



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 difractómetro 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, extendiendo 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  $\mu\text{m}$  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  $\mu\text{m}$ , 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.