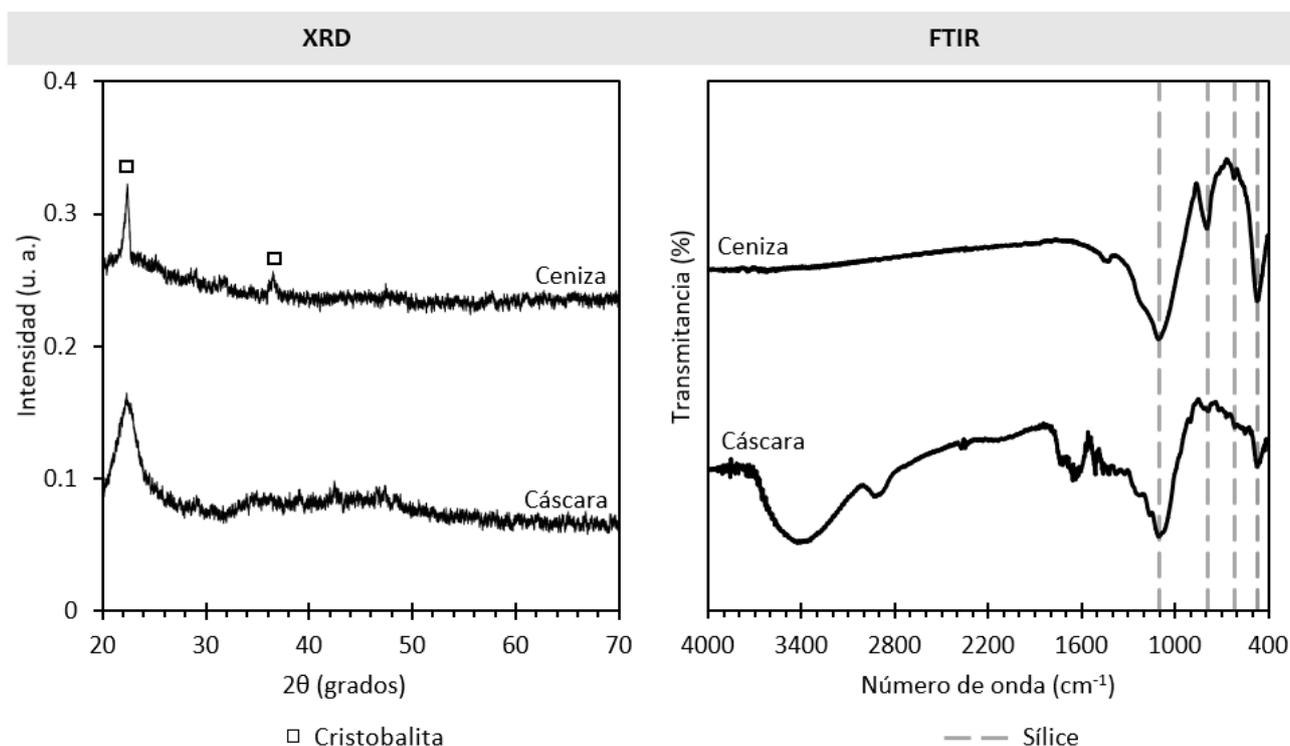


Figura 9. Difractogramas XRD y espectros FTIR de la cáscara de arroz y la ceniza de cáscara de arroz original.

La Tabla 3 muestra el análisis elemental para la cáscara de arroz y la ceniza de cáscara de arroz original, donde las impurezas metálicas se expresan como óxidos. Para ambas materias primas el contenido de materia orgánica fue estimado a partir de las pérdidas por ignición.

Tabla 3. Composición elemental (% en peso) de la cáscara de arroz y la ceniza de cáscara de arroz original.

Composición	PPI	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MnO ₂	Na ₂ O
Cáscara	79,8	19,3	0,31	0,15	0,02	0,24	0,07	0,02
Ceniza	10,2	86,1	0,99	0,77	0,09	0,91	0,40	0,13

Si suponemos que las pérdidas por ignición se corresponden con celulosa en el caso de la cáscara y con carbono en el de la ceniza, la relación molar carbono a sílice puede estimarse en 9,1 para la cáscara de arroz y 0,6 para la ceniza de cáscara de arroz original. Sin embargo, en el caso de la cáscara de arroz, una fracción significativa de la materia orgánica podría perderse por gasificación durante el calentamiento, antes de que se alcancen temperaturas lo suficientemente elevadas como para permitir el avance de la reducción carbotérmica y nitruración a una velocidad apreciable. Por este motivo, bajo condiciones de reacción la relación molar carbono a sílice en la cáscara podría ser significativamente inferior al valor antes mencionado.

Para estimar la relación carbono a sílice que provee la cáscara de arroz cuando el proceso de interés comienza a darse en el horno, se sometió a dicho material a una rampa de calentamiento hasta 1200°C seguida inmediatamente por la rampa de enfriamiento, bajo las mismas condiciones que las corridas experimentales, pero omitiendo el tiempo destinado a la temperatura de meseta. Como resultado, el material remanente se presentó parcialmente pirolizado y no se detectaron indicios de reacciones de reducción carbotérmica y nitruración. Las pérdidas por ignición en base seca del material remanente de este ensayo fueron de 47,0% en peso, un valor significativamente inferior al estimado inicialmente en 79,8%. Si suponemos ahora que, luego de este ensayo, la composición del material inorgánico no se ve alterada y que las pérdidas por ignición se corresponden con carbono, la relación molar carbono a sílice puede estimarse en 4,6 para la cáscara de arroz. Este valor muestra que la cáscara de arroz retiene un exceso significativo de carbono durante el ensayo realizado, con una relación carbono a sílice marcadamente superior a la de la ceniza de cáscara de arroz original.

4.2 Reducción carbotérmica y nitruración de la cáscara de arroz y la ceniza de cáscara de arroz original

4.2.1 Efecto de la temperatura de meseta

4.2.1.1 Cáscara de arroz

El tratamiento térmico produjo un escaso desarrollo de whiskers para la temperatura de meseta de 1200°C. Para 1250°C se observó un crecimiento de whiskers más pronunciado, mientras que el material residual dentro del crisol presentó un grado de pirolización significativamente superior. Estos whiskers crecieron casi enteramente sobre la superficie interna del crisol y la tapa en comparación con el material residual dentro del crisol. Para temperaturas de meseta superiores, es decir, 1320°C y 1400°C, se obtuvo un desarrollo de whiskers superior, y si bien la amplia mayoría de los whiskers crecieron sobre las paredes del crisol y la tapa, también se observó cierto crecimiento sobre el material residual dentro del crisol. La Figura 11 muestra micrografías ópticas de los resultados obtenidos partiendo de cáscara de arroz para las temperaturas de meseta de 1200°C, 1250°C y 1400°C.



Figura 10. Micrografías ópticas de los ensayos empleando cáscara de arroz para las temperaturas de meseta de 1200°C, 1250°C y 1400°C.

Para la temperatura de meseta de 1400°C se observa además un incremento significativo en el largo y ancho de sección de los whiskers, lo que puede apreciarse al comparar la Figura 11 con la Figura 12, donde se muestran micrografías SEM de los whiskers obtenidos a partir de cáscara de arroz para las temperaturas de meseta de 1320°C y 1400°C respectivamente. Este hecho también sugiere que una reacción más vigorosa tuvo lugar en el caso de la mayor temperatura de meseta ensayada.

Los whiskers de nitruro de silicio obtenidos presentaron largos en el orden de los milímetros con anchos de sección desde aproximadamente 100 nm hasta 1 µm para las diferentes corridas experimentales. Mientras que los whiskers más definidos obtenidos a la mayor temperatura de meseta presentaron secciones cuadradas o rectangulares, los whiskers más finos parecen tener una sección más redondeada, aunque no puede distinguirse con claridad debido a su pequeño tamaño (ver Figura 11 y Figura 12).

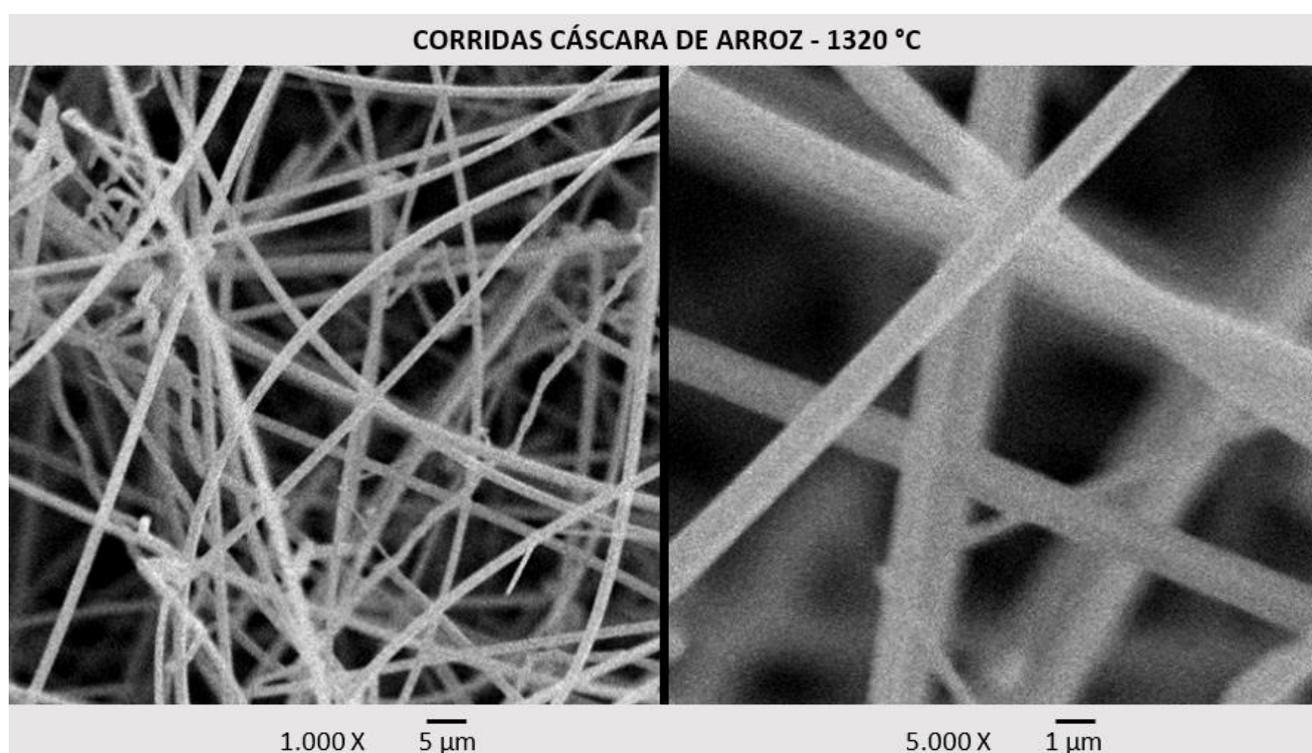


Figura 11. Micrografías SEM de los whiskers de nitruro de silicio obtenidos a partir de cáscara de arroz para la temperatura de meseta de 1320°C.

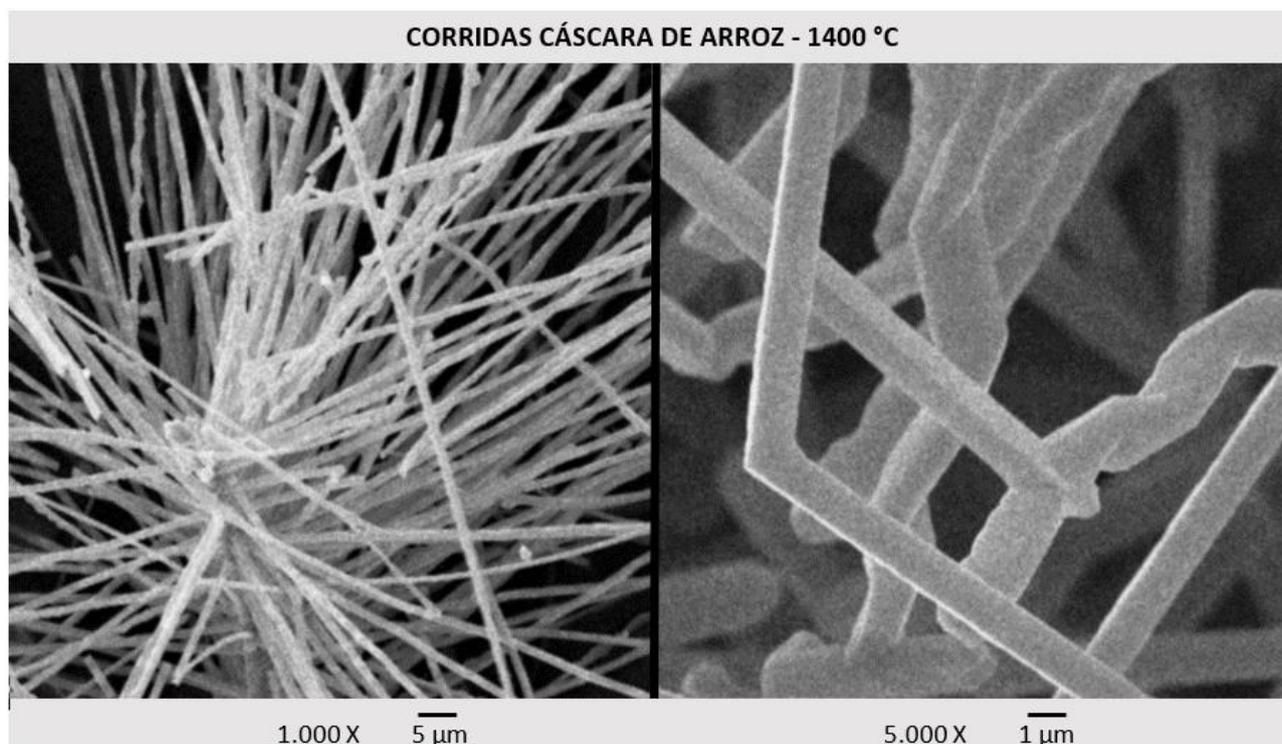


Figura 12. Micrografías SEM de los whiskers de nitruro de silicio obtenidos a partir de cáscara de arroz en crisoles de grafito para la temperatura de meseta de 1400°C. Nótese en la micrografía situada a la derecha el cambio en la dirección de crecimiento con ángulo de 120°, acorde a la estructura cristalina del Si_3N_4 .

Los espectros FTIR y difractogramas XRD de los productos obtenidos a partir de la cáscara de arroz se presentan en la Figura 13 y la Figura 14. En los casos en que se observó desarrollo de whiskers sobre el material remanente dentro del crisol, se procuró que la muestra utilizada para el análisis FTIR incluyera este producto. Por otro lado, dado que en el difractograma XRD para la temperatura de meseta a la que se obtuvo un mayor desarrollo de whiskers sobre el material residual dentro del crisol, es decir, 1400°C, apenas se perciben picos de difracción incipientes indicativos de la presencia de whiskers, no se incluyeron difractogramas análogos para las temperaturas inferiores. Los resultados de los análisis FTIR y XRD también indican que los mejores resultados fueron obtenidos para la temperatura de meseta de 1400°C.

Los whiskers depositados sobre la superficie de las tapas de los crisoles para las temperaturas de meseta de 1250°C, 1320°C y 1400°C presentan bandas infrarrojas -922 cm^{-1} , 901 cm^{-1} , 882 cm^{-1} , 840 cm^{-1} y 683 cm^{-1} – compatibles con la presencia de nitruro de silicio α , siendo el espectro para 1400°C el que más se aproxima al de dicho compuesto [62]. Los difractogramas XRD para estas temperaturas están de acuerdo con la información brindada por el análisis FTIR. Para 1400°C se observan picos de difracción $-2\theta = 20,6^\circ$; $22,9^\circ$; $31,1^\circ$; $31,8^\circ$; $34,6^\circ$; $35,2^\circ$ y $39,2^\circ$ – característicos de nitruro de silicio α [63], mientras que para las temperaturas de meseta inferiores, sólo se aprecian picos asociados a este compuesto para 1320°C, los cuales son apenas incipientes. Para la temperatura de meseta de 1200°C los escasos whiskers desarrollados sobre la tapa exhiben bandas infrarrojas incipientes -982 cm^{-1} , 938 cm^{-1} y 893 cm^{-1} – que podrían coincidir con algunas de las bandas

asociadas a oxinitruro de silicio [64]. Sin embargo, al igual que para 1250°C, para la temperatura de meseta de 1200°C únicamente se detectan los picos de difracción correspondientes al material de la tapa, posiblemente debido a la escasez de whiskers depositados.

En cuanto al material residual dentro del crisol, se confirma la presencia de whiskers de nitruro de silicio α para la temperatura de meseta de 1400°C –bandas infrarrojas a 882 cm^{-1} , 840 cm^{-1} y 683 cm^{-1} , y picos de difracción incipientes a $2\theta = 20,6^\circ$; $34,6^\circ$ y $35,2^\circ$ compatibles con dicho compuesto [62, 63]– junto con sílice sin reaccionar –pico de difracción centrado en $2\theta = 22^\circ$ que puede asociarse a cristobalita [59]–. Para la temperatura de meseta de 1320°C, además de bandas infrarrojas tenues asociadas a la presencia de sílice – 1070 cm^{-1} , 790 cm^{-1} [61]–, se observa una banda incipiente –893 cm^{-1} – que puede asociarse a oxinitruro de silicio [64]. Para las temperaturas de meseta inferiores, únicamente se perciben bandas muy tenues asociadas a la presencia de sílice.

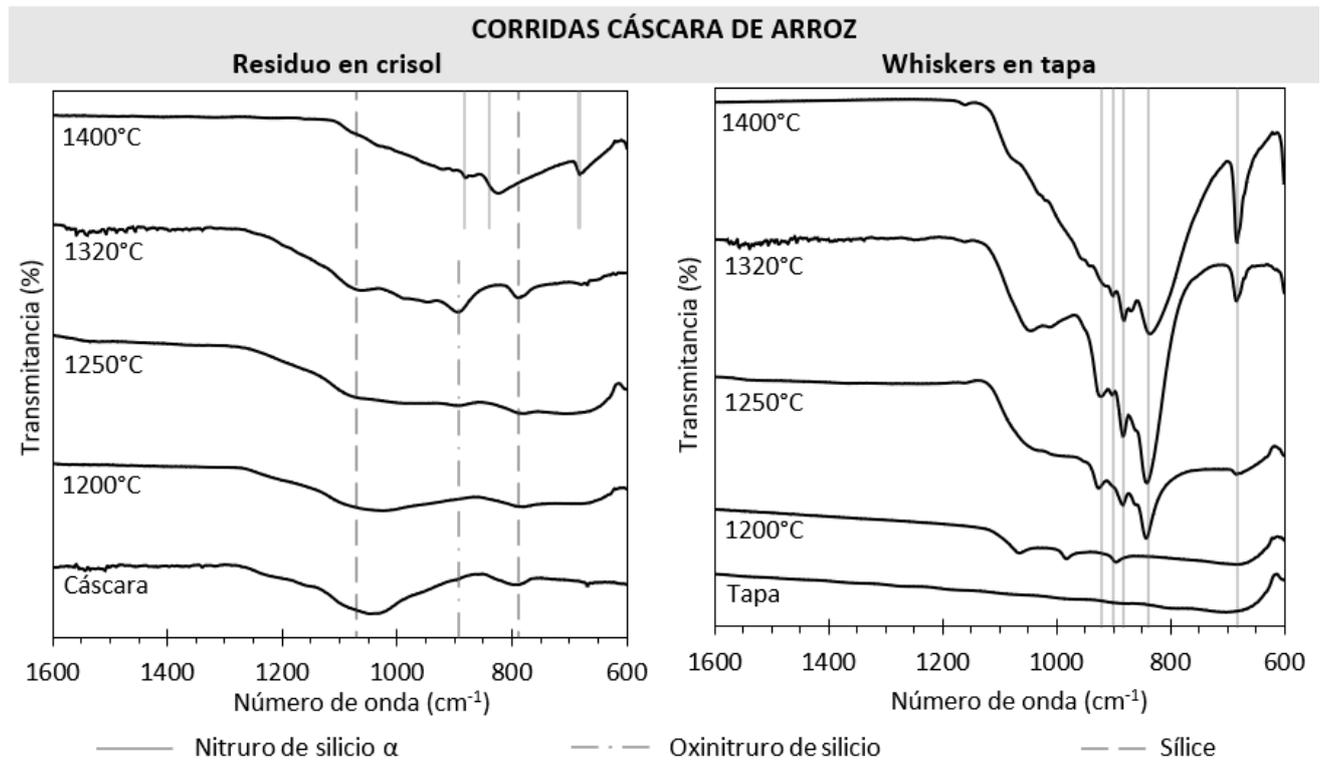


Figura 13. Espectros FTIR de los ensayos partiendo de cáscara de arroz. Material residual dentro del crisol (izquierda) y whiskers depositados sobre la tapa del crisol (derecha). Los espectros de la cáscara de arroz y la tapa sin whiskers se incluyen para facilitar la comparación.

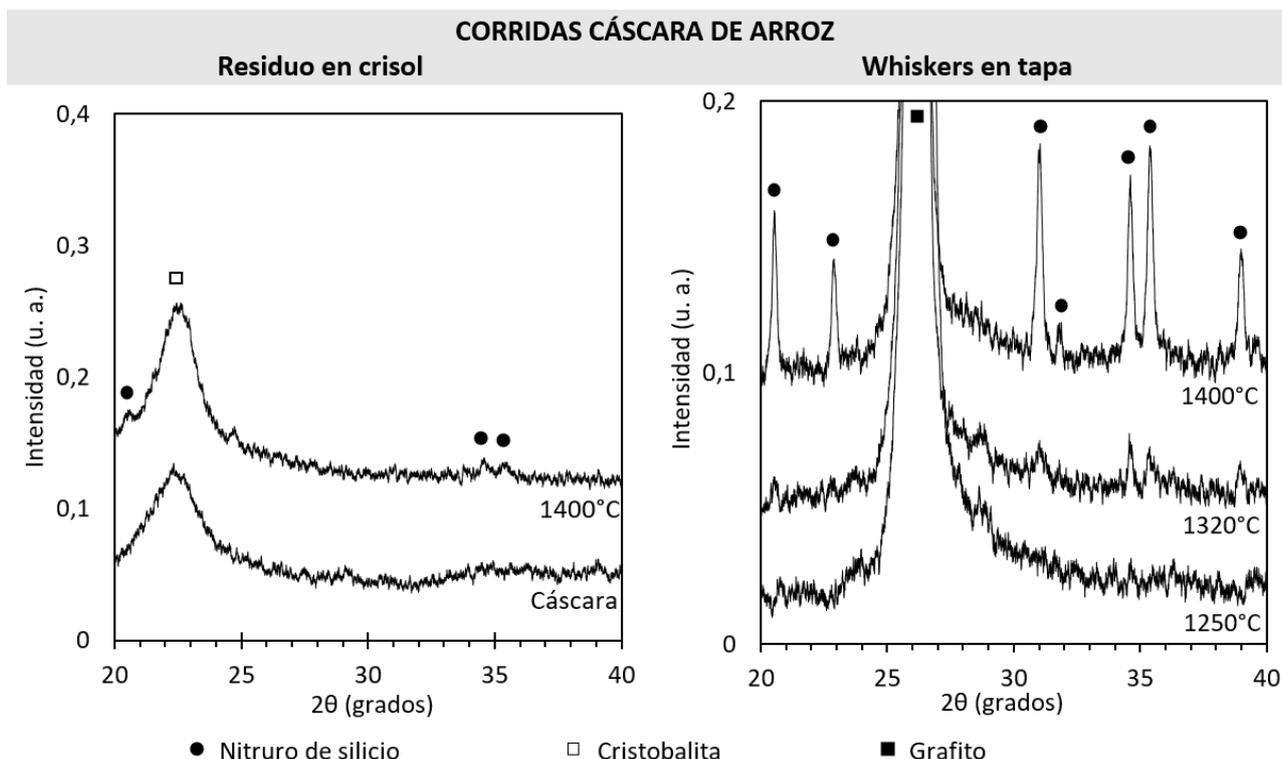


Figura 14. Difractogramas XRD de los ensayos partiendo de cáscara de arroz. Material residual dentro del crisol para la temperatura de meseta de 1400°C, donde se incluye el difractograma de la cáscara de arroz para facilitar la comparación (izquierda) y whiskers depositados sobre la tapa del crisol para las temperaturas de meseta de 1250°C, 1320°C y 1400°C (derecha).

Los resultados aquí presentados están de acuerdo con lo obtenido por otros autores, sin embargo, en comparación, la metodología aquí propuesta resulta más sencilla al no incluir pretratamientos de la cáscara de arroz. Qadri y otros [22], quienes también obtuvieron whiskers de nitruro de silicio α a partir de cáscara de arroz utilizando temperaturas de meseta de 1300°C y 1400°C, pulverizaron y pelletizaron la cáscara de arroz previo al tratamiento térmico. En un trabajo diferente, Real y otros [34] obtuvieron un compuesto de carburo de silicio y nitruro de silicio con más de 90% de este último compuesto para una temperatura de meseta de 1450°C utilizando molienda, pirólisis, tratamiento hidrotérmico con ácido cítrico y activación con ácido ortofosfórico como pretratamientos de la cáscara de arroz.

4.2.1.2 Ceniza de cáscara de arroz original

El tratamiento térmico no permitió obtener whiskers partiendo de ceniza de cáscara de arroz original para la temperatura de meseta de 1200°C. Para la temperatura de 1250°C se observó una pequeña cantidad de whiskers sobre las superficies de grafito del crisol y la tapa, mientras que para 1320°C las superficies de grafito se presentaron cubiertas por una capa de whiskers. Para la temperatura de meseta de 1400°C se observó un marcado crecimiento de whiskers sobre las superficies de grafito, detectándose también cierto desarrollo

sobre el material residual dentro del crisol. Al igual que para la cáscara de arroz, una reacción más vigorosa parece haber tenido lugar para esta última temperatura de meseta. Sin embargo, bajo las mismas condiciones, el crecimiento de whiskers partiendo de ceniza de cáscara de arroz fue inferior en comparación con la cáscara de arroz en todos los casos. La Figura 15 muestra micrografías ópticas de los resultados obtenidos a partir de ceniza de cáscara de arroz para las temperaturas de meseta de 1200°C, 1250°C y 1400°C.

Los whiskers obtenidos a partir de la ceniza de cáscara de arroz presentaron diámetros que varían entre aproximadamente 100 nm y 500 nm. Si bien el largo de los whiskers se encontró en el entorno de los milímetros, estos whiskers fueron más cortos que los obtenidos a partir de cascara de arroz. La Figura 16 presenta micrografías SEM de los whiskers obtenidos a partir de ceniza de cáscara de arroz original para las temperaturas de meseta de 1320°C y 1400°C.



Figura 15. Micrografías ópticas de los ensayos empleando ceniza de cáscara de arroz original para las temperaturas de meseta de 1200°C, 1250°C y 1400°C.

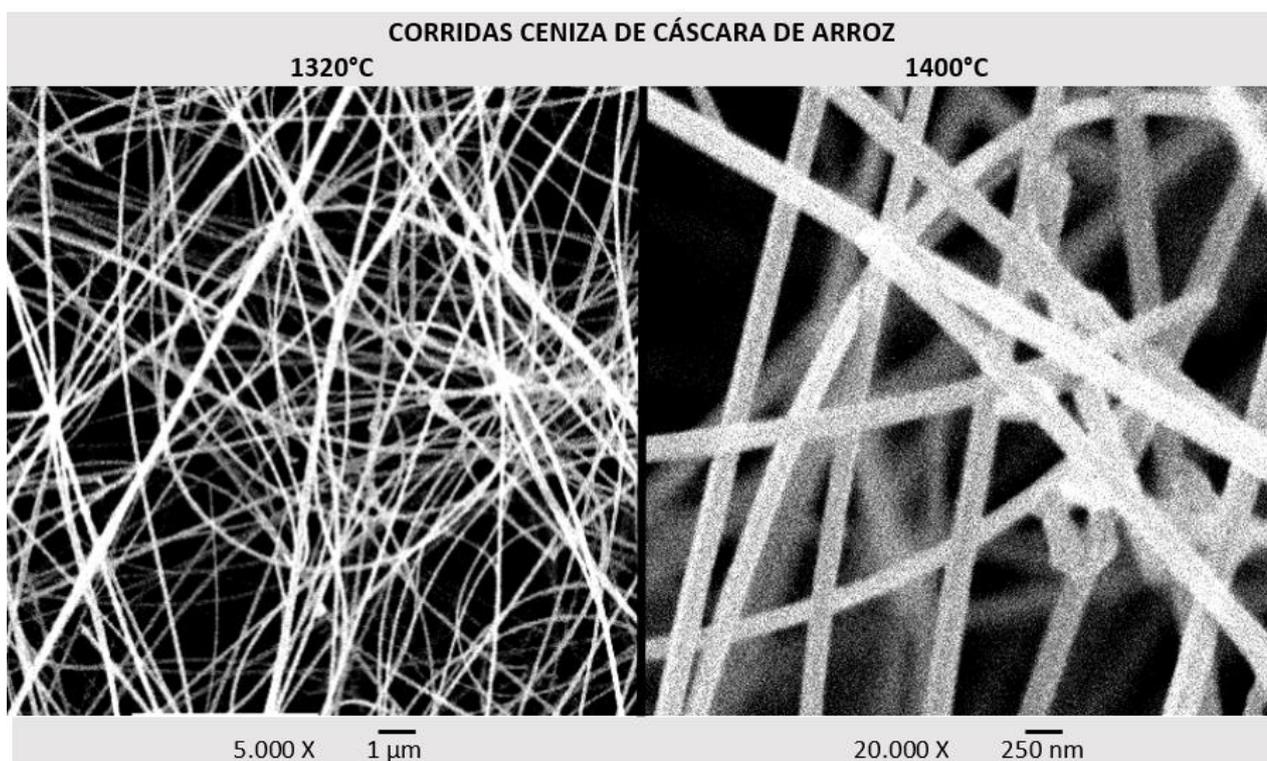


Figura 16. Micrografías SEM de los whiskers obtenidos a partir de ceniza de cáscara de arroz original en crisoles de grafito para las temperaturas de meseta de 1320°C y 1400°C.

La Figura 17 y la Figura 18 presentan los espectros FTIR y difractogramas XRD de los productos obtenidos a partir de la ceniza de cáscara de arroz original. Aquí también, y por el mismo motivo, únicamente se muestra el difractograma XRD del material residual dentro del crisol luego del tratamiento térmico para la temperatura de meseta de 1400°C. Una vez más, se comprueba que los mejores resultados fueron obtenidos para la temperatura de meseta más elevada.

Los análisis FTIR y XRD indican la presencia de whiskers de oxinitruro de silicio sobre la superficie de la tapa del crisol para la temperatura de meseta de 1400°C –bandas infrarrojas centradas en 1070 cm^{-1} , 982 cm^{-1} , 938 cm^{-1} , 893 cm^{-1} y 677 cm^{-1} atribuibles a oxinitruro de silicio [64] y picos de difracción a $2\theta = 19,1^\circ$; $20,1^\circ$; $32,7^\circ$; $34,5^\circ$; $37,1^\circ$ y $37,7^\circ$ característicos de oxinitruro de silicio [65]–. Los whiskers desarrollados sobre la tapa del crisol para las temperaturas de meseta de 1320°C y 1250°C presentan algunas de las bandas infrarrojas asociadas a oxinitruro de silicio –principalmente las centradas en 1070 cm^{-1} , 982 cm^{-1} y 893 cm^{-1} [64]– junto con un pico de difracción incipiente – $2\theta = 20,1^\circ$ – característico de oxinitruro de silicio [65], lo cual podría indicar una composición química un poco diferente respecto a oxinitruro de silicio estequiométrico. En particular, la mayor intensidad de la banda infrarroja centrada en 1070 cm^{-1} para las temperaturas de meseta intermedias en comparación con 1400°C podría sugerir una composición más rica en oxígeno, ya que esta frecuencia puede asociarse a la presencia de enlaces Si-O [61].

En lo que respecta al material residual dentro del crisol, para la temperatura de meseta de 1400°C se observan indicios de oxinitruro de silicio –bandas infrarrojas a 982 cm⁻¹, 938 cm⁻¹ y 893 cm⁻¹ junto con un pico de difracción a 2θ = 26,5° característicos de oxinitruro de silicio [64, 65]–, además de sílice sin reaccionar –bandas infrarrojas a 1198 cm⁻¹, 1070 cm⁻¹, 790 cm⁻¹ y 617 cm⁻¹ asociadas con la presencia de sílice [61] y picos de difracción correspondientes a cristobalita a 2θ = 22,0°; 28,5°; 31,5°; 36,3° [59]–. Para las temperaturas de meseta de 1250°C y 1320°C, las bandas infrarrojas asociadas a oxinitruro de silicio presentes en el espectro para 1400°C resultan apenas perceptibles, mientras que las bandas atribuidas a sílice exhiben mayor intensidad. Estas últimas son las únicas que se observan en el espectro FTIR para la temperatura de meseta de 1200°C.

La comparación entre los difractogramas de la ceniza de cáscara de arroz original y del material residual dentro del crisol permite observar la recristalización secundaria de la sílice presente en la ceniza inducida por el tratamiento térmico, a diferencia de lo que se observa para la cáscara de arroz (ver Figura 14 y Figura 18).

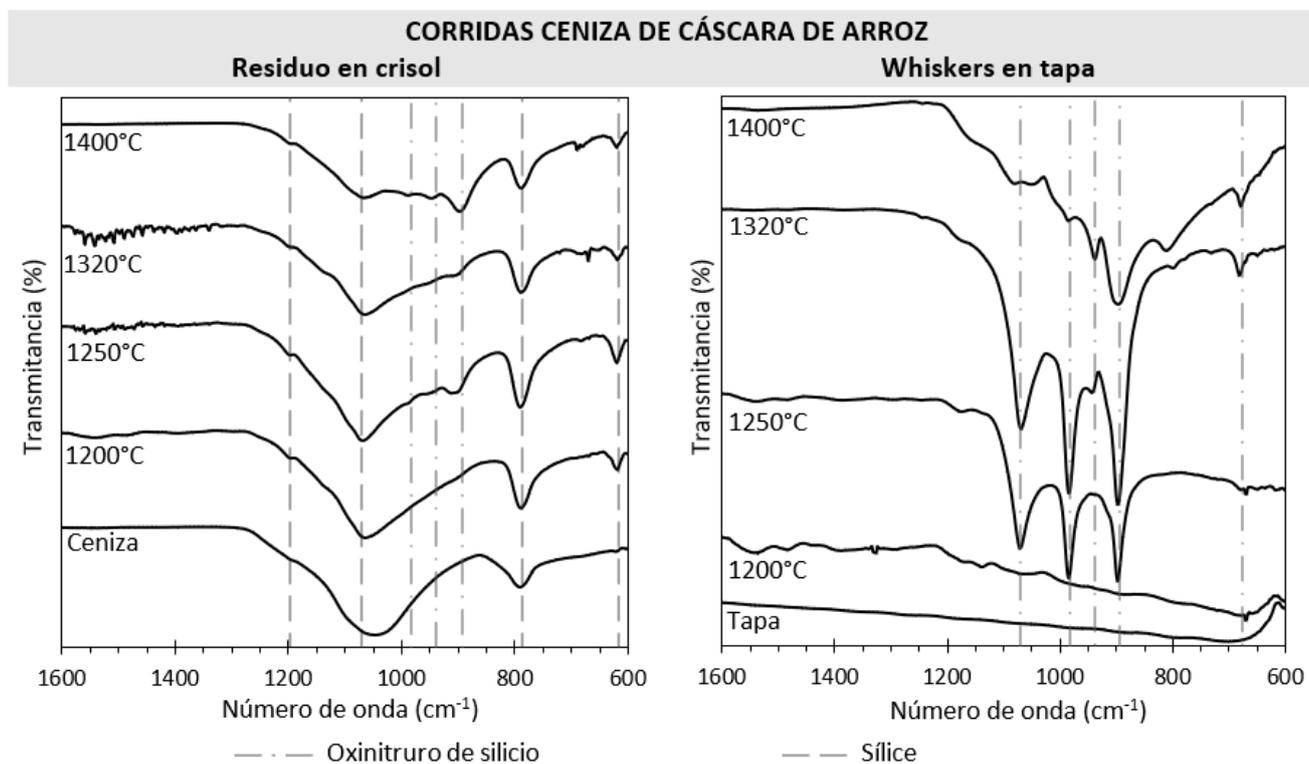


Figura 17. Espectros FTIR de los ensayos partiendo de ceniza de cáscara de arroz original. Material residual dentro del crisol (izquierda) y whiskers depositados sobre la tapa del crisol (derecha). Los espectros de la ceniza de cáscara de arroz original y la tapa sin whiskers se incluyen para facilitar la comparación.

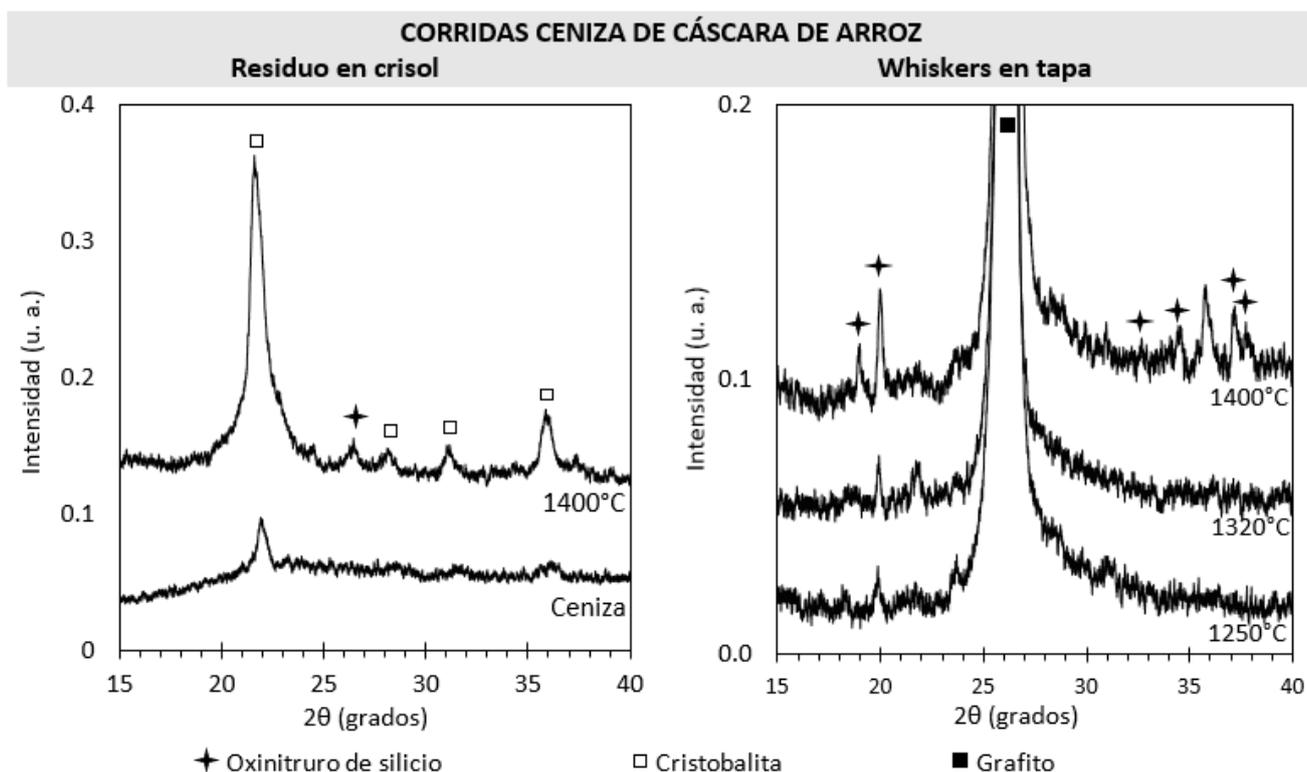


Figura 18. Difractogramas XRD de los ensayos partiendo de ceniza de cáscara de arroz original. Material residual dentro del crisol para la temperatura de meseta de 1400°C, donde se incluye el difractograma de la ceniza de cáscara de arroz original para facilitar la comparación (izquierda) y whiskers depositados sobre la tapa del crisol para las temperaturas de meseta de 1250°C, 1320°C y 1400°C (derecha).

Yuan y otros [36] reportaron la obtención de un derivado de oxinitruro de silicio a partir de una materia prima a base de ceniza de cáscara de arroz. En dicho trabajo, los autores obtuvieron una mezcla compuesta principalmente de $O'-SiAlON$ ($Si_{1.83}Al_{0.17}O_{1.17}N_{1.83}$) para una temperatura de meseta de 1500°C utilizando ceniza proveniente de una planta de cogeneración que quema una mezcla formada por entre 70% y 95% en peso de cáscara de arroz, y cuya relación molar carbono a sílice fue ajustada al valor de 1 mediante agregado de negro de carbón. La menor presencia de sílice y mayor proporción de impurezas metálicas en la ceniza empleada por Yuan y otros, en comparación con la ceniza de cáscara de arroz local empleada en este trabajo, pudo haber sido el factor desencadenante en la obtención por parte de los mencionados autores de un producto que difiere significativamente de oxinitruro de silicio estequiométrico.

4.2.2 Efecto de la configuración del crisol y la tapa

Debido a las diferencias de densidad aparente entre la cáscara de arroz y la ceniza de cáscara de arroz, las cantidades de cada materia prima que se introducen en crisoles de igual tamaño implementando un llenado al ras resultan diferentes. La Figura 19 muestra las masas totales de cáscara y ceniza de cáscara de arroz junto con las consecuentes masas de sílice que fueron introducidas en los crisoles de grafito cuando se evaluó el

efecto de la temperatura de meseta. Los valores mínimos y máximos de cada conjunto de ensayos experimentales se representan con barras verticales. Puede apreciarse en esta figura que en general, a lo largo de los diferentes ensayos, la cantidad de cáscara de arroz introducida en los crisoles fue inferior a la cantidad de ceniza de cáscara de arroz utilizada. Si comparamos la cantidad de sílice que se introduce con las materias primas, esta diferencia se ve exacerbada. Los valores de las masas de las materias primas introducidas en cada ensayo junto con la relación superficie de grafito a masa de materia prima introducida se presentan tabulados en el Apéndice 1.

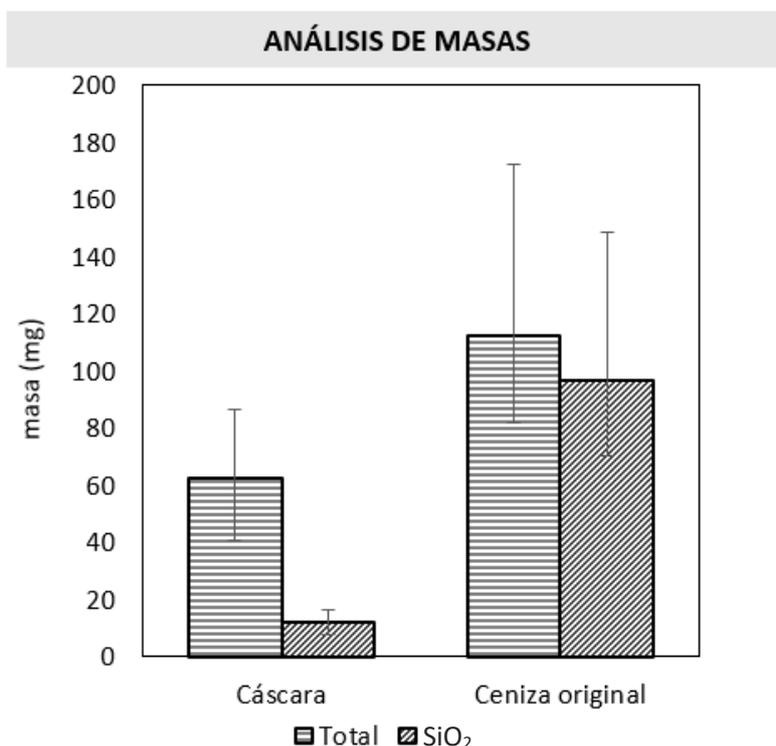
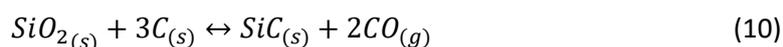


Figura 19. Masa total y masa de sílice introducidas en los crisoles de 1,4 cm³ en los ensayos para cuantificar el efecto de la temperatura de meseta sobre la cáscara de arroz y la ceniza de cáscara de arroz original.

Entonces, teniendo en cuenta que se obtuvieron mejores resultados para la cáscara de arroz en comparación con la ceniza de cáscara de arroz, siendo que para la cáscara la relación superficie de grafito a sílice fue significativamente superior que para la ceniza, y considerando además que a lo largo de las diferentes corridas experimentales los whiskers se desarrollaron de forma preferencial sobre las superficies de grafito en comparación con el residuo del material de partida (ver Figura 10 y Figura 15), se decidió ensayar otras configuraciones de crisol y tapa con el fin de evaluar la importancia de la presencia de superficies de grafito en el proceso de reducción carbotérmica y nitruración. Estos experimentos fueron realizados a la temperatura de meseta que arrojó los mejores resultados, es decir, 1400°C.

4.2.2.1 Cáscara de arroz

Para la cáscara de arroz se emplearon dos configuraciones adicionales: crisoles de alúmina con tapas de alúmina y crisoles de alúmina con tapas de grafito. Cuando se utilizaron crisoles de alúmina con tapas de alúmina se formó una fase vítrea que selló firmemente la tapa al crisol, arrojando un desarrollo de whiskers prácticamente nulo, a pesar de que la apariencia del material residual dentro del crisol indicó la ocurrencia de un fenómeno de degradación térmica. La presencia de elementos alcalinos y alcalinotérreos en la cáscara de arroz (ver Tabla 3) posiblemente promovió la formación de la fase vítrea responsable de la oclusión observada. Se especula que el sello formado puede haber impedido el intercambio gaseoso necesario en el proceso de interés, en particular la liberación de $CO_{(g)}$ del medio de reacción, que resulta crucial para el avance de la reducción carbotérmica (ver ec. 3). El impedimento por parte del $N_{2(g)}$ de alcanzar el material de partida no parece ser el factor predominante, ya que en ausencia de nitrógeno las condiciones impuestas podrían haber desencadenado la producción de whiskers de carburo de silicio de acuerdo con la ec. 10, lo cual no sucedió.



Como consecuencia, cuando se utilizaron crisoles de alúmina con tapas del mismo material se implementó un cerrado parcial, dejando una pequeña abertura entre el crisol y la tapa para permitir el intercambio gaseoso. Si bien en estas condiciones también se formó una fase vítrea a lo largo de la superficie de contacto entre el crisol y la tapa, fue posible obtener una buena cantidad de whiskers, principalmente sobre las superficies del crisol y la tapa. Sin embargo, la cantidad de whiskers obtenidos fue significativamente menor en comparación con la configuración formada por crisoles de grafito y tapas de grafito.

Cuando se utilizaron crisoles de alúmina con tapas de grafito no se formó un sello entre el crisol y la tapa, por lo que no fue necesario proporcionar una pequeña abertura en el sistema. En este caso el desarrollo de whiskers fue comparable al obtenido utilizando crisoles de grafito con tapas de grafito, observándose un crecimiento de whiskers preferencial tanto sobre la superficie de alúmina del crisol como sobre la superficie de grafito de la tapa, en comparación con el material residual dentro del crisol.

La Figura 20 presenta los espectros FTIR de los productos obtenidos a partir de cáscara de arroz utilizando diferentes configuraciones de crisol y tapa para la temperatura de meseta de 1400°C. En los casos en que se observó desarrollo de whiskers sobre el material remanente dentro del crisol, se procuró que la muestra utilizada para el análisis FTIR incluyera este producto.

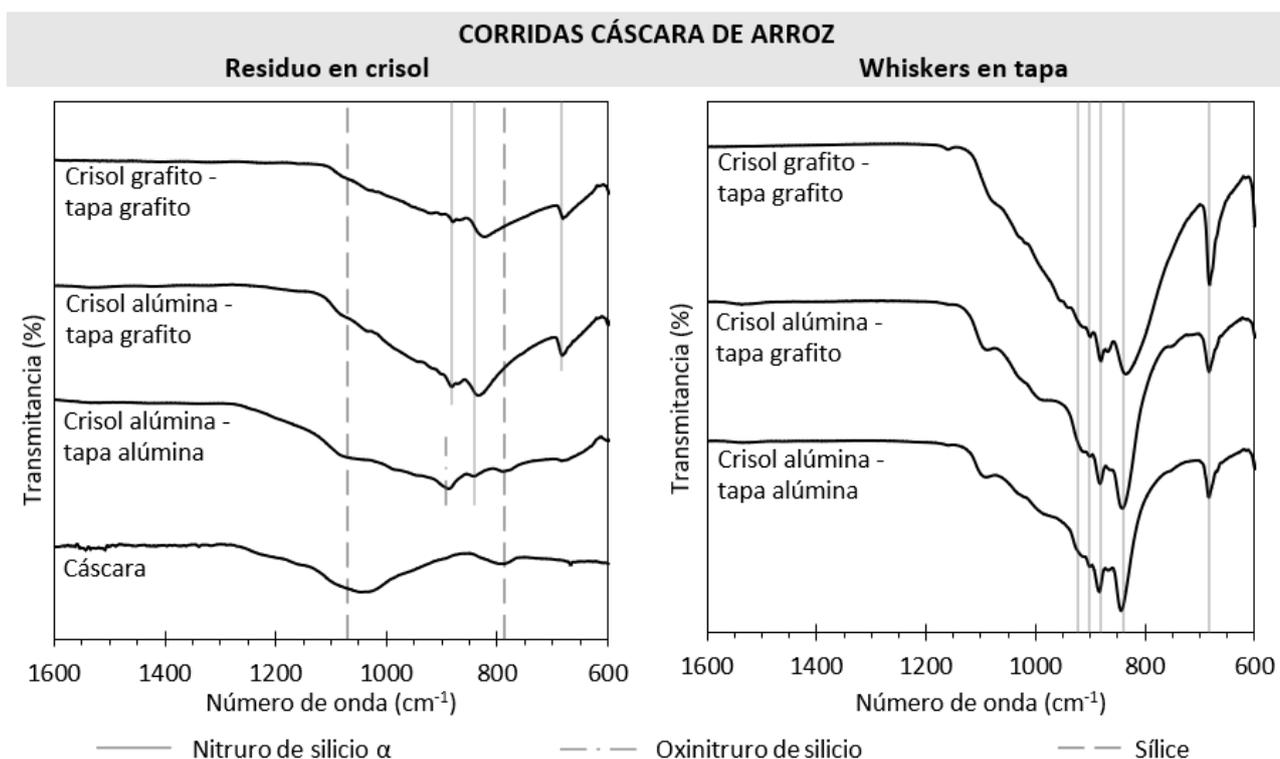


Figura 20. Espectros FTIR de los ensayos partiendo de cáscara de arroz utilizando diferentes configuraciones de crisol y tapa para la temperatura de meseta de 1400°C. Material residual dentro del crisol (izquierda) y whiskers depositados sobre la tapa del crisol (derecha). El espectro de la cáscara de arroz se incluye para facilitar la comparación.

Los whiskers depositados sobre la superficie de las tapas de los crisoles presentan bandas infrarrojas –922 cm^{-1} , 901 cm^{-1} , 882 cm^{-1} , 840 cm^{-1} y 683 cm^{-1} – compatibles con la presencia de nitruro de silicio α para todas las configuraciones [62]. Se confirmó la presencia de whiskers de nitruro de silicio α también sobre el material residual dentro del crisol cuando se utilizaron crisoles de alúmina y tapas de grafito –bandas infrarrojas a 882 cm^{-1} , 840 cm^{-1} y 683 cm^{-1} compatibles con la presencia de nitruro de silicio α [62]–, al igual que para la configuración formada por crisol de grafito y tapa de grafito. En cambio, cuando se utilizaron crisoles de alúmina con tapas del mismo material, el material residual dentro del crisol presentó además de bandas infrarrojas asociadas a la presencia de sílice –1070 cm^{-1} , 790 cm^{-1} [61]–, una banda indicativa de nitruro de silicio α –840 cm^{-1} [62]– junto con otra indicativa de oxinitruro de silicio –893 cm^{-1} [1]–.

4.2.2.2 Ceniza de cáscara de arroz original

En el caso de la ceniza de cáscara de arroz original, además de la configuración formada por crisol de alúmina y tapa de alúmina, para determinar la significancia de la relación superficie de grafito a masa de ceniza, se ensayaron dos configuraciones adicionales con crisoles de grafito y tapas del mismo material: una con relación superior y otra inferior a la estándar implementada en corridas anteriores. La configuración con

relación superficie de grafito a ceniza pequeña implicó el llenado al ras del crisol de $16,3 \text{ cm}^3$, mientras que un llenado parcial proporcionó una relación superficie de grafito a ceniza elevada.

Al igual que en el caso de la cáscara, la configuración formada por crisol de alúmina y tapa del mismo material se implementó con una pequeña abertura. Bajo estas condiciones también se formó una fase vítrea a lo largo de las superficies en contacto. Sin embargo, aunque la abertura permitiera el intercambio gaseoso, no se observó desarrollo de whiskers.

En cambio, para las configuraciones formadas por crisoles de grafito y tapas del mismo material se obtuvo una cantidad significativa de whiskers, los cuales se depositaron preferencialmente sobre las superficies de grafito. No obstante, se encontraron diferencias en la composición química de los whiskers.

La Figura 21 presenta los espectros FTIR de los productos obtenidos a partir de ceniza de cáscara de arroz utilizando diferentes configuraciones de crisol y tapa para la temperatura de meseta de 1400°C . En todos los casos el material remanente dentro del crisol presentó además de bandas infrarrojas asociadas a la presencia de sílice -1198 cm^{-1} , 1070 cm^{-1} , 790 cm^{-1} y 617 cm^{-1} [61]–, bandas indicativas de oxinitruro de silicio -982 cm^{-1} , 938 cm^{-1} y 893 cm^{-1} [64]–. Por otro lado, al igual que para la relación superficie de grafito a ceniza estándar, el análisis FTIR indicó la presencia de whiskers de oxinitruro de silicio sobre las superficies de grafito para la relación superficie de grafito a ceniza pequeña –bandas infrarrojas centradas en 1070 cm^{-1} , 982 cm^{-1} , 938 cm^{-1} , 893 cm^{-1} y 677 cm^{-1} atribuibles a oxinitruro de silicio [64]–. En contraste, cuando se utilizó una configuración con relación superficie de grafito a ceniza elevada, se obtuvieron whiskers de nitruro de silicio α sobre las superficies de grafito –bandas infrarrojas a 922 cm^{-1} , 901 cm^{-1} , 882 cm^{-1} , 840 cm^{-1} y 683 cm^{-1} compatibles con la presencia de nitruro de silicio α [62]–.

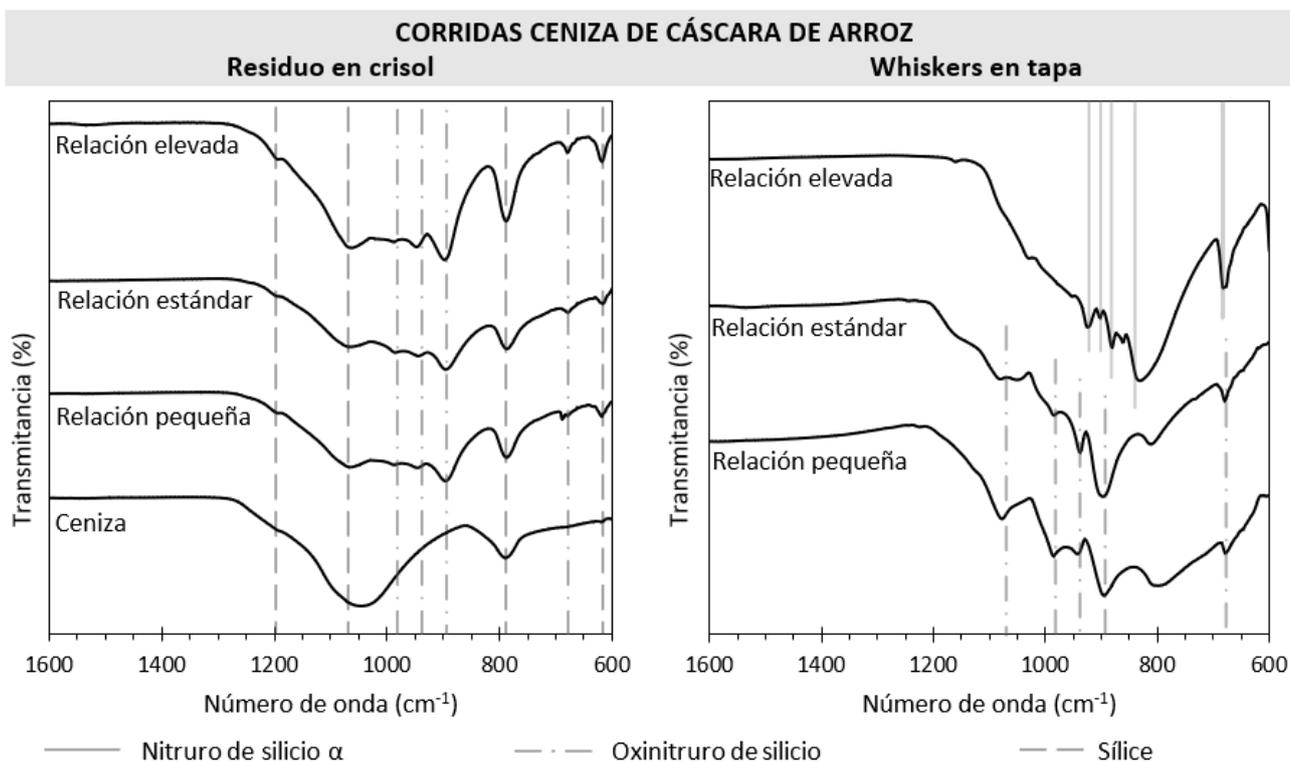


Figura 21. Espectros FTIR de los ensayos partiendo de ceniza de cáscara de arroz original utilizando diferentes configuraciones de crisol y tapa para la temperatura de meseta de 1400°C. Material residual dentro del crisol (izquierda) y whiskers depositados sobre la tapa del crisol (derecha). El espectro de la ceniza de cáscara de arroz original se incluye para facilitar la comparación.

La Tabla 4 sintetiza las condiciones ensayadas y los resultados obtenidos partiendo de ceniza de cáscara de arroz para una temperatura de meseta de 1400°C utilizando diferentes configuraciones de crisol y tapa. Una descripción más detallada puede encontrarse en los Apéndices 1 y 3. Estos resultados indican que la presencia de superficies de grafito en cantidades suficientes puede considerarse un factor decisivo en el desarrollo y composición química de los whiskers producidos a partir de la ceniza de cáscara de arroz original.

Tabla 4. Corridas partiendo de ceniza de cascara de arroz original utilizando diferentes configuraciones de crisol y tapa para la temperatura de meseta de 1400°C.

Material crisol y tapa	Relación superficie de grafito a ceniza	Whiskers (composición principal)
alúmina	-	-
grafito	pequeña	Si ₂ N ₂ O
grafito	estándar	Si ₂ N ₂ O
grafito	elevada	Si ₃ N ₄ α

En todos los casos los whiskers presentaron largos en el rango de los milímetros. Mientras que el diámetro de los whiskers de oxinitruro de silicio se encontró entre 100 nm y 500 nm, los whiskers de nitruro de silicio α presentaron secciones rectangulares de entre 100 nm y 1 μm . No obstante, los whiskers de nitruro de silicio obtenidos a partir de la ceniza fueron más delgados y menos definidos en comparación con los obtenidos a partir de cáscara de arroz a la misma temperatura de meseta de 1400°C. Este fenómeno puede apreciarse en la Figura 22, donde se muestran los whiskers de nitruro de silicio α obtenidos a partir de ceniza de cáscara de arroz original para la temperatura de meseta de 1400°C, y, con fines comparativos, se incluyen los whiskers obtenidos a partir de cáscara de arroz utilizando crisol de grafito y tapa de grafito para la misma temperatura de meseta.

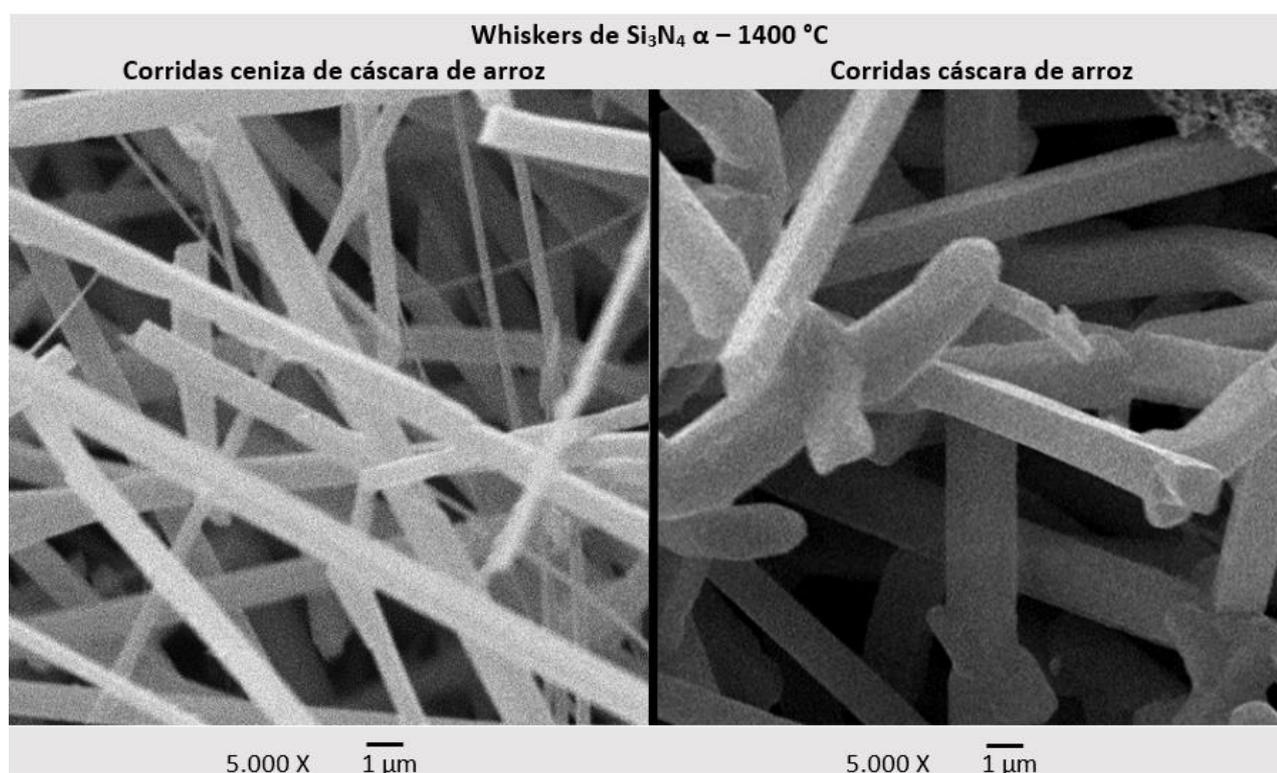


Figura 22. Imágenes SEM de los whiskers de nitruro de silicio α obtenidos a la temperatura de meseta de 1400°C. Whiskers obtenidos a partir de ceniza de cáscara de arroz original con una relación superficie de grafito a ceniza elevada (izquierda) y a partir de cáscara de arroz utilizando crisol de grafito con tapa del mismo material (derecha).

4.3 Materiales resultantes del pretratamiento de la ceniza de cáscara de arroz

El objetivo de este proceso fue obtener a la vez ceniza tratada con relación carbono a sílice cercana a la estequiométrica para producir nitruro de silicio mediante reducción carbotérmica y nitruración, y sílice

precipitada. La recuperación de las diferentes fracciones en base a la ceniza original se presenta en la Tabla 5, destacándose una buena recuperación total respecto a la ceniza de partida, con pérdidas inferiores al 5%.

Tabla 5. Recuperación de la ceniza de cáscara de arroz tratada y la sílice precipitada resultantes del tratamiento alcalino.

	Ceniza tratada	Sílice precipitada	Total
Recuperación (% en peso)	32,1	63,5	95,6

La Tabla 6 muestra el análisis elemental de la ceniza de cáscara de arroz tratada, donde las impurezas metálicas se expresan como óxidos. Si suponemos que las pérdidas por ignición se corresponden con carbono, la relación molar carbono a sílice en la ceniza tratada puede estimarse en 2,5, valor significativamente superior a la relación carbono a sílice en la ceniza de partida y cercano a la relación estequiométrica buscada de 2,0. Las pérdidas por ignición y las relaciones molares carbono a sílice en la ceniza de cáscara de arroz original y la ceniza de cáscara de arroz tratada se comparan en la Tabla 7.

Tabla 6. Composición elemental de la ceniza de cáscara de arroz tratada (% en peso).

SiO ₂	PPI	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MnO ₂	Na ₂ O	MgO
61,1	30,7	0,29	2,7	0,31	0,64	1,7	1,4	1,2

Tabla 7. Pérdidas por ignición en base seca y relación molar carbono a sílice para la ceniza de cáscara de arroz original y la ceniza de cáscara de arroz tratada.

	PPI (% en peso)	C/SiO ₂ (mol/mol)
Ceniza de origen	10,2	0,6
Ceniza tratada	30,7	2,5

El análisis elemental de la ceniza de cáscara de arroz tratada indica una mayor proporción de impurezas inorgánicas en comparación con la ceniza de partida. A excepción del potasio, las impurezas inorgánicas presentes en la ceniza de origen se encuentran en mayor proporción en la ceniza tratada, indicando un ataque preferencial sobre la sílice en el tratamiento alcalino. Por otro lado, la mayor presencia de sodio detectada en la ceniza de cáscara de arroz tratada es atribuida al aporte de hidróxido de sodio remanente de la digestión alcalina.

La sílice precipitada presentó escasa contaminación, siendo su principal fracción contaminante materia orgánica proveniente de la ceniza de cáscara de arroz de partida. La Tabla 8 muestra el análisis elemental de la sílice precipitada, donde las impurezas metálicas se expresan como óxidos.

Tabla 8. Composición elemental de la sílice precipitada (% en peso).

SiO ₂	PPI	K ₂ O	CaO	P ₂ O ₅	MnO ₂	Na ₂ O
97,0	2,7	0,13	0,04	0,16	0,01	0,14

La Figura 23 muestra micrografías SEM de la ceniza de cáscara de arroz original y la ceniza de cáscara de arroz tratada. Puede observarse que la ceniza tratada, aunque más fragmentada, retiene una estructura similar a la de la ceniza de partida. El análisis granulométrico, que se muestra en la Figura 24, confirma la mayor fragmentación observada en la ceniza de cáscara de arroz tratada en comparación con la ceniza de cáscara de arroz original. La densidad aparente de la ceniza de cáscara de arroz tratada fue de 0,22 g/cm³. Este valor representa una reducción en comparación con la ceniza de cáscara de arroz de partida (0,27 g/cm³), posiblemente debido a la menor presencia relativa de sílice además de diferencias en el empaque.

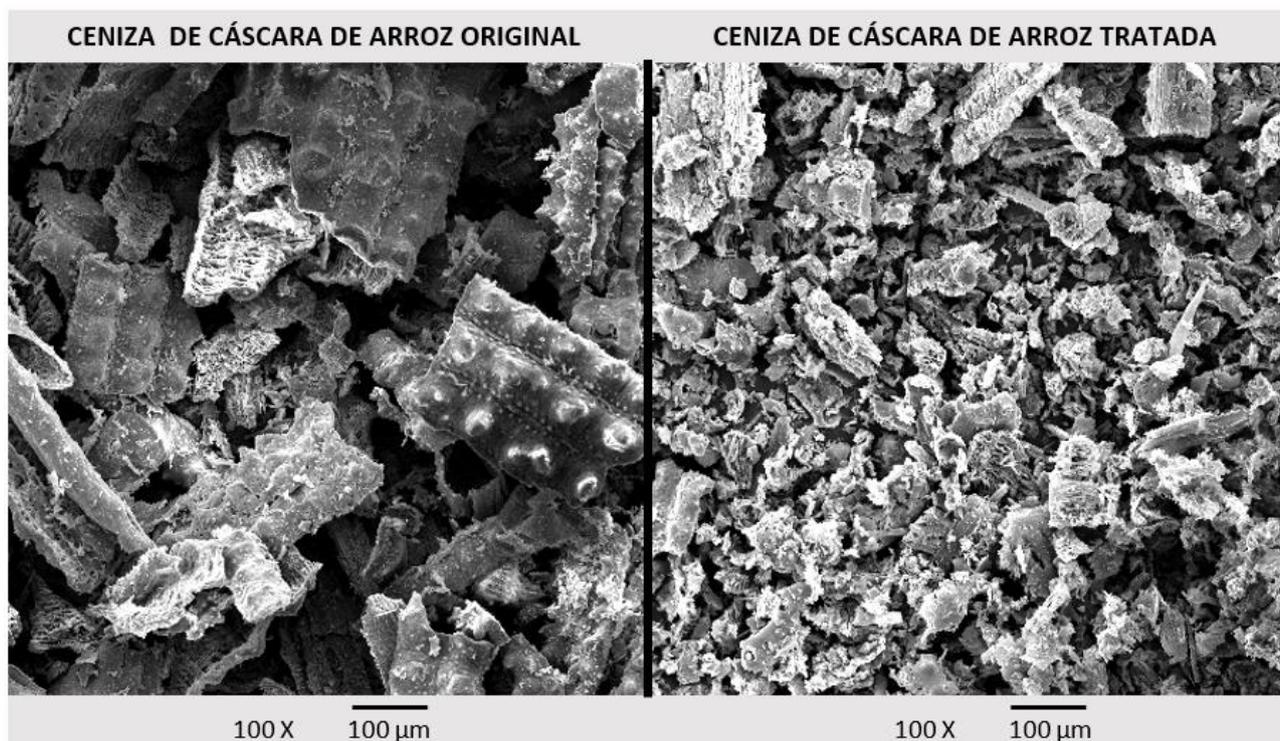


Figura 23. Imágenes SEM de la ceniza de cáscara de arroz original y la ceniza de cáscara de arroz tratada.

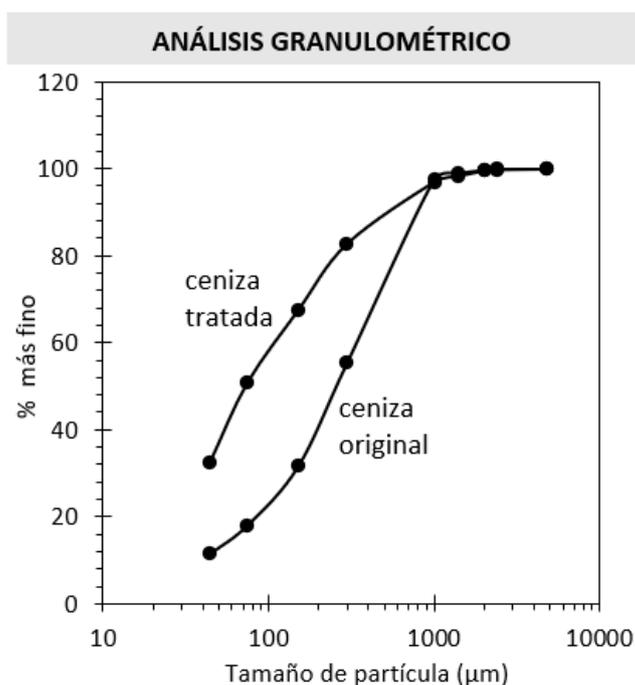


Figura 24. Distribuciones granulométricas de la ceniza de cáscara de arroz original y la ceniza de cáscara de arroz tratada.

La Figura 25 muestra difractogramas XRD y espectros FTIR de la ceniza de cáscara de arroz original, la ceniza de cáscara de arroz tratada y la sílice precipitada obtenida. Tanto en la ceniza original como en la ceniza tratada se detectan picos de difracción asociados a cristobalita, pero la sílice en la ceniza tratada presenta un grado de cristalinidad superior, con picos de difracción atribuidos a cristobalita más marcados $-2\theta = 22,0^\circ; 28,5^\circ; 31,5^\circ; 36,3^\circ; 42,8^\circ; 45,0^\circ; 47,2^\circ; 48,8^\circ; 54,2^\circ; 57,2^\circ; 60,3^\circ; 62,0^\circ; 65,0^\circ$ y $68,3^\circ$ [59]-. Esto permite argumentar que durante el tratamiento alcalino la fracción de la sílice con menor grado de cristalinidad resulta más reactiva, disolviéndose en mayor proporción. La sílice precipitada, de acuerdo con lo esperado, es significativamente más amorfa que la ceniza de partida y la ceniza tratada, detectándose únicamente un pico de difracción ancho y poco intenso a $2\theta=22,0^\circ$ -la posición de difracción más intensa asociada a la cristobalita [59]-. Los espectros FTIR de la ceniza de partida, la ceniza tratada y la sílice precipitada muestran únicamente bandas infrarrojas indicativas de sílice -1070 cm^{-1} y 790 cm^{-1} -, siendo el espectro de la sílice precipitada el que más se aproxima al de sílice pura [61].

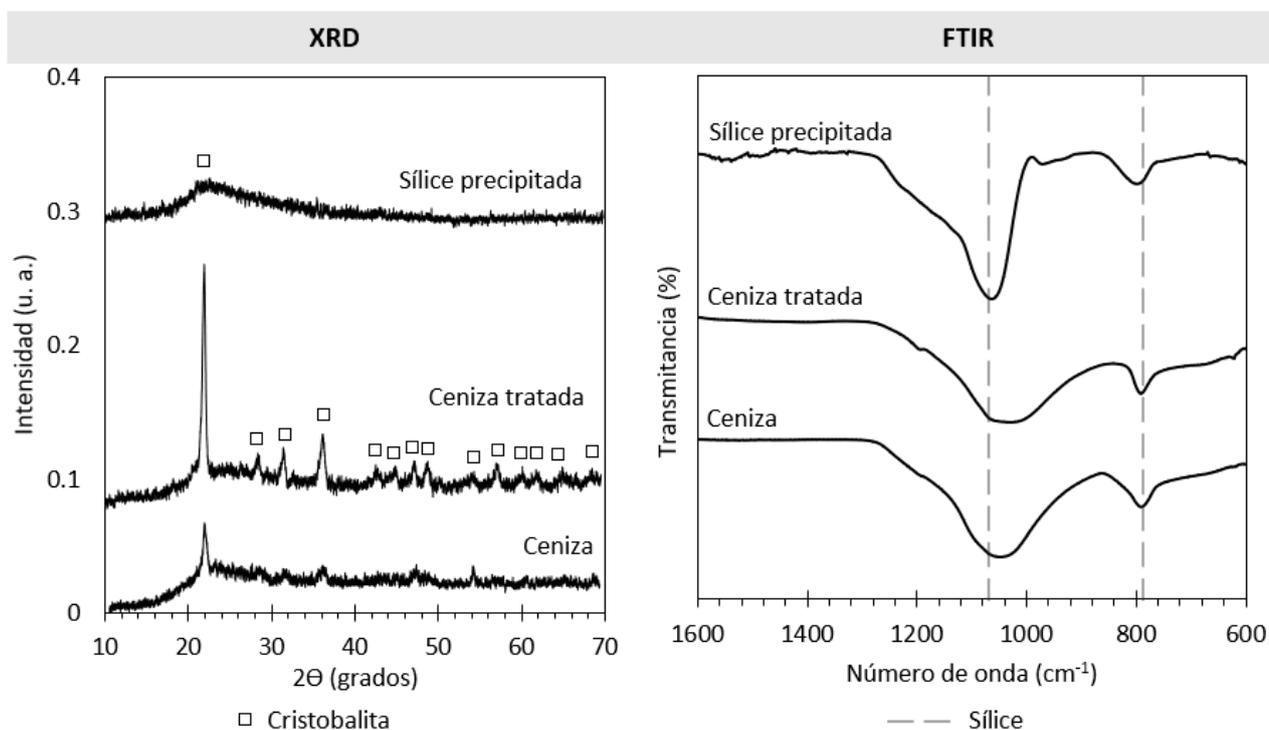


Figura 25. Difractogramas XRD y espectros FTIR de la ceniza de cáscara de arroz original, la ceniza de cáscara de arroz tratada y la sílice precipitada.

4.4 Reducción carbotérmica y nitruración de la ceniza de cáscara de arroz con relación carbono a sílice ajustada

4.4.1 Efecto de la temperatura de meseta

Mediante reducción carbotérmica y nitruración de la ceniza de cáscara de arroz tratada se obtuvo un escaso desarrollo de whiskers para la temperatura de meseta de 1200°C . Para 1250°C se produjo un desarrollo levemente superior, mientras que para 1320°C el crecimiento de whiskers fue marcado. Los mejores resultados se obtuvieron para 1400°C , con un crecimiento de whiskers significativo. Los whiskers se desarrollaron tanto sobre la superficie del crisol y la tapa, como sobre el material residual dentro del crisol, siendo el crecimiento sobre este último significativamente superior al observado cuando la ceniza de cáscara de arroz de partida fue sometida a reducción carbotérmica y nitruración en las mismas condiciones. La Figura 26 muestra micrografías ópticas de los resultados obtenidos partiendo de ceniza de cáscara de arroz tratada para la temperatura de meseta de 1400°C .



Figura 26. Micrografía óptica de los resultados del ensayo a 1400°C empleando ceniza de cáscara de arroz tratada. Crisol con material residual (izquierda) y whiskers sobre material residual dentro del crisol (derecha).

Los whiskers desarrollados a partir de la ceniza de cáscara de arroz tratada presentaron largos en el rango de los milímetros, con anchos de sección entre aproximadamente 100 nm y 500 nm. La Figura 27 y la Figura 28 muestran micrografías SEM de los whiskers obtenidos a partir de la ceniza tratada para la totalidad de las temperaturas de meseta ensayadas, donde puede observarse que al aumentar la temperatura de meseta del tratamiento térmico los whiskers obtenidos presentaron progresivamente una dirección de crecimiento más uniforme en toda su extensión.

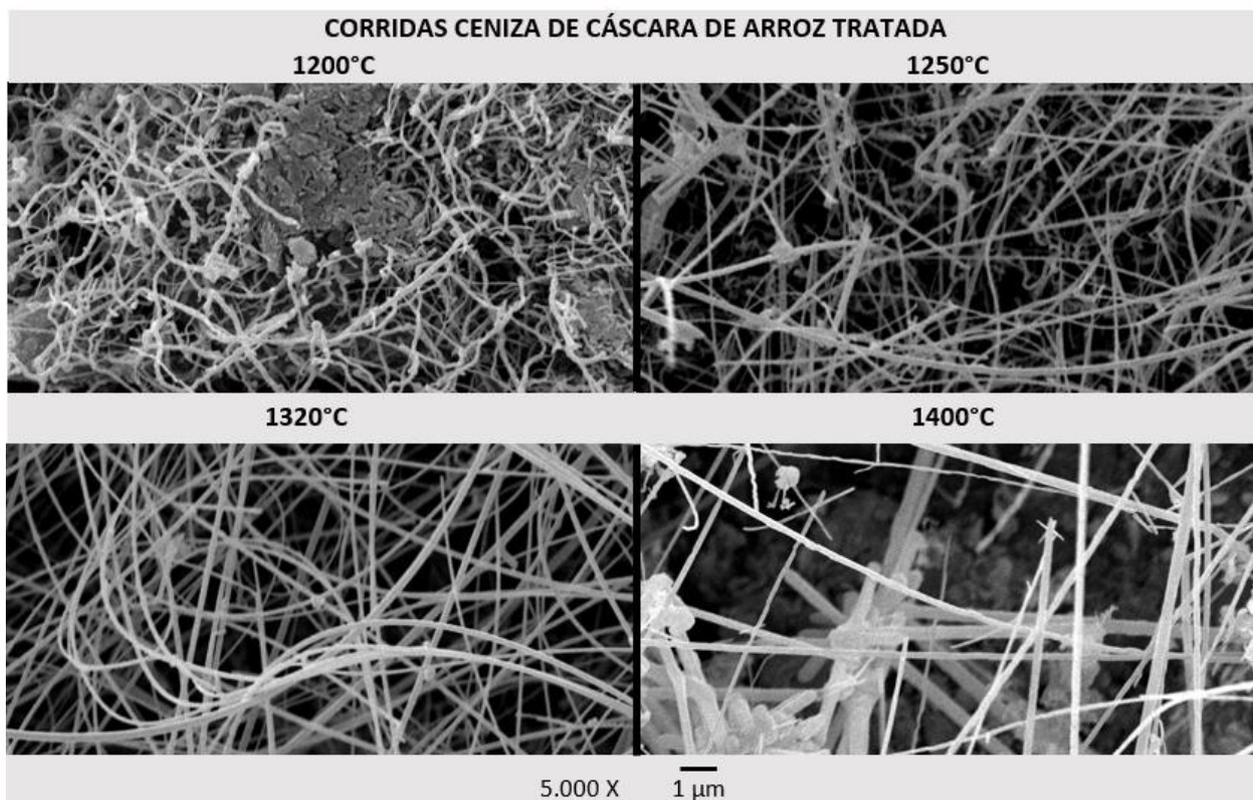


Figura 27. Imágenes SEM de los whiskers desarrollados sobre la superficie del crisol para las diferentes temperaturas de meseta ensayadas partiendo de ceniza de cáscara de arroz tratada (5.000 X).

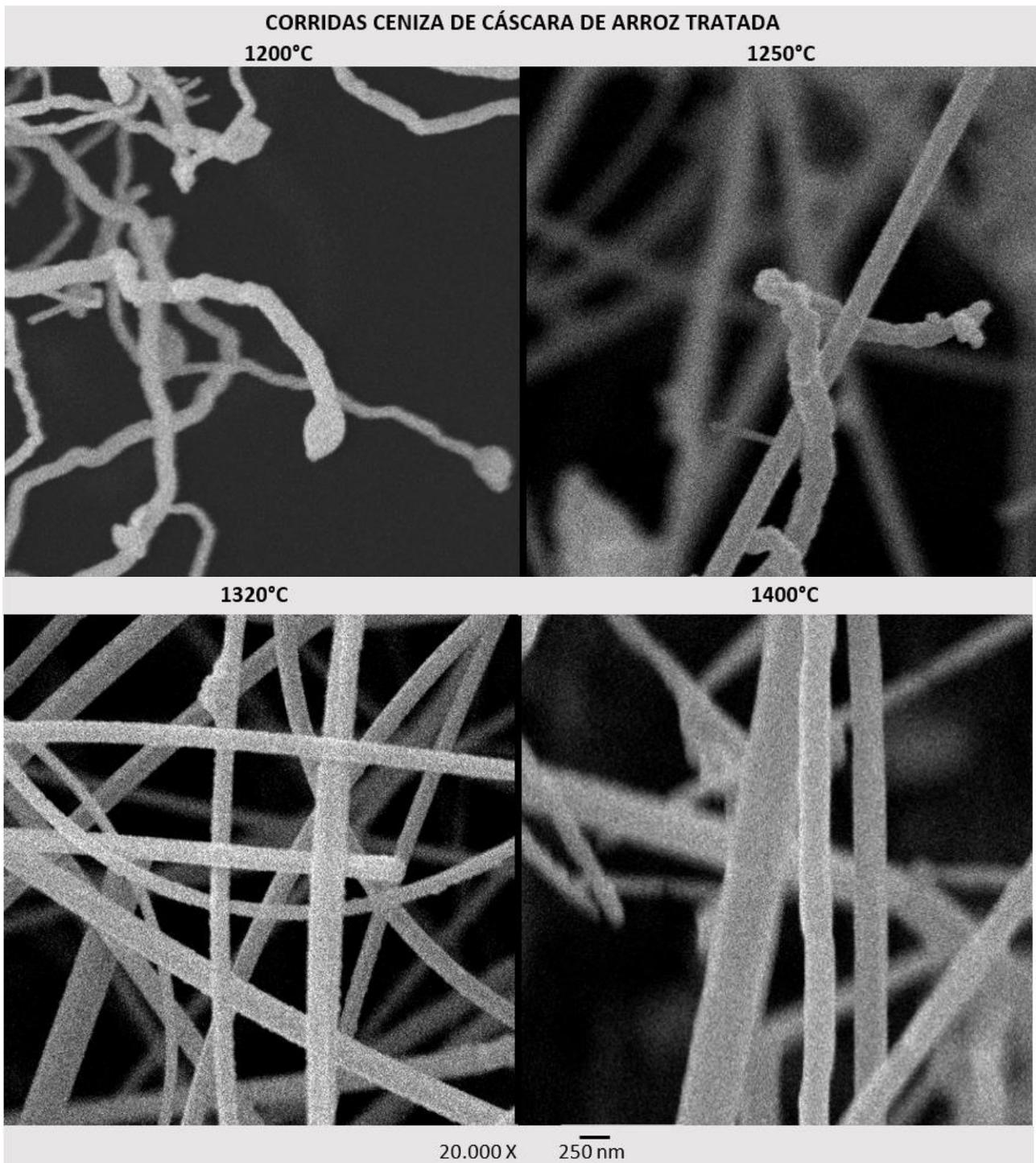


Figura 28. Imágenes SEM de los whiskers desarrollados sobre la superficie del crisol para las diferentes temperaturas de meseta ensayadas partiendo de ceniza de cáscara de arroz tratada (20.000 X).

El mayor desarrollo de whiskers sobre el material residual dentro del crisol para la ceniza tratada en comparación con la ceniza de origen, e inclusive con la cáscara de arroz utilizada en ensayos previos, podría deberse a varios factores.

En primer lugar, una mayor área superficial específica podría favorecer la nucleación sobre el material de partida. Considerando las distribuciones granulométricas de los precursores de la reducción carbotérmica y

nitruración, es esperable que la ceniza de cáscara de arroz tratada cuente con una mayor área superficial específica. Se debe considerar además la posibilidad del aumento de la porosidad derivado de la disolución selectiva durante la digestión alcalina. En este sentido, una alta superficie específica y una composición enriquecida en carbono podrían favorecer el crecimiento de whiskers sobre la ceniza de cáscara de arroz tratada.

En segunda instancia, en el caso de la ceniza de cáscara de arroz tratada, podría especularse sobre la existencia de mecanismos de nucleación y crecimiento adicionales. La mayor proporción de impurezas inorgánicas en la ceniza de cáscara de arroz tratada podría habilitar la formación de una fase líquida que favorezca el avance de las reacciones de interés. Esta posibilidad se analiza en mayor profundidad en la sección 4.6.

En contraposición, la mayor relación carbono a sílice en la ceniza de cáscara de arroz tratada en comparación con la ceniza de cáscara de arroz original no parecería ser en sí mismo el principal factor desencadenante del mayor desarrollo de whiskers sobre el material residual dentro del crisol. Esta afirmación se fundamenta en que mediante reducción carbotérmica y nitruración de cáscara de arroz, cuya relación carbono a sílice es francamente superior a la de la ceniza tratada, el crecimiento de whiskers bajo condiciones similares fue marcadamente preferencial sobre la superficie del crisol y de la tapa respecto del material remanente dentro del crisol.

La Figura 29 y la Figura 30 presentan los difractogramas XRD y espectros FTIR de los productos obtenidos a partir de la ceniza de cáscara de arroz tratada, donde se incluyen los respectivos difractogramas y espectros de los productos obtenidos partiendo de la ceniza de cáscara de arroz original en similares condiciones con fines comparativos. Estos resultados indican diferencias significativas en lo obtenido a nivel del material remanente en el crisol para todas las temperaturas de meseta ensayadas, y en la composición de los whiskers obtenidos sobre la superficie del crisol para la temperatura de meseta de 1400°C.

En el caso del material residual derivado del procesamiento de la ceniza de cáscara de arroz tratada, al aumentar la temperatura de meseta se observa una creciente presencia de oxinitruro de silicio desde 1200°C hasta 1320°C –picos XRD asociados a oxinitruro de silicio a $2\theta = 19,1^\circ; 20,1^\circ; 26,5^\circ; 32,7^\circ; 34,5^\circ; 37,1^\circ; 37,7^\circ$ y $39,4^\circ$ [65] y bandas infrarrojas atribuibles a oxinitruro de silicio a 982 cm^{-1} , 938 cm^{-1} , 893 cm^{-1} y 677 cm^{-1} [64]–, mientras que para 1400°C además de oxinitruro de silicio se detecta nitruro de silicio α –picos XRD a $2\theta = 20,6^\circ; 26,5^\circ; 31,2^\circ; 34,7^\circ; 35,5^\circ$ y $39,2^\circ$ [63] y bandas infrarrojas a 882 cm^{-1} y 840 cm^{-1} [62]–, y nitruro de silicio β –picos XRD a $2\theta = 27,1^\circ; 33,7^\circ$ y $36,0^\circ$ [66]–. Este fenómeno se acompaña de una disminución paulatina de sílice sin reaccionar en el material residual dentro del crisol –picos XRD asociados a cristobalita a $2\theta = 22,0^\circ; 28,5^\circ; 31,5^\circ$ y $36,3^\circ$ [59] y bandas infrarrojas asociadas a sílice principalmente a 1070 cm^{-1} y 790 cm^{-1} [61]–, resultando indetectable para la temperatura de meseta de 1400°C.

La composición del contenido del crisol luego del tratamiento térmico para los ensayos que mostraron mayor desarrollo de whiskers, es decir, los ensayos realizados a las temperaturas de meseta de 1320°C y 1400°C, fue determinada mediante el refinamiento de Rietveld. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9. Composición (% en peso) determinada a través del refinamiento de Rietveld del material residual dentro del crisol para los ensayos realizados a las temperaturas de meseta de 1320°C y 1400°C partiendo de ceniza de cáscara de arroz tratada.

	Si ₃ N ₄ α	Si ₃ N ₄ β	Si ₂ N ₂ O	Cristobalita	Contenido amorfo
1320°C	-	-	36,6	20,2	43,1
1400°C	25,0	14,1	41,6	-	19,2

A diferencia de lo obtenido para la ceniza de cáscara de arroz tratada, como se ha mencionado anteriormente, en el caso de la ceniza de cáscara de arroz original, en el material residual dentro del crisol para todas las temperaturas de meseta ensayadas se observa principalmente sílice sin reaccionar, con escasos indicios de oxinitruro de silicio.

En cuanto al crecimiento de whiskers sobre la superficie del crisol y la tapa, para la temperatura de meseta de 1400°C partiendo de la ceniza de cáscara de arroz tratada se obtuvieron whiskers de nitruro de silicio α – picos XRD a 2θ = 20,6°; 31,2°; 34,7°; 35,5° y 39,2° [63] y bandas infrarrojas a 922 cm⁻¹, 882 cm⁻¹, 840 cm⁻¹ y 683 cm⁻¹ [62]–, y de nitruro de silicio β –picos XRD a 2θ = 33,7° y 36,0° [66]–, mientras que para la ceniza de origen se desarrollaron whiskers de oxinitruro de silicio. En cambio, para las temperaturas de meseta de 1250°C y 1320°C, al igual que para la ceniza de cáscara de arroz original, los whiskers desarrollados sobre la superficie del crisol y tapa a partir de la ceniza de cáscara de arroz tratada exhiben indicios de oxinitruro de silicio – bandas infrarrojas a 1070 cm⁻¹, 982 cm⁻¹, 893 cm⁻¹ y 677 cm⁻¹ [64] junto con picos XRD a 2θ = 20,1° y 37,7° [65]–. Aquí también, la mayor intensidad relativa de la banda infrarroja a 1070 cm⁻¹, asociada a la vibración del enlace Si-O [61], podría indicar una mayor proporción de oxígeno en comparación con oxinitruro de silicio estequiométrico. Finalmente, para la temperatura de meseta de 1200°C, de igual manera que para la ceniza de cáscara de arroz original, no se detectaron indicios de oxinitruro de silicio ni de nitruro de silicio sobre la superficie del crisol y de la tapa en el caso de la ceniza de cáscara de arroz tratada.

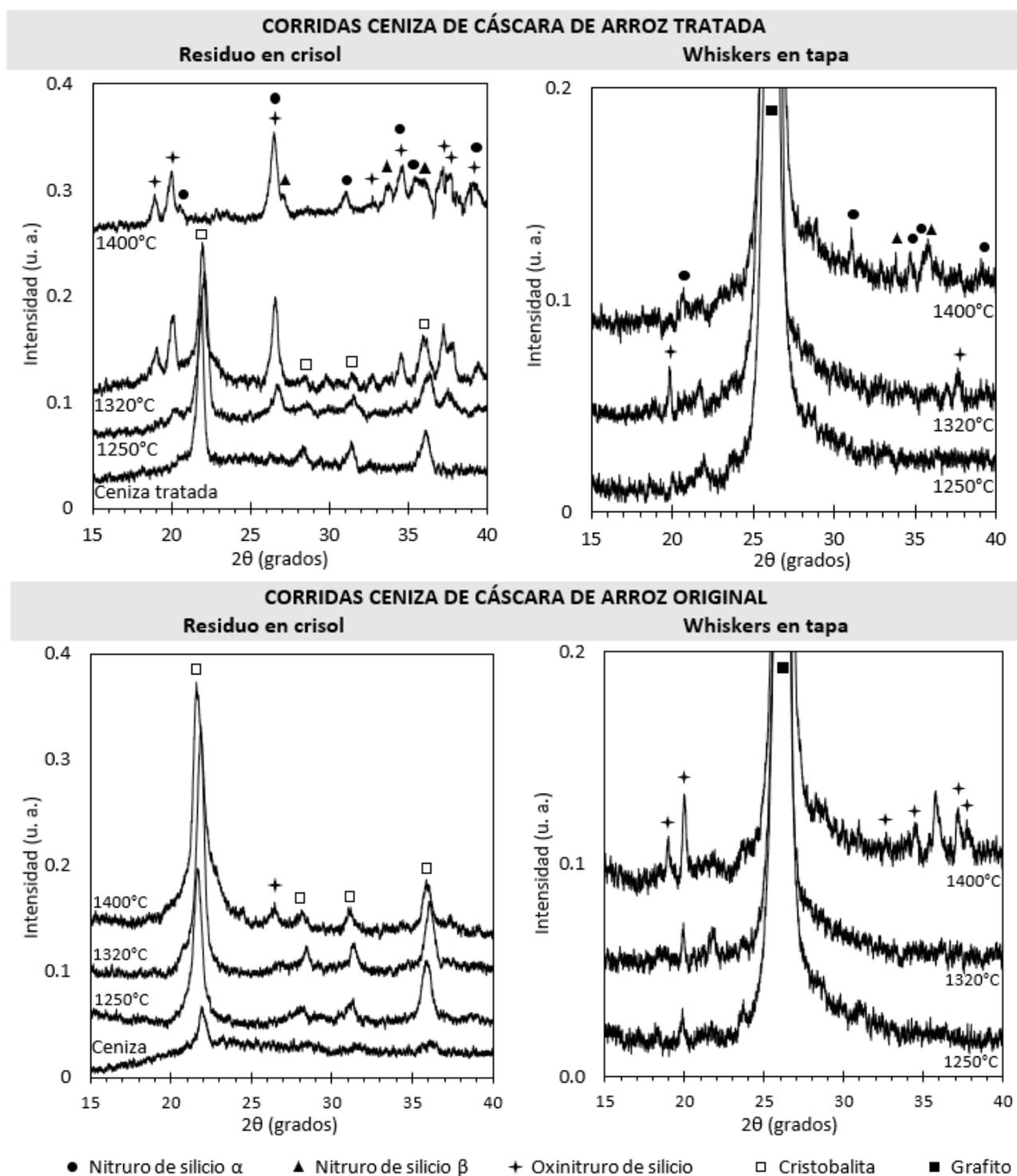


Figura 29. Difractogramas XRD de los ensayos partiendo de ceniza de cáscara de arroz tratada (arriba) y ceniza de cáscara de arroz original (abajo). Material residual dentro del crisol (izquierda) y whiskers depositados sobre la tapa del crisol (derecha). Los difractogramas de la ceniza de cáscara de arroz tratada y la ceniza de cáscara de arroz original se incluyen para facilitar la comparación.

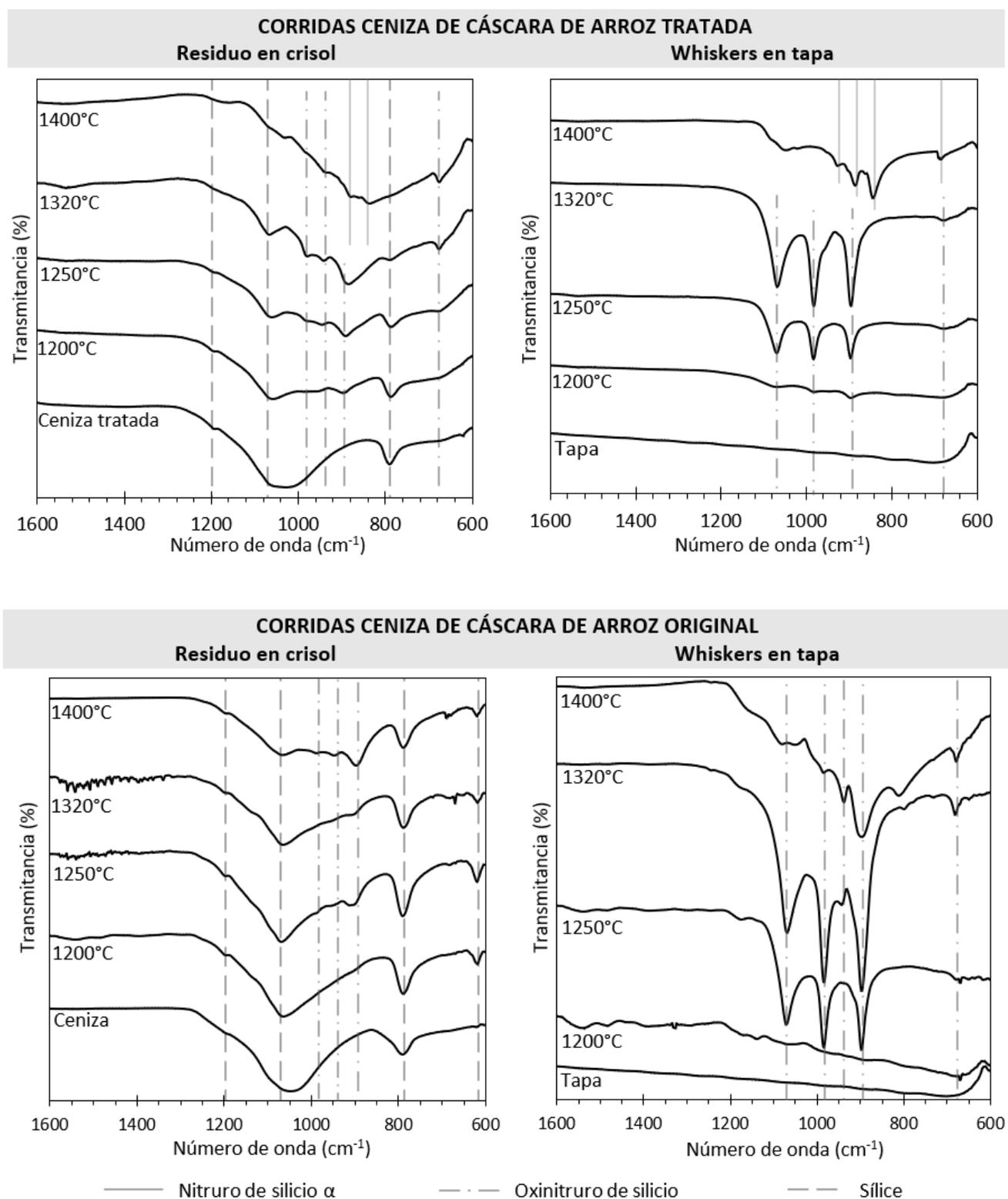


Figura 30. Espectros FTIR de los ensayos partiendo de ceniza de cáscara de arroz tratada (arriba) y ceniza de cáscara de arroz original (abajo). Material residual dentro del crisol (izquierda) y whiskers depositados sobre la tapa del crisol (derecha). Los espectros de la ceniza de cáscara de arroz tratada, la ceniza de cáscara de arroz original y la tapa sin whiskers se incluyen para facilitar la comparación.

El haber obtenido whiskers de nitruro de silicio sobre la superficie de grafito –donde la presencia relativa de carbono es naturalmente más elevada– y una mezcla de oxinitruro y nitruro de silicio en el material residual dentro del crisol para la temperatura de meseta de 1400°C, podría indicar que para lograr una conversión efectiva del material de partida a nitruro de silicio es necesaria una mayor presencia de carbono. Si bien la relación carbono a sílice en la ceniza tratada fue ajustada a un valor superior al estequiométrico para producir nitruro de silicio mediante reducción carbotérmica y nitruración, dicha relación podría verse reducida por gasificación parcial del material carbonoso durante la rampa de calentamiento previo a que se alcancen las condiciones que permiten el avance de las reacciones deseadas a una velocidad apreciable.

Para estimar la relación carbono a sílice que provee la ceniza de cáscara de arroz tratada cuando el proceso de interés comienza a darse en el horno, se sometió dicho material a una rampa de calentamiento hasta 1200°C seguida inmediatamente por la rampa de enfriamiento, bajo las mismas condiciones que las corridas experimentales, pero omitiendo el tiempo destinado a la temperatura de meseta. No se detectaron indicios de reacciones de reducción carbotérmica y nitruración al finalizar este ensayo. Las pérdidas por ignición en base seca del material remanente de esta corrida fueron de 24,9%. Si suponemos que, luego de este ensayo, la composición del material inorgánico no se ve alterada y que las pérdidas por ignición se corresponden con carbono, la relación molar carbono a sílice puede estimarse en 1,9 para la ceniza de cáscara de arroz tratada, valor levemente inferior al estequiométrico para producir nitruro de silicio mediante reducción carbotérmica y nitruración.

Además de la presencia de carbono en el material de partida, debe tenerse en cuenta el aporte otorgado por la superficie de grafito del crisol y la tapa, el cual resultó de gran relevancia en los resultados obtenidos a partir de la ceniza de cáscara de arroz original. Si bien para la ceniza de cáscara de arroz tratada se logró obtener whiskers de nitruro de silicio sobre la superficie del crisol y la tapa para la temperatura de meseta de 1400°C sin la necesidad de una elevada relación superficie de grafito a material de partida, es decir, empleando la relación superficie de grafito a material de partida otorgada por el llenado al ras de los crisoles, dicha relación no aseguró la obtención de whiskers de nitruro de silicio a temperaturas de meseta inferiores.

Por lo tanto, podría argumentarse que para lograr una mayor conversión del material de partida a nitruro de silicio fuera necesario un mayor aporte de carbono, el cual podría ser obtenido mediante una relación carbono a sílice en la ceniza tratada superior, o a través de una mayor relación superficie de grafito a ceniza de cáscara de arroz tratada. En particular, si comparamos los resultados alcanzados utilizando ceniza de cáscara de arroz tratada con los obtenidos empleando cáscara de arroz, notamos una mayor tendencia a la producción de whiskers de nitruro de silicio para la cáscara de arroz, materia prima que presenta una relación carbono a sílice superior, y a su vez, debido a sus condiciones de empaque, permite una relación más elevada de superficie de grafito a material de partida en un llenado al ras del crisol.

En comparación con trabajos diferentes, Liu y otros [19] bajo condiciones similares a las empleadas en este trabajo pero partiendo de diferentes materias primas, obtuvieron una tendencia similar a la aquí presentada al variar la temperatura de meseta del tratamiento térmico, con oxinitruro de silicio siendo el producto principal a temperaturas intermedias y obteniendo una mezcla de oxinitruro y nitruro de silicio a temperaturas más elevadas. Por otro lado, Splinter y otros [18] partiendo de sílice y carbón de alta pureza con relación molar carbono a sílice de 1,5 y agregado de CaO como catalizador obtuvieron oxinitruro de silicio con una conversión inferior al 15% luego de 6 h de tratamiento térmico a la temperatura de meseta de 1400°C. En el trabajo presentado en esta tesis, en cambio, se logró una elevada conversión a la temperatura de meseta de 1400°C utilizando un tiempo de meseta significativamente inferior. Adicionalmente, Yu y otros [38] lograron una conversión parcial de ceniza de cáscara de arroz con relación carbono a sílice ajustada al valor de 2,7 tras someterla a un proceso de reducción carbotérmica y nitruración a una temperatura de meseta de 1400°C por 4 h. Comparativamente, en el trabajo que se discute en esta tesis se logró una elevada conversión a la temperatura de meseta de 1400°C utilizando una relación carbono a sílice inferior, lo que permite una mayor obtención de whiskers a expensas de una menor recuperación de sílice precipitada.

4.5 Evaluación de reproducibilidad y homogeneidad

Se realizó un análisis de reproducibilidad de los resultados obtenidos bajo condiciones favorables para cada uno de los materiales de partida de la reducción carbotérmica y nitruración ensayados. En todos los casos el tratamiento térmico fue realizado en presencia de superficies de grafito, se utilizó una temperatura de meseta de 1400°C, y la relación superficie de grafito a materia prima fue la proporcionada por el llenado al ras de los crisoles.

Se realizaron dos repeticiones adicionales para la cáscara de arroz y la ceniza de cáscara de arroz, con lo cual se obtuvieron tres repeticiones para cada una de estas materias primas. En el caso de la ceniza de cáscara de arroz tratada se buscó evaluar no sólo la reproducibilidad del proceso de reducción carbotérmica y nitruración, sino también la reproducibilidad del proceso total, incluyendo la etapa de obtención de ceniza de cáscara de arroz tratada con la relación carbono a sílice deseada. Con este fin, se llevó a cabo una nueva digestión alcalina de la ceniza de cáscara de arroz utilizando las condiciones descriptas en el apartado 3.2, realizándose dos corridas de reducción carbotérmica y nitruración para cada una de las cenizas obtenidas, con lo cual se consiguió un total de cuatro repeticiones.

A su vez, con el fin de evaluar la homogeneidad de los resultados obtenidos dentro de cada corrida experimental, se analizó para cada corrida el material residual dentro del crisol correspondiente a tres zonas diferentes, así como los whiskers depositados sobre tres regiones distintas de las superficies de grafito.

Los productos resultantes en cada caso fueron analizados mediante espectroscopía de reflectancia total atenuada de infrarrojos por transformada de Fourier. Esta técnica de caracterización fue seleccionada debido a su carácter no destructivo, su capacidad de tratamiento de muestras pequeñas, y su sencillez.

La Figura 31 presenta los espectros FTIR de los productos obtenidos a partir de los ensayos de reproducibilidad para la cáscara de arroz, donde puede observarse la similitud en los resultados generados a lo largo de las tres repeticiones en la totalidad de las regiones analizadas. Tanto en el material residual dentro del crisol como en los whiskers depositados sobre las superficies de grafito se detectan bandas infrarrojas asociadas a la presencia de nitruro de silicio α .

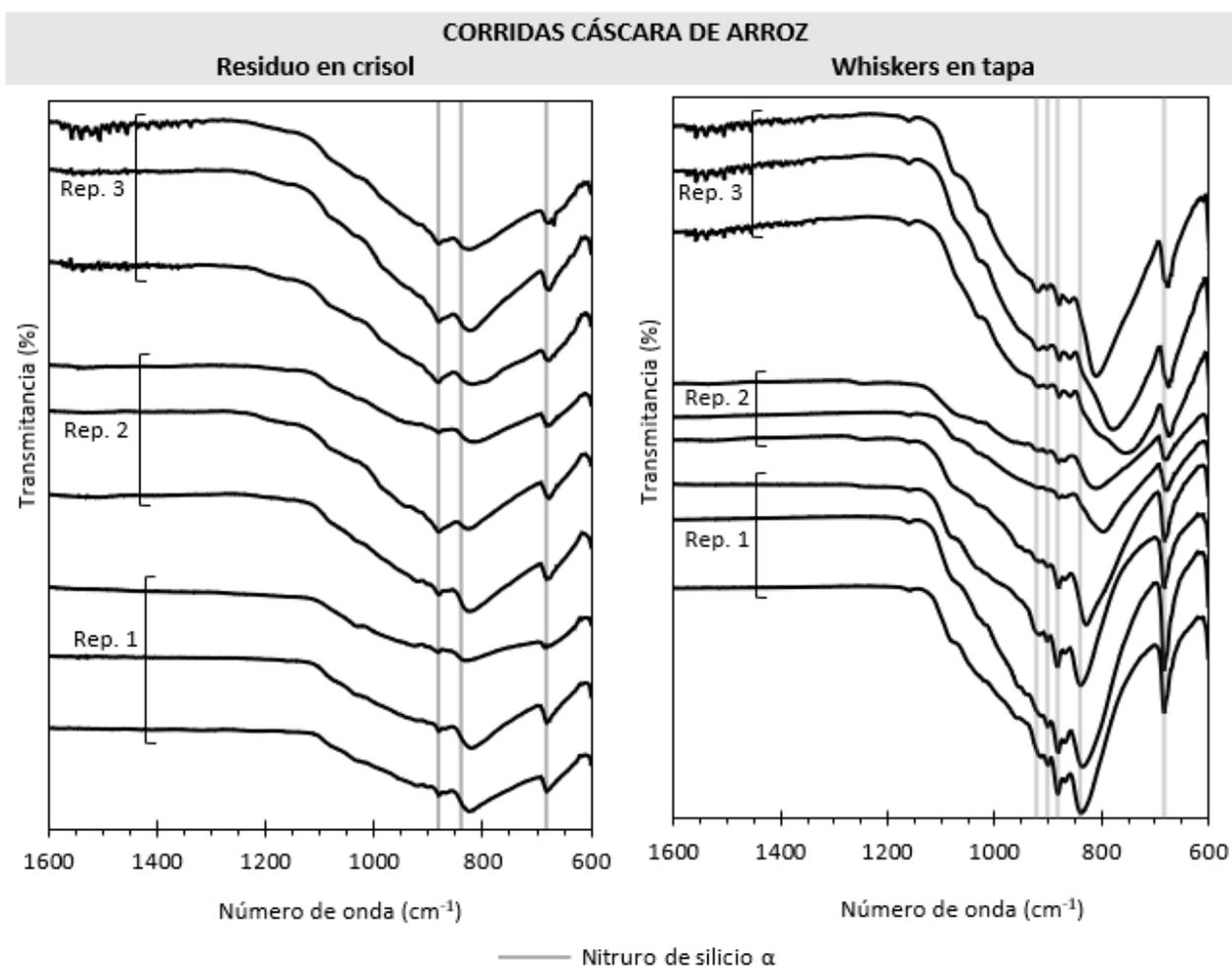


Figura 31. Espectros FTIR de las corridas partiendo de cáscara de arroz para la temperatura de meseta de 1400°C, implementando un llenado al ras de los crisoles y en presencia de superficies de grafito. Material residual dentro del crisol (izquierda) y whiskers depositados sobre la tapa del crisol (derecha). Para cada corrida, indicada con Rep. 1, 2 y 3, se analizó el material residual dentro del crisol correspondiente a tres zonas diferentes, así como los whiskers depositados sobre tres regiones distintas de las superficies de grafito.

La Figura 32 muestra los espectros FTIR de los productos obtenidos a partir de los ensayos de reproducibilidad para la ceniza de cáscara de arroz original. En este caso se observan espectros similares para las tres repeticiones en la totalidad de las regiones analizadas para el material residual dentro del crisol, mientras que los espectros de los whiskers depositados sobre las superficies de grafito muestran mayor similitud dentro de una misma corrida. Sin embargo, en todos los casos, las bandas infrarrojas de los whiskers depositados sobre las superficies de grafito son indicativas de la presencia de oxinitruro de silicio.

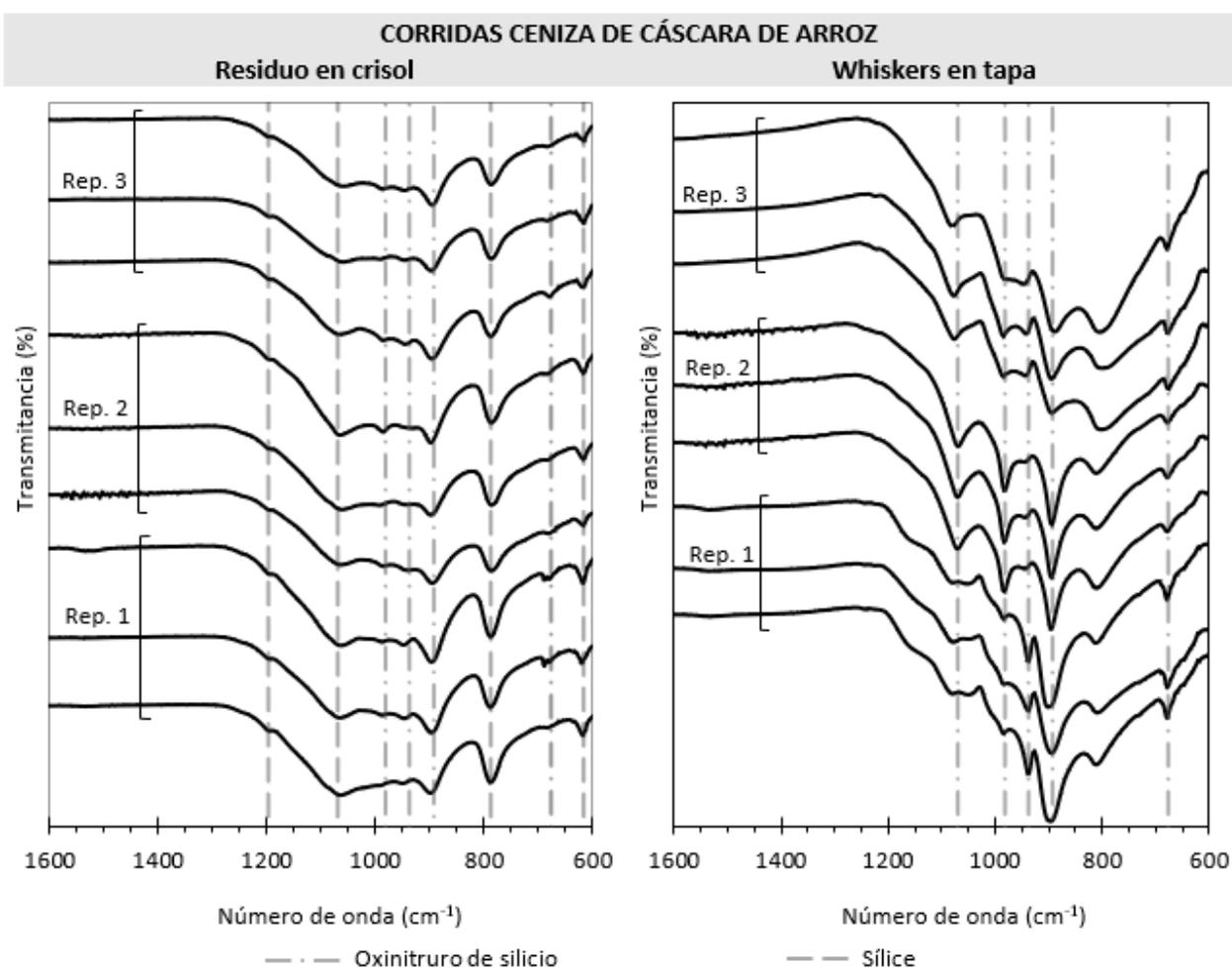


Figura 32. Espectros FTIR de las corridas partiendo de ceniza de cáscara de arroz original para la temperatura de meseta de 1400°C, implementando un llenado al ras de los crisoles y en presencia de superficies de grafito. Material residual dentro del crisol (izquierda) y whiskers depositados sobre la tapa del crisol (derecha). Para cada corrida, indicada con Rep. 1, 2 y 3, se analizó el material residual dentro del crisol correspondiente a tres zonas diferentes, así como los whiskers depositados sobre tres regiones distintas de las superficies de grafito.

La Figura 33 muestra los espectros FTIR de los productos obtenidos a partir de los ensayos de reproducibilidad para la ceniza de cáscara de arroz tratada. En las repeticiones 1 y 2 se empleó ceniza tratada con relación molar carbono a sílice de 2,5, mientras que la relación molar carbono a sílice de la ceniza tratada

utilizada en las repeticiones 3 y 4 fue de 2,4. Puede observarse a partir de la Figura 33 que la reproducibilidad en los resultados obtenidos dentro de cada ceniza tratada es superior en comparación con lo obtenido en repeticiones de cenizas tratadas diferentes. En particular, en el material residual dentro del crisol para las repeticiones 1 y 2 se observan bandas compatibles con nitruro de silicio α junto con bandas indicativas de oxinitruro de silicio, mientras que para las repeticiones 3 y 4 únicamente se detectan bandas asociadas a la presencia de oxinitruro de silicio. Por otro lado, para los whiskers desarrollados sobre las superficies de grafito, en la totalidad de los espectros se detectan bandas infrarrojas asociadas a la presencia de nitruro de silicio α pero dentro de una misma corrida en algunas zonas se observan bandas infrarrojas correspondientes a oxinitruro de silicio mientras que en otras no, lo cual podría indicar zonas de whiskers con diferente composición.

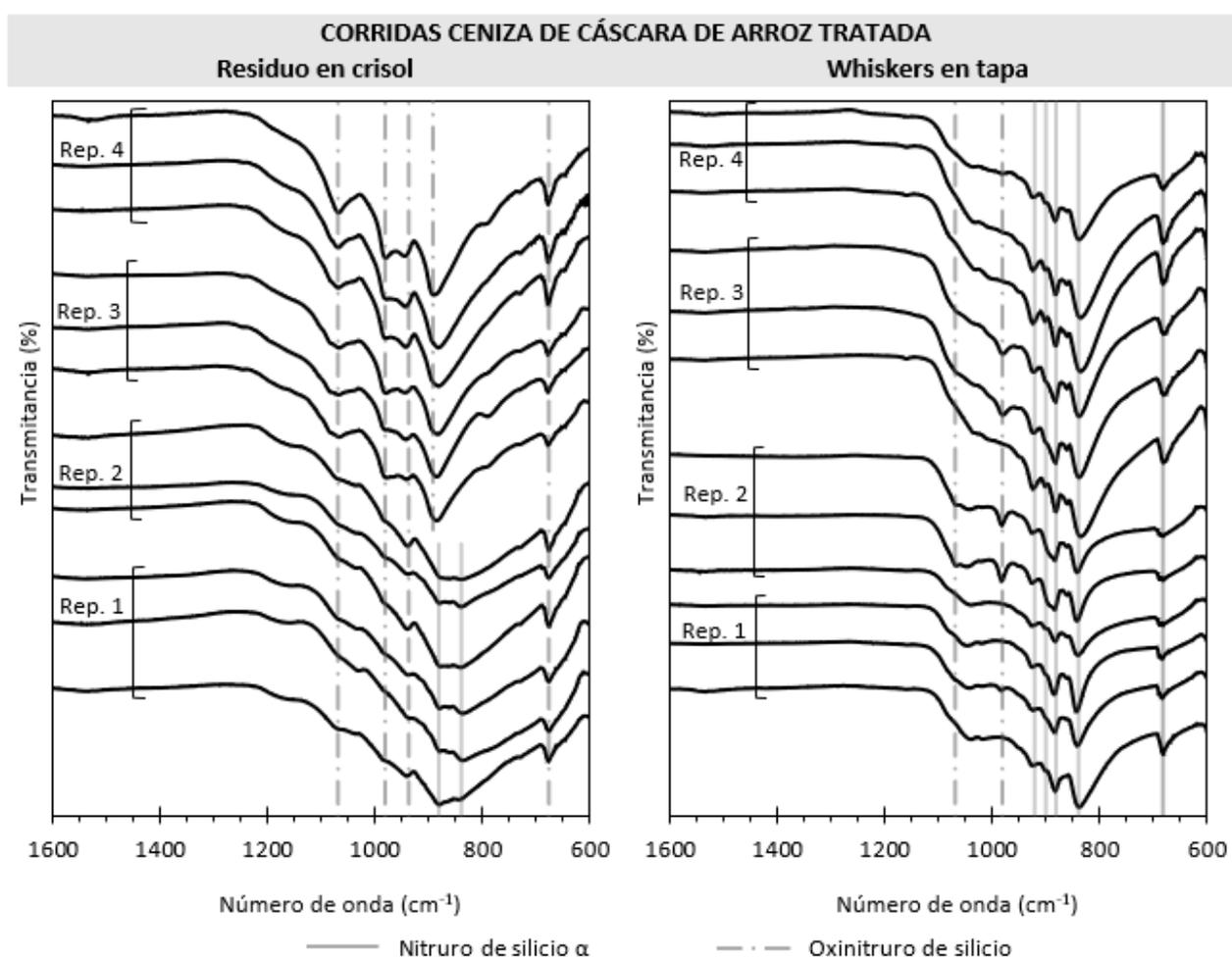


Figura 33. Espectros FTIR de las corridas partiendo de ceniza de cáscara de arroz tratada para la temperatura de meseta de 1400°C, implementando un llenado al ras de los crisoles y en presencia de superficies de grafito. Material residual dentro del crisol (izquierda) y whiskers depositados sobre la tapa del crisol (derecha). Para cada corrida, indicada con Rep. 1, 2, 3 y 4, se analizó el material residual dentro del crisol correspondiente a tres zonas diferentes, así como los whiskers depositados sobre tres regiones distintas de las superficies de grafito.

4.6 Mecanismos

Los resultados obtenidos en este trabajo pueden ser explicados a través de los mecanismos de reducción carbotérmica y nitruración presentados en el Capítulo 2. En el caso de la cáscara de arroz y la ceniza de cáscara de arroz original el mecanismo VS podría ser preponderante, mientras que una combinación del mecanismo VS, el mecanismo VLS y una modificación de este último podrían estar presentes en el caso de la ceniza de cáscara de arroz tratada.

El desarrollo de whiskers sobre las tapas de los crisoles observado para la totalidad de los materiales de partida de la reducción carbotérmica y nitruración ensayados es indicativo de la formación de un intermediario gaseoso a base de silicio. Teniendo en cuenta que la fuente de silicio, es decir, el material de partida, y la tapa del crisol no se encuentran originalmente en contacto, el silicio encontrado en los whiskers debe trasladarse en fase gaseosa desde el precursor hasta la superficie de la tapa del crisol. Este hecho se condice con lo propuesto en bibliografía, donde es comúnmente aceptado que las reacciones de obtención de nitruros por reducción carbotérmica y nitruración ocurren a través del intermediario $\text{SiO}_{(g)}$.

El crecimiento preferencial de whiskers de nitruro de silicio α tanto sobre superficies de grafito como de alúmina observado para la cáscara de arroz cuando se utilizaron crisoles de alúmina con tapas de grafito, podría indicar que la reacción de formación de nitruro de silicio que involucra al carbono en estado sólido (ver ec. 6) no sería la de mayor relevancia, ya que en dicho caso debería haberse obtenido mayor desarrollo de whiskers sobre las superficies de grafito en comparación con las superficies de alúmina. Puede especularse que la formación de oxinitruro de silicio, al ser un compuesto similar, se comporte de forma análoga. De este modo, la formación de nitruro y oxinitruro de silicio mediante reducción carbotérmica y nitruración se llevaría a cabo preferentemente a través de las reacciones 7 y 9 en comparación con las reacciones 6 y 8 respectivamente.

La mayor producción de whiskers observada al emplear superficies de grafito cuando se partió de cáscara de arroz y ceniza de cáscara de arroz original podría deberse a que estas superficies favorecieran la regeneración del agente reductor $\text{CO}_{(g)}$ (ver ec. 5), impulsando a la vez la reducción de sílice (ver ec. 4) y la formación de los productos de interés (ver ecs. 7 y 9).

Por otro lado, en varias oportunidades y en condiciones que abarcan la totalidad de los materiales de partida se observó para una misma corrida experimental la presencia de whiskers de nitruro de silicio sobre las superficies de grafito, mientras que sobre el material residual dentro del crisol se encontraron indicios de oxinitruro de silicio. Esto podría deberse a la existencia sobre las superficies de grafito de una mayor presencia relativa del agente reductor $\text{CO}_{(g)}$ junto con una menor presencia relativa del intermediario $\text{SiO}_{(g)}$ teniendo en cuenta que el $\text{CO}_{(g)}$ puede ser obtenido a partir de grafito (ver ec. 5) y que el $\text{SiO}_{(g)}$ se obtiene a partir de la sílice presente en las materias primas.

El crecimiento de whiskers sobre la superficie de los crisoles y las tapas es a su vez un indicio de la presencia del mecanismo VS, ya que dichas superficies se encuentran prácticamente libres de impurezas metálicas capaces de generar fases líquidas que habiliten el mecanismo VLS a las temperaturas ensayadas. En este sentido, en el caso de la cáscara de arroz el escaso desarrollo de whiskers sobre el material residual dentro del crisol, que debería contar con suficiente aporte de carbono, así como con una mayor concentración de impurezas metálicas en comparación con las superficies del crisol y la tapa, indica que el mecanismo VLS no sería el principal. En el caso de la ceniza de cáscara de arroz original, que cuenta con un mayor tenor de impurezas metálicas que podrían favorecer el mecanismo VLS, el escaso desarrollo de whiskers observado sobre el material residual dentro del crisol podría deberse a la escasez de carbono aportado por el precursor.

En cambio, el mayor crecimiento de whiskers sobre el material residual de la ceniza de cáscara de arroz tratada podría explicarse mediante el mecanismo VLS junto con una modificación de este último. Mientras que en algunos de los extremos de los whiskers obtenidos a la temperatura de meseta de 1200°C se observa una estructura esférica (ver Figura 28), sugiriendo la presencia del mecanismo VLS, para temperaturas de meseta superiores a 1200°C, si bien no se detectaron esferas en los extremos de los whiskers obtenidos, pudiera ser factible un fenómeno similar. Podría argumentarse que, al aumentar la temperatura, se agregaran impurezas inorgánicas extra al material fundido, tal que éste cuente con una composición que lo haga más afín por efectos superficiales a permanecer en contacto con la ceniza de cáscara de arroz tratada. Al permanecer la fase líquida en contacto con el precursor, el frente de reacción se encontraría sobre dicho material, y, por lo tanto, el crecimiento de los whiskers se daría a través del extremo cercano al material de partida. Si a su vez la cantidad de material fundido fuera lo suficientemente importante como para que no se formen gotas, sino un recubrimiento de la ceniza tratada, no se formarían estructuras esféricas en los extremos de los whiskers. La modificación del mecanismo VLS propuesta se esquematiza en la Figura 34. Un mecanismo de crecimiento similar, que implica la formación de una fase líquida en forma de gotas sobre el sustrato, es descrito por Liu y otros al obtener whiskers de nitruro de silicio α a partir de cuarzo y grafito empelando un proceso de reducción carbotérmica y nitruración en presencia de un catalizador a base de hierro [56].

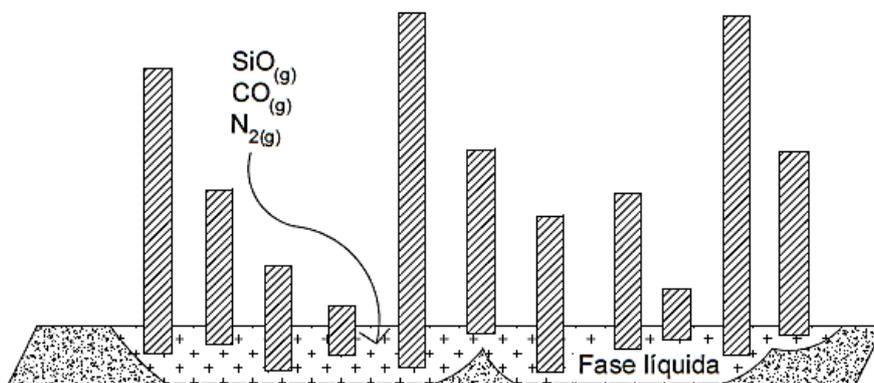


Figura 34. Modificación propuesta sobre el mecanismo VLS para la obtención de whiskers de nitruro y oxinitruro de silicio a través de reducción carbotérmica y nitruración de la ceniza de cáscara de arroz tratada.

Capítulo 5 Conclusiones

Cáscara de arroz y ceniza de cáscara de arroz proveniente de una planta local de cogeneración fueron utilizadas como precursores para producir whiskers de nitruro de silicio α y β , y oxinitruro de silicio mediante reducción carbotérmica y nitruración. Mientras que la cáscara de arroz fue utilizada tal cual es recibida, en el caso de la ceniza de cáscara de arroz, además de ensayar su uso sin pretratamientos, se desarrolló un proceso de digestión alcalina que permitió ajustar la relación carbono a sílice, y obtener a la vez, sílice precipitada.

Los whiskers de nitruro de silicio α obtenidos en este trabajo presentaron secciones rectangulares de entre aproximadamente 100 nm hasta 1 μm , mientras que los whiskers de oxinitruro de silicio contaron con secciones de entre aproximadamente 100 nm hasta 500 nm. El largo de los whiskers se encontró en el rango de los milímetros.

Para todos los materiales de partida de la reducción carbotérmica y nitruración ensayados se observaron reacciones más vigorosas al aumentar la temperatura de meseta del tratamiento térmico, obteniéndose los mejores resultados para 1400°C.

Mediante reducción carbotérmica y nitruración de cáscara de arroz se obtuvieron whiskers de nitruro de silicio α . Si bien para la cáscara de arroz la presencia de superficies de grafito promovió el desarrollo de whiskers, fue posible obtener el producto de interés en ausencia de las mismas. Por otro lado, el producto predominante al partir de ceniza de cáscara de arroz sin pretratamientos fue whiskers de oxinitruro de silicio. En este caso las superficies de grafito resultaron necesarias para el desarrollo de whiskers, y, además, una relación superficie de grafito a ceniza lo suficientemente elevada permitió la obtención de whiskers de nitruro de silicio α . Para todas las temperaturas de meseta ensayadas, la cáscara de arroz produjo un mayor desarrollo de whiskers en comparación con la ceniza de cáscara de arroz original bajo las mismas condiciones de reacción.

Los whiskers obtenidos a partir de la reducción carbotérmica y nitruración de la cáscara de arroz y la ceniza de cáscara de arroz original se depositaron preferencialmente sobre las superficies del crisol y la tapa en

comparación con el material residual dentro del crisol. Esto permite una sencilla recuperación del producto de interés mediante cristalización en una superficie separada del material precursor en el sistema de reacción.

La digestión alcalina de la ceniza de cáscara de arroz permitió obtener una ceniza tratada con relación carbono a sílice de 2,5, así como también sílice precipitada de baja cristalinidad y pureza superior al 97%. La ceniza tratada representó el 32,1% en peso de la ceniza de origen, mientras que la sílice precipitada supuso el 63,5% en peso, lo cual implica una recuperación global superior al 95% en peso.

Mediante reducción carbotérmica y nitruración de la ceniza tratada se logró obtener whiskers de nitruro de silicio α y β para la temperatura de meseta de 1400°C. Mientras que sobre la superficie de grafito se desarrollaron únicamente whiskers de nitruro de silicio α y β , sobre el material residual dentro del crisol se obtuvo una mezcla de whiskers de nitruro de silicio α y β , y oxinitruro de silicio, no detectándose presencia de sílice sin reaccionar. Esta situación resulta favorable para el proceso de separación de los whiskers, que implicaría únicamente un “rascado” de las superficies del crisol y la tapa, y la remoción de la materia carbonosa en el material residual dentro del crisol mediante un proceso de quema. Si bien mediante reducción carbotérmica y nitruración de la ceniza de cáscara de arroz tratada fue posible obtener whiskers de oxinitruro de silicio a partir de la temperatura de meseta de 1250°C, principalmente sobre el material residual dentro del crisol, a estas temperaturas intermedias inferiores a 1400°C se detectó también sílice sin reaccionar, lo cual dificulta la separación del producto de interés.

El crecimiento de whiskers sobre el material residual dentro del crisol fue marcadamente superior para la ceniza de cáscara de arroz tratada en comparación con la ceniza de cáscara de arroz de origen, lo cual podría deberse a una mayor área específica y presencia de carbono en la ceniza de cáscara de arroz tratada y a la formación de una fase líquida a partir de dicha materia prima.

Si bien la relación carbono a sílice seleccionada en la ceniza de cáscara de arroz tratada favoreció la obtención de whiskers de nitruro de silicio, logrando obtenerse dicho producto a la temperatura de meseta de 1400°C para la relación superficie de grafito a material de partida otorgada por el llenado del crisol al ras, la relación carbono a sílice implementada no permitió el desarrollo de whiskers de nitruro de silicio en forma predominante. Esto puede deberse a que durante la rampa de calentamiento parte del contenido orgánico en la ceniza de cáscara de arroz tratada se pierde por gasificación, con lo cual al alcanzarse condiciones que favorecen el avance de las reacciones deseadas la relación carbono a sílice en el material reaccionante es inferior a la relación estequiométrica para producir nitruro de silicio por reducción carbotérmica y nitruración. Si bien existe un aporte de carbono por parte del crisol y la tapa de grafito, éste tampoco parece ser suficiente para asegurar la obtención de nitruro de silicio en forma preponderante.

Los resultados obtenidos indican una buena reproducibilidad del proceso de reducción carbotérmica y nitruración llevado a cabo para cada material de partida. Al utilizar cenizas de cáscara de arroz tratadas obtenidas en diferentes repeticiones de ensayos de digestión alcalina la reproducibilidad del proceso global

se ve disminuida. En el caso de la cáscara de arroz y la ceniza de cáscara de arroz original, para una misma corrida experimental se obtuvieron resultados similares en diferentes zonas del material residual dentro del crisol, así como en distintas regiones de las superficies de grafito respectivamente. En el caso de la ceniza de cáscara de arroz tratada se observó una menor homogeneidad en los resultados obtenidos, observándose variaciones en la composición de los whiskers depositados en diferentes regiones de las superficies de grafito.

Los mecanismos de reducción carbotérmica y nitruración propuestos en bibliografía pueden explicar los resultados obtenidos. El mecanismo VS puede ser utilizado para justificar la formación de whiskers de nitruro de silicio y oxinitruro de silicio a partir de cáscara de arroz y ceniza de cáscara de arroz original, mientras que una combinación del mecanismo VS, el mecanismo VLS y una modificación de este último, pueden emplearse en el caso de la ceniza de cáscara de arroz tratada.

A partir de los resultados obtenidos utilizando como materiales de partida de la reducción carbotérmica y nitruración cáscara de arroz y ceniza de cáscara de arroz sin pretratamientos, se publicó el trabajo “ α - Si_3N_4 and $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ whiskers from rice husk and industrial rice husk ash” [67]. Por otro lado, se está preparando un trabajo donde se discuten los resultados referidos al pretratamiento impuesto a la ceniza de cáscara de arroz.

Trabajo futuro

En base a los resultados obtenidos, se plantean varias líneas de trabajo para llevar a cabo en el futuro, las cuales se describen a continuación.

En cuanto al proceso de reducción carbotérmica y nitruración, teniendo en cuenta que para la totalidad de los materiales de partida empleados los mejores resultados fueron obtenidos para una temperatura de meseta de 1400°C, podría pensarse en ensayar temperaturas de meseta superiores. En este sentido debe tenerse en cuenta la posible aparición de otros compuestos estables a mayores temperaturas en condiciones reductoras, como ser el carburo de silicio. También sería interesante ensayar un aumento del tiempo de meseta del tratamiento térmico con el fin de evaluar mejoras en la conversión, junto con posibles alteraciones de las proporciones relativas de los productos de interés. El efecto de otras variables, como ser el caudal del flujo de nitrógeno, y la duración de las rampas de calentamiento y enfriamiento también podría ser analizado. Sin embargo, para la evaluación de varias de las variables indicadas deberá contarse con un horno cuyas especificaciones de operación así lo permitan.

En lo que respecta al pretratamiento evaluado para ajustar la relación carbono a sílice en la ceniza de cáscara de arroz, se plantean varias líneas de trabajo a desarrollar. En primer lugar, teniendo en cuenta que la reducción carbotérmica y nitruración de la ceniza de cáscara de arroz tratada con la relación carbono a sílice empleada produjo una mezcla de whiskers de nitruro y oxinitruro de silicio, podría ensayarse el uso de cenizas con relación carbono a sílice superiores, con el fin de evaluar el efecto sobre la composición relativa de los whiskers obtenidos. En este sentido, resultaría interesante encontrar la relación justa que permita una conversión completa hacia nitruro de silicio. En segunda instancia, considerando que la relación superficie de grafito a materia prima resultó ser un parámetro de importancia en el caso de la ceniza de cáscara de arroz original, podría ser relevante analizar el efecto de este parámetro sobre la ceniza de cáscara de arroz tratada. En particular, resultaría de interés evaluar si para relaciones de superficie de grafito a materia prima superiores se alteran las proporciones relativas de whiskers de nitruro y oxinitruro de silicio obtenidos para la temperatura de meseta de 1400°C, o si se obtienen resultados más prometedores a temperaturas o tiempos

de meseta inferiores. En tercer lugar, podría ajustarse la relación carbono a sílice en la ceniza mediante una forma alternativa al ataque alcalino implementado, por ejemplo, mediante el agregado de una fuente de carbono, con el objetivo de evaluar posibles ventajas o desventajas del pretratamiento de la ceniza de cáscara de arroz propuesto en este trabajo. Finalmente, podrían optimizarse los parámetros del proceso de obtención de sílice precipitada, buscando adecuar las características de la misma a diferentes usos y mejorar la eficiencia del proceso.

Con el fin de realizar una cuantificación fina del rendimiento de las corridas experimentales se pretende desarrollar una técnica que permita determinar nitruro de silicio y oxinitruro de silicio en presencia de sílice y materia orgánica, en la escala de trabajo empleada. Un posible método podría implicar la remoción de la fracción orgánica remanente mediante tratamiento térmico en atmósfera oxidante, seguido de una combinación de tratamientos que permitan cuantificar sílice, nitruro de silicio y oxinitruro de silicio, o, en su defecto, focalizarse en técnicas de análisis elemental para cuantificarlos en forma indirecta. En el caso de contar con una mezcla de whiskers de nitruro y oxinitruro de silicio, podría emplearse difracción de rayos X con el refinamiento de Rietveld para determinar la presencia relativa de cada fase cristalina.

Resultaría también de interés evaluar alguna configuración geométrica de crisol y tapa en la cual se busque a la vez maximizar el rendimiento y facilitar la separación en forma mecánica, lo que presentaría ventajas para la cuantificación de rendimientos y proporcionaría información con vistas al escalado del proceso.

A su vez, sería interesante realizar una caracterización más exhaustiva de los whiskers obtenidos, abarcando aspectos mecánicos y superficiales. Con esto se pretende encontrar información más fehaciente respecto a posibles aplicaciones y valor comercial de los productos obtenidos.

Referencias

- [1] “Fao.org,” FAO Cereal Supply and Demand Brief | World Food Situation | Food and Agriculture Organization of the United Nations. [En línea]. Disponible: <https://www.fao.org/worldfoodsituation/csdb/en/>. [Último acceso: 09/02/2022].
- [2] “OECD-FAO Agricultural Outlook 2021-2030,” Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2022. [En línea]. Disponible: <https://www.fao.org/3/cb5332en/Cereals.pdf>. [Último acceso: 09/02/2022].
- [3] “Anuario Estadístico Agropecuario 2015,” Ministerio de Ganadería, Agricultura y Pesca – Uruguay, 2022. [En línea]. Disponible: www.mgap.gub.uy. [Último acceso: 09/02/2022].
- [4] “Estadísticas de Comercio Exterior - Exportaciones Uruguayas por Partidas Período 2001-2021,” Uruguay XXI, 2022. [En línea]. Disponible: <https://www.uruguayxxi.gub.uy/es/centro-informacion/articulo/exportaciones-por-partidas/>. [Último acceso: 09/02/2022].
- [5] N. Soltani, A. Bahrami, M. I. Pech-Canul, y L. A. González, “Review on the Physicochemical Treatments of Rice Husk for Production of Advanced Materials,” Chemical Engineering Journal, vol. 264, pp. 899–935, 2015.
- [6] “Cogeneración de Energía Eléctrica y Vapor a partir de la Quema de Cáscara de Arroz,” Galofer S. A., Villa Sara, Treinta y Tres, Uruguay, 2018.
- [7] J. Isasa, Gerente de Planta de Energía Fenirol S. A. (Comunicación privada), 2016.

-
- [8] S. K. S. Hossain, L. Mathur y P. K. Roy, "Rice Husk/Rice Husk Ash as an Alternative Source of Silica in Ceramics: A Review," *Journal of Asian Ceramic Societies*, vol. 6, no. 4, pp. 299–313, 2018.
- [9] N. Soltani, S. Soltani, A. Bahrami, M. I. Pech-Canul, L. A. Gonzalez, A. Möller, J. Tapp y A. Gurlo, "Electrical and Thermomechanical Properties of CVI- Si_3N_4 Porous Rice Husk Ash Infiltrated by Al-Mg-Si Alloys," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 696, pp. 856–868, 2017.
- [10] A. Bahrami, G. Schierning y K. Nielsch, "Waste Recycling in Thermoelectric Materials," *Advanced Energy Materials*, vol. 10, no. 19, p. 1904159, 2020.
- [11] N. Soltani, A. Bahrami, M. I. Pech-Canul y L. A. Gonzalez, "Improving the Interfacial Reaction between Cristobalite Silica from Rice Husk and Al–Mg–Si by CVD- Si_3N_4 Deposition," *Waste and Biomass Valorization*, vol. 11, no. 7, pp. 3789–3799, 2019.
- [12] H. O. Pierson, *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing, and Applications*. Park Ridge, NJ: Noyes Publications, 1996.
- [13] A. W. Weimer, *Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing*. London: Chapman & Hall, 1997.
- [14] R. Riedel e I.-W. Chen, *Ceramics Science and Technology*. Wiley-VCH, 2015.
- [15] B. K. Padhi y C. Patnaik, "Development of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, Si_3N_4 and SiC Ceramic Materials using Rice Husk," *Ceramics International*, vol. 21, no. 3, pp. 213–220, 1995.
- [16] G. Gundiah, G. V. Madhav, A. Govindaraj, M. M. Seikh y C. N. Rao, "Synthesis and Characterization of Silicon Carbide, Silicon Oxynitride and Silicon Nitride Nanowires," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 12, no. 5, pp. 1606–1611, 2002.
- [17] B. Y. Alpay, "Investigation of the Production of Silicon Nitride from Turkish Rice Husks," *Tesis de Maestría*, The Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University, 2014.
- [18] S. Splinter, C. A. Pickles y C. J. Simpson, "Carbothermic Production of Silicon Oxynitride," *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol. 31, no. 2, pp. 141–149, 1992.

-
- [19] Q. Liu, Y. Zhou, H. Yang, Z. Zhou y G. Liu, "A Smart Processing of Silicon Oxynitride Ceramic Powders with Variable Morphology Controlled by Hard Template Assistance," *Advanced Powder Technology*, vol. 27, no. 3, pp. 854–859, 2016.
- [20] M. Bengisu, *Engineering Ceramics*. Berlin: Springer, 2001.
- [21] F. L. Riley, "Silicon Nitride and Related Materials," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 83, no. 2, pp. 245–265, 2004.
- [22] S. B. Qadri, B. B. Rath, E. P. Gorzkowski, J. A. Wollmershauser y C. R. Feng, "Nanostructured Silicon Nitride from Wheat and Rice Husks," *Journal of Applied Physics*, vol. 119, no. 13, p. 134902, 2016.
- [23] V. Pavarajarn, R. Precharyutasin y P. Prasertdam, "Synthesis of Silicon Nitride Fibers by the Carbothermal Reduction and Nitridation of Rice Husk Ash," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, no. 4, pp. 973–979, 2010.
- [24] M. Patel y P. Prasanna, "Formation of SiC and Si₂N₂O from Acid-treated Rice Husk with Catalysts," *Transactions of the Indian Ceramic Society*, vol. 52, no. 5, pp. 172–175, 1993.
- [25] I. B. Cutler, "Production of Silicon Nitride from Rice Hulls". United States Patent 3855395, 17 de diciembre de 1974.
- [26] I. A. Rahman, "Preparation of Si₃N₄ by Carbothermal Reduction of Digested Rice Husk," *Ceramics International*, vol. 20, no. 3, pp. 195–199, 1994.
- [27] C. Real, M. D. Alcalá y J. M. Criado, "Synthesis of Silicon Nitride from Carbothermal Reduction of Rice Husks by the Constant-Rate-Thermal-Analysis (CRTA) Method," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 87, no. 1, pp. 75–78, 2004.
- [28] M. Ali y M. A. Tindyala, "Thermoanalytical Studies on Acid-treated Rice Husk and Production of some Silicon based Ceramics from Carbonised Rice Husk," *Journal of Asian Ceramic Societies*, vol. 3, no. 3, pp. 311–316, 2015.
- [29] I. A. Rahman, "The Formation of Different Si₃N₄ Phases in the Presence of V₂O₅ during Carbothermal Reduction of Untreated and Acid treated Rice Husk," *Ceramics International*, vol. 24, no. 4, pp. 293–297, 1998.
-

-
- [30] I. A. Rahman y F. L. Riley, "The Control of Morphology in Silicon Nitride Powder prepared from Rice Husk," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 5, no. 1, pp. 11–22, 1989.
- [31] E. Fagury Neto y R. H. Kiminami, "Synthesis of Silicon Nitride by Conventional and Microwave Carbothermal Reduction and Nitridation of Rice Hulls," *Advanced Powder Technology*, vol. 25, no. 2, pp. 654–658, 2014.
- [32] M. Sarangi, "Effect of an Iron Catalyst and Process Parameters on Si-based Ceramic Materials Synthesized from Rice Husks," *Silicon*, vol. 1, no. 2, pp. 103–109, 2009.
- [33] N. Kuskonmaz, A. Sayginer, C. Toy, E. Acma, O. Addemir y A. Tekin, "Studies on the Formation of Silicon Nitride and Silicon Carbide from Rice Husk," *High Temperature Materials and Processes*, vol. 15, no. 1-2, pp. 123–128, 1996.
- [34] C. Real, J. M. Córdoba y M. D. Alcalá, "Synthesis and Characterization of SiC/Si₃N₄ Composites from Rice Husks," *Ceramics International*, vol. 44, no. 12, pp. 14645–14651, 2018.
- [35] T.-H. Liou y F.-W. Chang, "The Nitridation Kinetics of Pyrolyzed Rice Husk," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 35, no. 10, pp. 3375–3383, 1996.
- [36] W. Yuan, M. Fan, C. Deng, J. Li y H. Zhu, "The Phase-Formation Behavior of Composite Ceramic Powders Synthesized by Utilizing Rice Husk Ash from the Biomass Cogeneration Plant," *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2015, pp. 1–7, 2015.
- [37] M. F. Zawrah, M. A. Zayed y M. R. K. Ali, "Synthesis and Characterization of SiC and SiC/Si₃N₄ Composite Nano Powders from Waste Material," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 227-228, pp. 250–256, 2012.
- [38] M. Yu, E. Temeche, S. Indris y R. M. Laine, "Adjusting SiO₂:C Mole Ratios in Rice Hull Ash (RHA) to Control Carbothermal Reduction to Nanostructured SiC, Si₃N₄ or Si₂N₂O Composites," *Green Chemistry*, vol. 23, no. 19, pp. 7751–7762, 2021.
- [39] D. K. Bangwar, A. Saand, M. A. Keerio, M. A. Soomro y N. Bhatti, "Development of an Amorphous Silica from Rice Husk Waste," *Engineering, Technology & Applied Science Research*, vol. 7, no. 6, pp. 2184–2188, 2017.

-
- [40] I. J. Fernandes, D. Calheiro, A. G. Kieling, C. A. M. Moraes, T. L. A. C. Rocha, F. A. Brehm y R. C. E. Modolo, "Characterization of Rice Husk Ash Produced using Different Biomass Combustion Techniques for Energy," *Fuel*, vol. 165, pp. 351–359, 2016.
- [41] U. Kalapathy, "A Simple Method for Production of Pure Silica from Rice Hull Ash," *Bioresource Technology*, vol. 73, no. 3, pp. 257–262, 2000.
- [42] D. An, Y. Guo, B. Zou, Y. Zhu y Z. Wang, "A study on the Consecutive Preparation of Silica Powders and Active Carbon from Rice Husk Ash," *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, no. 3, pp. 1227–1234, 2011.
- [43] U. Kalapathy, A. Proctor y J. Shultz, "An Improved Method for Production of Silica from Rice Hull Ash," *Bioresource Technology*, vol. 85, no. 3, pp. 285–289, 2002.
- [44] A. Kumar, S. Singha, B. Sengupta, D. Dasgupta, S. Datta y T. Mandal, "Intensive Insight into the Enhanced Utilization of Rice Husk Ash: Abatement of Rice Mill Wastewater and Recovery of Silica as a Value Added Product," *Ecological Engineering*, vol. 91, pp. 270–281, 2016.
- [45] S. Mor, C. K. Manchanda, S. K. Kansal y K. Ravindra, "Nanosilica Extraction from Processed Agricultural Residue using Green Technology," *Journal of Cleaner Production*, vol. 143, pp. 1284–1290, 2017.
- [46] Z. Zhang, W. He, J. Zheng, G. Wang y J. Ji, "Rice Husk Ash-derived Silica Nanofluids: Synthesis and Stability Study," *Nanoscale Research Letters*, vol. 11, no. 1, 2016.
- [47] A. F. Hassan, A. M. Abdelghny, H. Elhadidy y A. M. Youssef, "Synthesis and Characterization of High Surface Area Nanosilica from Rice Husk Ash by Surfactant-free Sol–Gel Method," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 69, no. 3, pp. 465–472, 2013.
- [48] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*. Nueva York, NY: Wiley, 1979.
- [49] J. Nordström, E. Nilsson, P. Jarvol, M. Nayeri, A. Palmqvist, J. Bergenholtz y A. Matic, "Concentration- and Ph-Dependence of Highly Alkaline Sodium Silicate Solutions," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 356, no. 1, pp. 37–45, 2011.

-
- [50] M. T. Tognonvi, D. Massiot, A. Lecomte, S. Rossignol y J.-P. Bonnet, "Identification of Solvated Species Present in Concentrated and Dilute Sodium Silicate Solutions by Combined ^{29}Si NMR and Sxas Studies," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 352, no. 2, pp. 309–315, 2010.
- [51] T.-H. Liou y C.-C. Yang, "Synthesis and Surface Characteristics of Nanosilica Produced from Alkali-Extracted Rice Husk Ash," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 176, no. 7, pp. 521–529, 2011.
- [52] A. Lemessa Jembere, "Studies on the Synthesis of Silica Powder from Rice Husk Ash as Reinforcement Filler in Rubber Tire Tread Part: Replacement of Commercial Precipitated Silica," *International Journal of Materials Science and Applications*, vol. 6, no. 1, p. 37, 2017.
- [53] "Oryzasil - Sílicas Naturais," Oryzasil. [En línea]. Disponible: <https://www.oryzasil.com.br/>. [Último acceso: 28/02/2022].
- [54] S. Shimada y T. Kataoka, "Separate Growth of α - and β - Si_3N_4 Whiskers On or Near a Carbon Substrate by Carbothermal Reduction," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 84, no. 10, pp. 2442–2444, 2004.
- [55] T. Ličko, V. Figusch, y J. Púchyová, "Synthesis of Silicon Nitride by Carbothermal Reduction and Nitriding of Silica: Control of Kinetics and Morphology," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 9, no. 3, pp. 219–230, 1992.
- [56] S. Liu, M. Fang, Z. Huang, J. Huang, H. Ji, H. Liu, Y.-gai Liu, y X. Wu, " $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Assisted Large-Scale Synthesis of Si_3N_4 Nanobelts from Quartz and Graphite by Carbothermal Reduction–Nitridation and their Photoluminescence Properties," *Scientific Reports*, vol. 5, no. 1, 2015.
- [57] K. Chen, Z. Huang, Y.-gai Liu, M. Fang, J. Huang, e Y. Xu, "Synthesis of β - Si_3N_4 Powder from Quartz via Carbothermal Reduction Nitridation," *Powder Technology*, vol. 235, pp. 728–734, 2013.
- [58] N. Karakuş, A. O. Kurt y H. Ö. Toplan, "Synthesizing High α -phase Si_3N_4 Powders Containing Sintering Additives," *Ceramics International*, vol. 35, no. 6, pp. 2381–2385, 2009.
- [59] "Joint Committee on Powder Diffraction Standards 39-1425".
- [60] B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Chichester, West Sussex, England: J. Wiley, 2004.
-

-
- [61] R. A. Nyquist y R. O. Kagel, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds* (3800-45 cm⁻¹). San Diego, Calif: Academic Pr, 1996.
- [62] J. P. Luongo, "Infrared Characterization of α - and β -Crystalline Silicon Nitride," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 130, no. 7, pp. 1560–1562, 1983.
- [63] "Joint Committee on Powder Diffraction Standards 41-0360".
- [64] M. I. Baraton, J. C. Labbe, P. Quintard, y G. Rault, "L'oxynitrure de Silicium: Si₂N₂O I. Attribution des Absorptions du Spectre Infrarouge aux Vibrations Fondamentales," *Materials Research Bulletin*, vol. 20, no. 10, pp. 1239–1250, 1985.
- [65] "Joint Committee on powder Diffraction Standards 47-1627".
- [66] "Joint Committee on Powder Diffraction Standards 29-1132".
- [67] A. Parrillo, G. Sánchez y A. Bologna Alles, " α -Si₃N₄ and Si₂N₂O Whiskers from Rice Husk and Industrial Rice Husk Ash," *SN Applied Sciences*, vol. 3, no. 268, 2021.
- [68] "Joint Committee on Powder Diffraction Standards 41-1487".

Apéndices

Apéndice 1 Tamaño del crisol, masa de materia prima y relación superficie de grafito a materia prima empleadas en cada ensayo

Tabla 10. Tamaño del crisol, masa de materia prima y relación superficie de grafito a materia prima para cada ensayo.

Ensayo	Tamaño crisol (cm ³)	Masa (mg)	Relación superficie de grafito a materia prima (cm ² /g)
CASC1	1,4	68,60	115
CASC2	1,4	40,70	194
CASC3	1,4	54,20	145
CASC4*	1,4	86,30	91
CASC5	16,3	1417	-
CASC6	16,3	1177	11
CEN1	1,4	88,50	89
CEN2	1,4	81,90	96
CEN3	1,4	83,00	95
CEN4*	1,4	170,0	50
CEN5	16,3	1900	-
CEN6	16,3	2100	20
CEN7	16,3	300,0	150
CENT1	1,4	173,8	45
CENT2	1,4	192,0	41
CENT3	1,4	118,7	66
CENT4*	1,4	148,7	33

* Los valores presentados en la tabla corresponden a una de las repeticiones realizadas.

Apéndice 2 Ajuste del proceso de digestión alcalina de la ceniza de cáscara de arroz

Se realizaron varios ensayos con diferentes agregados de hidróxido de sodio con el fin de determinar la cantidad de base necesaria para ajustar la relación carbono a sílice en la ceniza al valor deseado. A tal efecto, se agregaron a 10,00 g de ceniza de partida 17,0 mL de agua destilada y cantidades variables de hidróxido de sodio puro para análisis Merck. Las siguientes etapas del proceso fueron llevadas a cabo de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado 3.2. Se determinaron las pérdidas por ignición de las cenizas de cáscara de arroz tratadas obtenidas en los diferentes ensayos, y se estimó la relación carbono a sílice en cada una asumiendo que las pérdidas por ignición se corresponden con carbono y el material residual con sílice.

La Tabla 11 muestra las relaciones másicas de hidróxido de sodio a ceniza de cáscara de arroz de partida utilizadas en los diferentes ensayos de digestión, junto con la estimación de las relaciones molares carbono a sílice obtenidas en la ceniza de cáscara de arroz tratada. Esta información también se presenta en la Figura 35, donde se grafican las relaciones másicas hidróxido de sodio a ceniza de cáscara de arroz de partida y las relaciones molares carbono a sílice promedio obtenidas en la ceniza de cáscara de arroz tratada, acompañadas por barras que representan la desviación estándar de las muestras, y la curva de ajuste. Puede observarse que cuando se agregaron 0,415 gramos de hidróxido de sodio por cada gramo de ceniza de cáscara de arroz original en todos los casos la relación molar carbono a sílice estimada en la ceniza de cáscara de arroz tratada fue de 2,0 o levemente superior.

Tabla 11. Relaciones másicas hidróxido de sodio a ceniza de cáscara de arroz utilizadas en las diferentes digestiones alcalinas, y estimación de las relaciones molares carbono a sílice en la ceniza de cáscara de arroz tratada obtenida.

NaOH/ceniza (g/g)	C/SiO ₂ (mol/mol)
0,210	1,2
	1,2
0,415	2,0
	2,4
	2,2
	2,1
0,490	2,5
	2,7
	2,5
	2,5
0,550	3,0
	3,1
0,600	3,1
	2,9

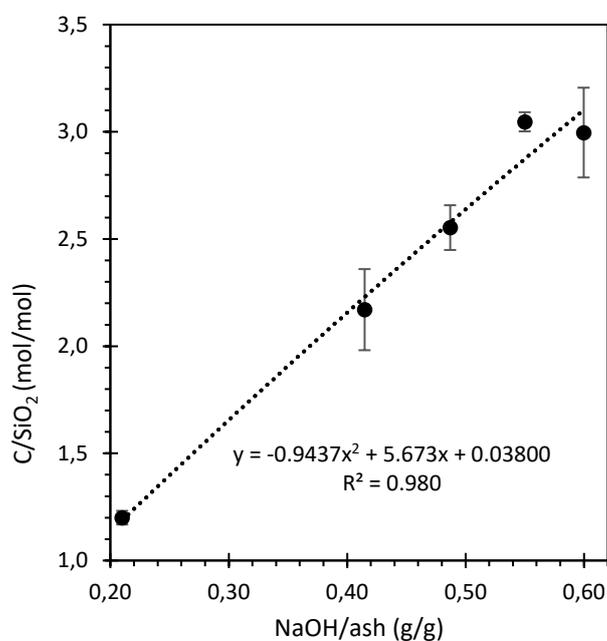


Figura 35. Relación molar carbono a sílice estimada en la ceniza de cáscara de arroz tratada en función de la relación másica hidróxido de sodio a ceniza de cáscara de arroz original empleada en la digestión alcalina.

Apéndice 3 Difractogramas XRD de nitruro de silicio α , nitruro de silicio β , oxinitruro de silicio, cristobalita y grafito

Las Figuras 36 a 40 muestran los difractogramas XRD contruidos a partir de JCPDS para nitruro de silicio α [63], nitruro de silicio β [66], oxinitruro de silicio [65], cristobalita [59] y grafito [68] entre $2\theta = 15^\circ$ y 40° .

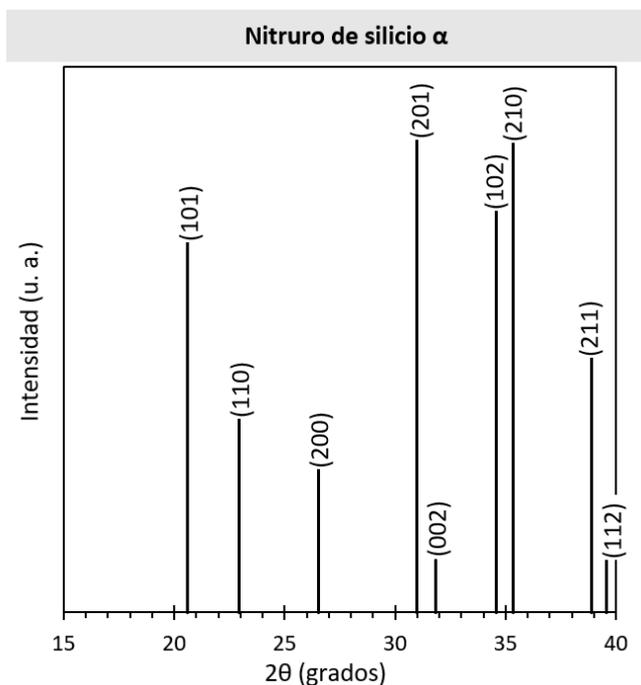


Figura 36. Difractograma XRD a partir de JCPDS para nitruro de silicio α .

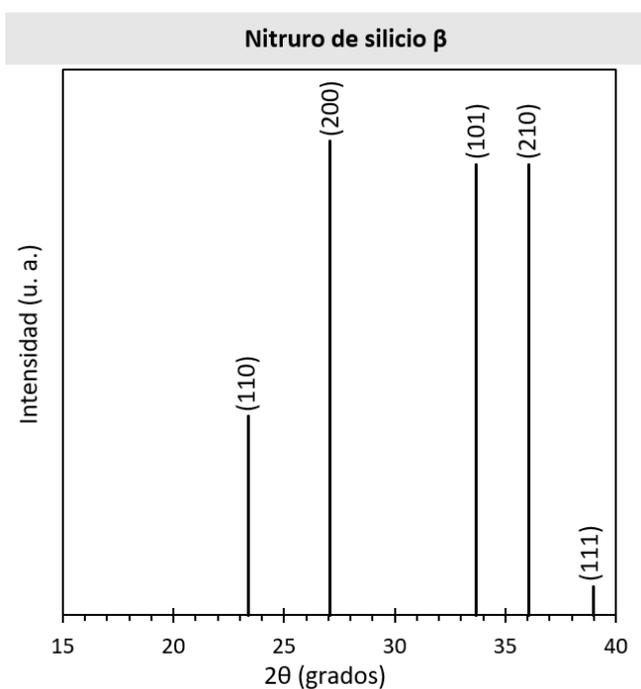


Figura 37. Difractograma XRD a partir de JCPDS para nitruro de silicio β .

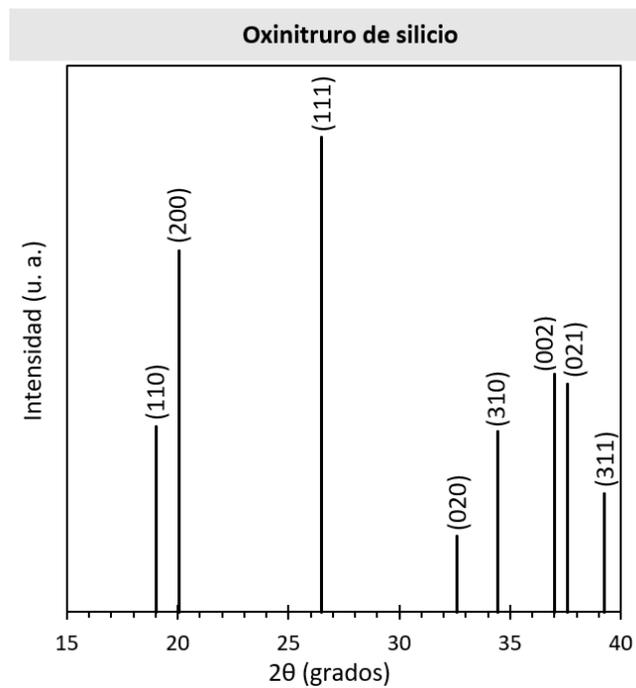


Figura 38. Difractogramas XRD a partir de JCPDS para oxinitruro de silicio.

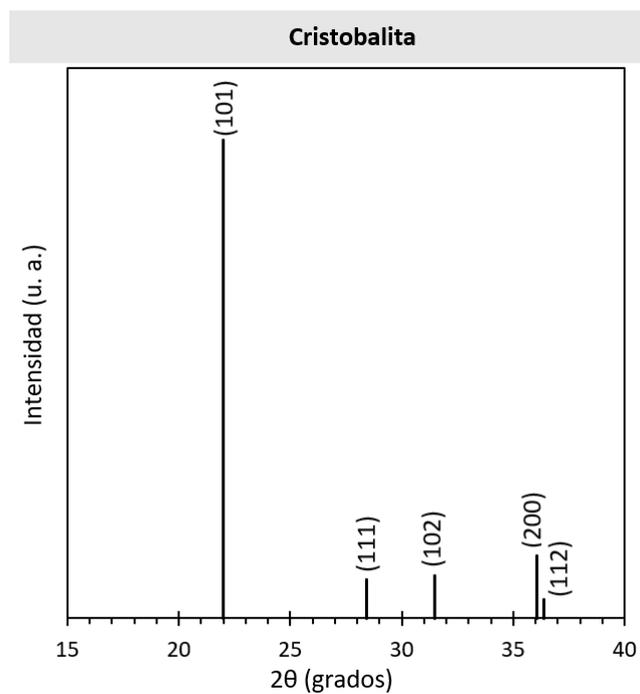


Figura 39. Difractogramas XRD a partir de JCPDS para cristobalita.

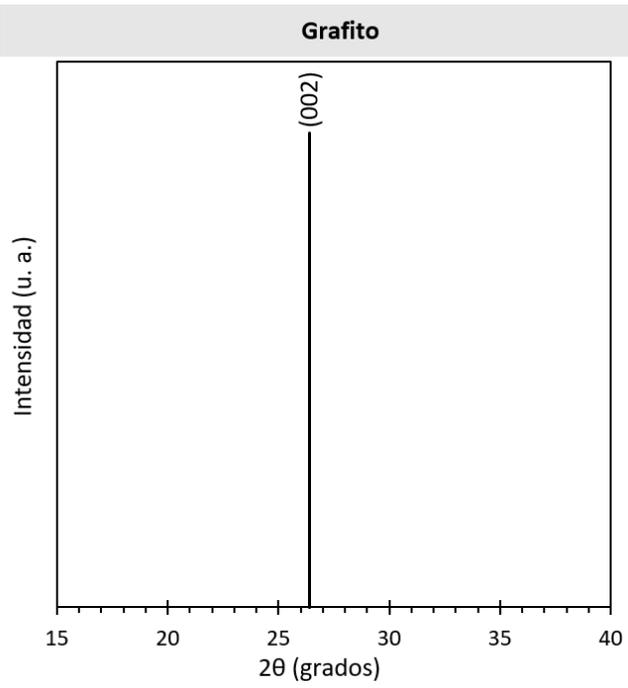


Figura 40. Difractogramas XRD a partir de JCPDS para grafito.

Apéndice 4 Asignación de bandas de vibración infrarroja encontradas

La Tabla 12 muestra la asignación de las bandas de vibración infrarroja observadas mediante FTIR entre 600 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} [61, 62, 64].

Tabla 12. Asignación de bandas de vibración infrarroja observadas (cm^{-1}).

$\text{Si}_3\text{N}_4\ \alpha$	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$	SiO_2
683	677	617
840	893	790
882	938	1070/1100
901	982	1198
922	1070	

Apéndice 5 Resumen de las variables y resultados de la reducción carbotérmica y nitruración

La Tabla 13 resume las condiciones empleadas y los resultados obtenidos en cada ensayo de reducción carbotérmica y nitruración. En esta tabla se señala dónde se observó el crecimiento principal de whiskers distinguiendo entre las superficies del crisol y la tapa y el material residual dentro del crisol, se indica la composición principal de los whiskers obtenidos, y se categoriza el desarrollo de los mismos en tres niveles de acuerdo con su intensidad, donde 1 representa un desarrollo nulo o escaso, 2 se asocia a un desarrollo medio, mientras que 3 simboliza un desarrollo elevado.

Tabla 13. Síntesis de las variables y los resultados de la reducción carbotérmica y nitruración.

Ensayo	Materia prima	Temperatura de meseta	Crisol y tapa	Relación		Composición principal whiskers	Desarrollo de whiskers
				superficie de grafito a materia prima	Crecimiento principal whiskers		
CASC1	Cásc.	1200°C	Graf.	Est.	Sup.	-	1
CASC2	Cásc.	1250°C	Graf.	Est.	Sup.	Nit.	2
CASC3	Cásc.	1320°C	Graf.	Est.	Sup.	Nit.	3
CASC4	Cásc.	1400°C	Graf.	Est.	Sup.	Nit.	3
CASC5	Cásc.	1400°C	Alúm.	-	Sup.	Nit.	2
CASC6	Cásc.	1400°C	Alúm./Graf.	Peq.	Sup.	Nit.	3
CEN1	Cen.	1200°C	Graf.	Est.	Sup.	-	1
CEN2	Cen.	1250°C	Graf.	Est.	Sup.	Oxi. ne.	2
CEN3	Cen.	1320°C	Graf.	Est.	Sup.	Oxi. ne.	2
CEN4	Cen.	1400°C	Graf.	Est.	Sup.	Oxi.	2
CEN5	Cen.	1400°C	Alúm.	-	Sup.	-	1
CEN6	Cen.	1400°C	Graf.	Peq.	Sup.	Oxi.	2
CEN7	Cen.	1400°C	Graf.	Elev.	Sup.	Nit.	3
CENT1	Cen. trat.	1200°C	Graf.	Est.	Prec.	Oxi. ne.	1
CENT2	Cen. trat.	1250°C	Graf.	Est.	Prec.	Oxi. ne.	2
CENT3	Cen. trat.	1320°C	Graf.	Est.	Prec.	Oxi.	3
CENT4	Cen. trat.	1400°C	Graf.	Est.	Prec.	Nit./Oxi.	3

Notas: Cásc.: cáscara de arroz; Cen.: ceniza de cáscara de arroz original; Cen. trat.: ceniza de cáscara de arroz tratada; Graf.: grafito; Alúm.: alúmina; Alúm./Graf.: crisol de alúmina y tapa de grafito; Est.: estándar; Peq.: pequeña; Elev.: elevada; Sup.: superficies del crisol y la tapa; Prec.: material residual del precursor; Nit.: nitruro de silicio; Oxi. ne.: oxinitruro de silicio no estequiométrico; Oxi.: oxinitruro de silicio.