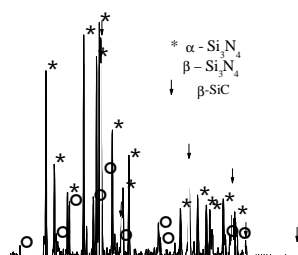


Obtención y caracterización de carburo y nitruro de silicio a partir de cascarilla de arroz

Brenda Treviño Cardona, Idalia Gómez de la Fuente
Facultad de Ciencias Químicas de la UANL.
E-mail: idaliagomez@fcq.uanl.mx
Ventura Rodríguez Lugo
Universidad Autónoma de Puebla.



ABSTRACT

This paper presents a methodological study for the synthesis of SiC and Si₃N₄ from rice hulls of Tamaulipas, Mexico. Two different thermal treatments were applied to rice hull, first at 800°C during 3 hours under argon atmosphere, for the production of rice hull ash; which was then heated at 1,400°C during 8 hours in an inert atmosphere for the formation of SiC and for 6 hours at temperatures of 1,250°C to 1,400°C in a nitrogen atmosphere for the formation of Si₃N₄. Characterization was performed by X-Ray diffraction and scanning electron microscopy confirming the formation of β-SiC and α-Si₃N₄ with whisker morphology.

KEYWORD

Rice hull ash, silicon carbide, silicon nitride.

RESUMEN

El presente trabajo muestra los resultados de un estudio metodológico para obtener SiC y Si₃N₄ a partir de cascarilla de arroz proveniente del sur del estado de Tamaulipas; para lo cual se realizaron dos pirólisis en muestras de cascarilla de arroz, la primera a 800°C durante 3 horas, obteniéndose así cenizas, las cuales fueron procesadas térmicamente para obtener los compuestos de interés. Para la obtención de SiC se realizó una segunda pirólisis a 1,400°C en intervalos de hasta 8 horas en atmósfera de argón y de 6 horas en atmósfera de nitrógeno en rangos de temperatura de 1,250°C a 1,400°C para la formación de Si₃N₄. Las muestras obtenidas se caracterizaron por difracción de Rayos X y por microscopía electrónica de barrido, confirmando la obtención del β-SiC y α-Si₃N₄ ambos con morfología de whiskers.

PALABRAS CLAVE

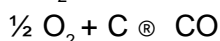
Ceniza de cascarilla de arroz, carburo de silicio, nitruro de silicio.

INTRODUCCIÓN

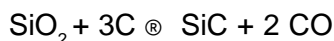
Debido al alto contenido de silicio en la cascarilla de arroz y sus usos potenciales como fuente de carbón activo, así como un alto contenido en fibras, cenizas crudas, además de tener propiedades abrasivas, de gran resistencia a la

degradación, así como características de material puzolánico entre otros, permiten considerar a este desecho agro industrial como materia prima potencial en la obtención de compuestos cerámicos de diversas propiedades tanto químicas como físicas que pueden ser de utilidad industrial.¹⁻⁷ Entre éstas se pueden considerar la obtención de carburo de silicio (SiC) y de nitruro de silicio (Si₃N₄), los cuales se definen como los cerámicos con más futuro para aplicaciones de ingeniería a altas temperaturas debido a sus excelentes propiedades mecánicas que son resultado de enlaces químicos con una elevada naturaleza covalente.⁸⁻¹⁰

Las reacciones involucradas para la obtención de SiC según June y Cutler¹¹ son las siguientes:

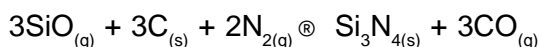
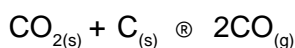
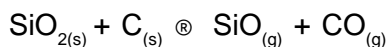


Obteniéndose la ecuación global:



Siendo la disociación del SiO₂ la reacción más importante para la posterior combinación con el C; para lo cual se utiliza atmósfera inerte para evitar la oxidación, favoreciendo así la formación de SiC.^{7,11}

Para la obtención de Si₃N₄ se somete a la cascarilla de arroz a nitruración carbotérmica, a través de diversos procesos de pirólisis, en los cuales las reacciones más importantes son las siguientes:¹²



Aquí podemos ver que la reacción más importante es la disociación del SiO₂.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

La cascarilla de arroz utilizada en este trabajo corresponde a una especie híbrida de arroz índico, obtenido especialmente para su producción en la zona Sur del Estado de Tamaulipas y fue caracterizada por diferentes técnicas físicas y químicas tales como Absorción Atómica (AA), Análisis Térmico (DTA-DTG), Espectrometría de Infrarrojo (FTIR) y

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con una sonda de microanálisis acoplada (EDS).

La cascarilla de arroz se sometió a un proceso de lavado con una solución de HCl:H₂O 1:1 molar, posteriormente se lavó con agua destilada hirviendo durante 2 horas, y se secó a 100°C en un horno eléctrico, esto con la finalidad de eliminar algunas impurezas tales como iones alcalinos que se encuentran en baja proporción.¹³

La cascarilla de arroz fue sometida a dos procesos de pirólisis, el primer tratamiento térmico se realizó para obtener la ceniza de cascarilla de arroz en condiciones de atmósfera inerte de argón durante 3 horas a una temperatura de 800°C.¹⁴ La ceniza obtenida fue caracterizada por AA, DRX, FTIR, MEB y EDS.

Para la obtención de SiC se realizó una segunda pirólisis a la ceniza previamente obtenida, en atmósfera de argón a 1,400°C, variando el tiempo de residencia de 3 a 8 horas. Para la síntesis de nitruro de silicio se realizó también una segunda pirólisis a otra muestra de ceniza previamente obtenida, a temperaturas desde 1,250°C hasta 1,400°C pero en atmósfera de nitrógeno, variando el tiempo de residencia de 2 a 6 horas.

Para eliminar el carbono excedente en ambos tipos de muestras procesadas, éstas se sometieron posteriormente a un tratamiento térmico a 900°C por 6 horas en un horno eléctrico.^{14,15} Los productos de reacción fueron caracterizados por DRX, FTIR, MEB y EDS.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cascarilla de Arroz

La tabla I muestra los resultados del análisis químico realizado por Absorción Atómica (AA) a la cascarilla de arroz. En ésta se puede observar que el

Tabla I. Composición química de la cascarilla de arroz.

Componente	Valor obtenido (%P)
SiO ₂	42.16
K ₂ O	0.472
MgO	0.053
CaO	0.127
PPI	57.188

contenido de SiO_2 es bastante alto comparado con el resto de los componentes (42.16% en peso).

Se realizó el análisis térmico (DTA-DTG) para conocer la estabilidad térmica de la cascarilla de arroz, bajo dos tipos de condiciones: $20^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta $1,300^\circ\text{C}$, uno en atmósfera de aire extra seco y otro en atmósfera de argón, esto con la finalidad de obtener la razón de C/SiO_2 . En estos análisis se observaron tres eventos térmicos importantes: el primero ocurre aproximadamente a 80°C caracterizado por una pérdida en peso de 7.25% el cual corresponde a pérdida de humedad de la muestra; un segundo evento térmico se presenta a 323°C en el que existe una pérdida del 39% en peso debido a la degradación de los componentes orgánicos, principalmente celulosa, hemicelulosa y lignina; la tercera etapa representa una pérdida en peso del 29%, debida a la oxidación de residuos de carbón ocurrida aproximadamente a 454°C . Quedando al final del tratamiento térmico en aire extra seco un residuo (cenizas) de 24.66% en peso, el cual representa el contenido de sílice e impurezas inorgánicas en la cascarilla de arroz. En el análisis térmico en atmósfera de argón quedó un residuo de 34.3% en peso, correspondiente al contenido de sílice, carbón e impurezas de la cascarilla de arroz, determinándose de estos dos análisis que la cantidad de carbono contenido en la cascarilla de arroz es de 9.68% en peso, lo cual da una relación $\text{C}/\text{SiO}_2 = 2.61$.

La figura 1 muestra un espectro FTIR para la cascarilla de arroz, donde se puede observar la presencia de bandas de absorción características de los grupos funcionales de compuestos orgánicos. La banda de $3,515\text{ cm}^{-1}$ corresponde a OH que originan

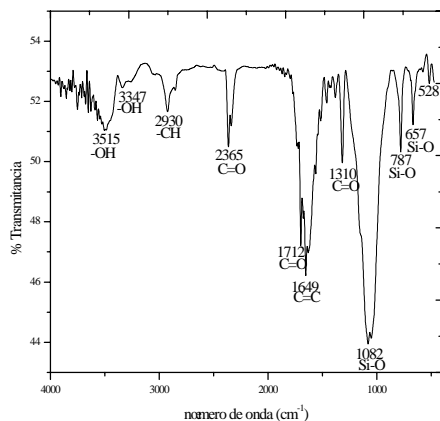


Fig. 1. Espectro FTIR de cascarilla de arroz.

nitroxilos; en tanto la banda a $3,347\text{ cm}^{-1}$ es consecuencia de la presencia de agua, así mismo la aparición de bandas a $2,930\text{ cm}^{-1}$, $1,712\text{ cm}^{-1}$, $1,649\text{ cm}^{-1}$ y $1,310\text{ cm}^{-1}$ corresponden a enlaces $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$ y $\text{C}-\text{H}$ característicos de materiales orgánicos tales como la celulosa, hemicelulosa y lignina, por otra parte el modo de vibración a $2,365\text{ cm}^{-1}$ es característico del CO_2 en el ambiente, así como también se observa la presencia de las bandas del enlace $\text{Si}-\text{O}$ en 1082 cm^{-1} , 787 cm^{-1} y 657 cm^{-1} .^{16,17}

En la figura 2 se muestra una micrografía en electrones retrodispersados de la parte externa de la cascarilla de arroz, donde se puede apreciar que está constituida por estructuras rectangulares de 60 μm perfectamente alineadas, con los contornos ondulados y esponjosos.

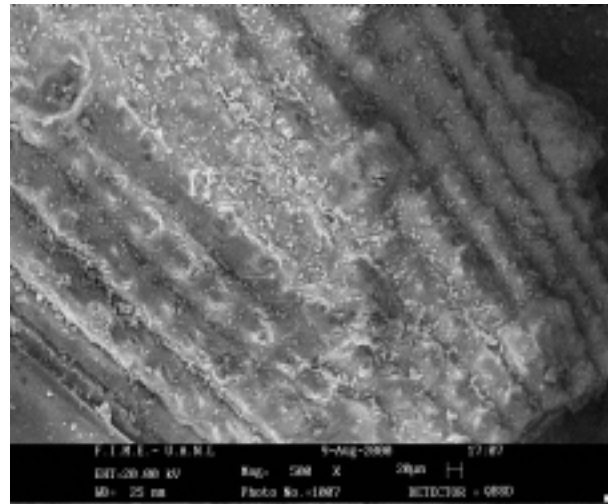


Fig. 2 Micrografía de electrones retrodispersados de cascarilla de arroz.

Cenizas de cascarilla de arroz

Una vez caracterizada la cascarilla de arroz limpia y seca, se le dieron tratamientos térmicos (primera pirólisis) en atmósfera de argón a 800°C por 3 horas.

En la figura 3 se muestra el espectro de absorción infrarroja de las cenizas de cascarilla de arroz, donde se observa la desaparición de las bandas de absorción de los compuestos orgánicos, quedando solamente las bandas de absorción características del enlace $\text{Si}-\text{O}$ que se identifican a 1100 cm^{-1} , 792 cm^{-1} , y 465 cm^{-1} .¹⁷ Esto concuerda con lo encontrado en el análisis térmico realizado a la cascarilla, pues a 800°C sólo se tiene la presencia de SiO_2 , C e impurezas.

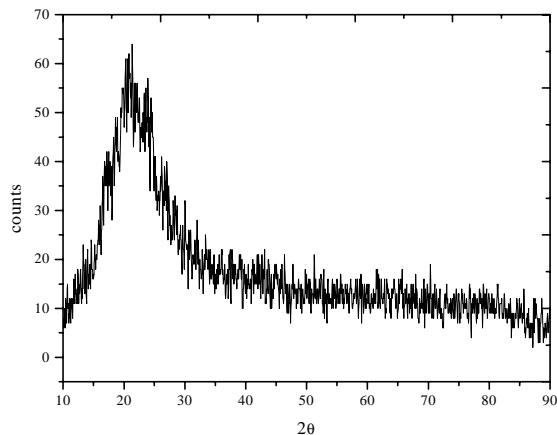


Fig. 3 Espectro de Difracción de Rayos X de las cenizas de cascarilla de arroz.

La figura 4 presenta el análisis por difracción de rayos X realizado a la ceniza de cascarilla de arroz en el cual se identificó que la muestra, después de la primera pirólisis, tiene una estructura amorfa, debido a la observación de un cúmulo de intensidades (sin llegar a la cristalización), aproximadamente en $2\theta = 22^\circ$ el cual corresponde a una reflexión característica de la sílice vítrea.¹⁸ Esta falta de cristalinidad conlleva a tener un sólido con una energía de activación más baja,¹⁹ lo que puede resultar en un mejoramiento de las condiciones de reacción tanto cinéticas como termodinámicas para la producción de los materiales de interés: SiC y Si₃N₄.^{8-10,19}

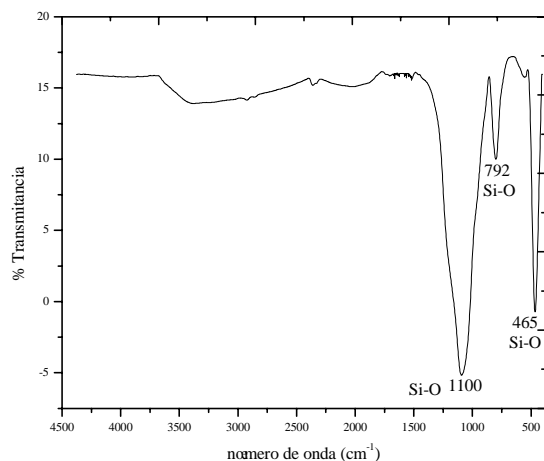


Fig. 4 Espectro infrarrojo de las cenizas de cascarilla de arroz.

En la figura 5 se presenta una micrografía en el modo de electrones retrodispersados de las cenizas en la que se observa la parte interna de la cascarilla

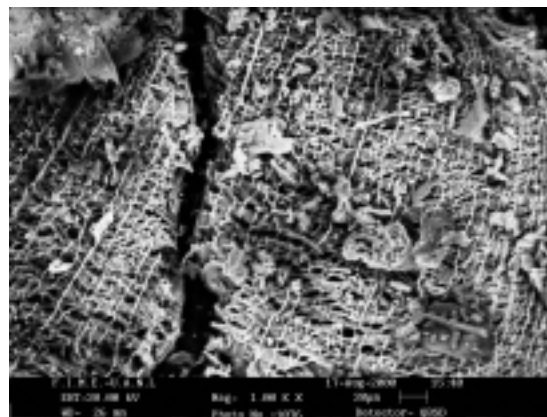


Fig. 5 Micrografía de la parte interna de la cascarilla de arroz después de ser sometida a la primera pirólisis.

de arroz, después de haber sido sometida a la primera pirólisis, donde se pueden apreciar gran cantidad de conductos en forma de fibras con un diámetro de 1.5mm y longitudes de 92mm conformando una red de entrecruzados en forma de cuadros, sobre los cuales se observan estructuras en forma de aglomerados del orden de 30mm.

Carburo de Silicio

Para la obtención de SiC, se realizó una segunda pirólisis a las cenizas de cascarilla de arroz a 1,400°C en atmósfera de argón, variando los tiempos de reacción de 3 a 8 horas, en la figura 6 se presenta un espectro de FTIR de las cenizas tratadas a 1,400°C durante 8 horas, en éste se puede observar la presencia de las bandas de absorción características del Si-O; así como la presencia de una banda a 810 cm⁻¹, característica del SiC.²⁰

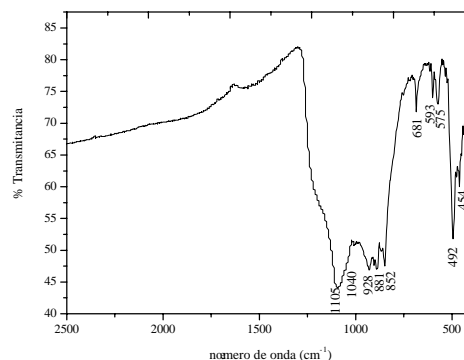


Fig. 6 Espectro infrarrojo de las cenizas tratadas a 1400°C en argón por 6 horas.

En la figura 7 se presenta la evolución de la reacción por difracción de rayos X en la segunda pirólisis, de 3 a 8 horas en atmósfera de argón a un flujo de 100 mL/min a 1,400°C, en donde se observa que la fase de SiC-3C, la cual corresponde a la fase b del arreglo cristalino cúbico, aparece desde las tres horas de tratamiento térmico, además no se observa la presencia de algún polimorfo de SiO₂ que haya quedado sin reaccionar, por lo que se puede inferir que la reacción tiene un rendimiento superior al 90%.

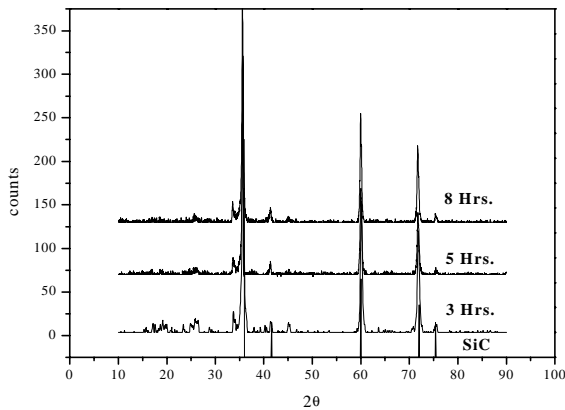


Fig. 7 Evolución de los difractogramas de las cenizas de cascarilla de arroz tratadas en atmósfera de argón a 1,400°C.

La figura 8 presenta la micrografía de una muestra de ceniza de cascarilla de arroz, tratada a 1,400°C por 8 horas, en donde se observa el crecimiento de fibras con un diámetro de 0.16mm y de largo 3.52mm, sobre una matriz en forma de conglomerados, formados por partículas menores de 0.5mm de diámetro, estas fibras son de SiC de acuerdo al microanálisis por EDS, la morfología que presentan permiten identificarlas como whiskers, debido a la relación longitud - diámetro que presentan, la cual es de 22 en este caso.

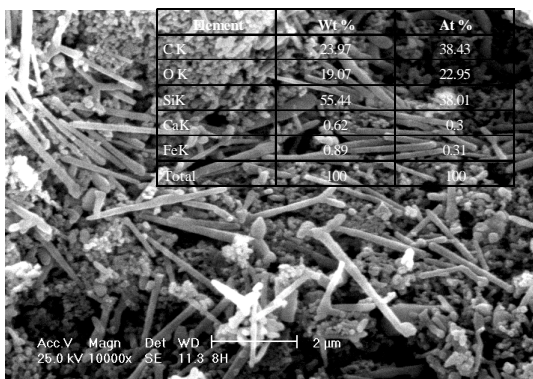


Fig. 8 Micrografía de electrones secundarios de whiskers de SiC con tabla del microanálisis de EDS.

Nitruro de Silicio

Para la obtención de Si₃N₄ se realizó una segunda pirólisis a las cenizas de cascarilla de arroz a 1,400°C en atmósfera de nitrógeno, variando los tiempos de reacción de 3 a 8 horas. La figura 9 presenta un espectro FTIR de una muestra para la obtención de Si₃N₄, donde se puede observar que las bandas de absorción que resultan de enlaces Si-N, se encuentran entre 850 a 1,000 cm⁻¹, las frecuencias de estiramiento asimétrico característico se encuentran en la región que va desde 900 a 1,000 cm⁻¹, y las frecuencias de estiramiento simétrico para el mismo grupo es de 400 a 600 cm⁻¹.²¹

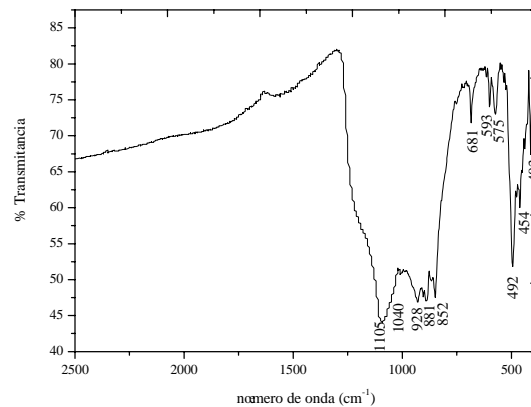


Fig. 9 Espectro infrarrojo de las cenizas tratadas a 1,400°C en nitrógeno por 6 horas.

La figura 10 muestra el análisis por difracción de rayos X de una muestra obtenida después de 6 horas de tratamiento térmico, en éste se pudo identificar la presencia de 3 fases: a - Si₃N₄, b- Si₃N₄ y b - SiC, pero esta última no se esperaba encontrar en este

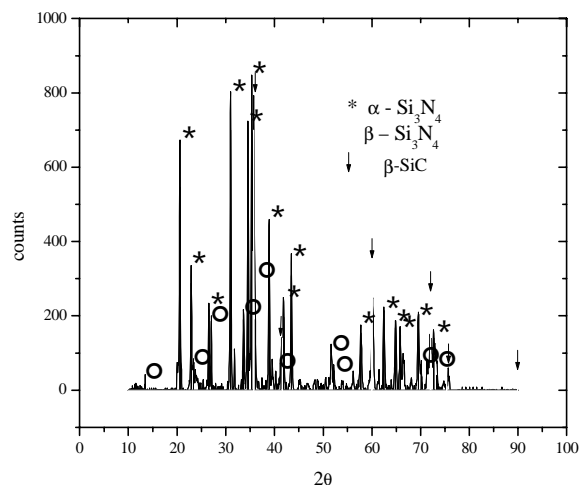


Fig. 10 Espectro de Difracción de Rayos X de las cenizas tratadas a 1,400°C en nitrógeno por 6 horas.

proceso, debido a que el experimento se diseñó para la completa formación de nitruro de silicio, sin embargo, la literatura reporta que cuando la relación molar C/SiO₂ es inferior a 3, se forma SiC incluso por debajo de los 1,450°C^{22,23} y de acuerdo al análisis térmico realizado en la cascarilla, mencionado anteriormente, la relación C/SiO₂ es de 2.61, por lo que se puede explicar la formación de la fase b - SiC. Debido a que también se encontraron estas tres fases, en el experimento donde las cenizas fueron tratadas a 1,400°C a un tiempo de 2 horas, se realizaron experimentos a diferentes temperaturas, con la finalidad de determinar las condiciones a las cuales se obtiene fundamentalmente la fase a - Si₃N₄, y establecer la frontera termodinámica y cinética de transformación de fases entre SiC y Si₃N₄.

La figura 11 muestra en forma comparativa los patrones de difracción de Rayos X de los experimentos realizados a diferentes temperaturas en tiempos de 6 horas, en éstos se puede observar que a 1,250°C y 1,300°C aparecen solamente las difracciones de las fases de α-Si₃N₄ y SiO₂, mientras que a 1,350°C y 1,400°C aparecen además las de SiC.

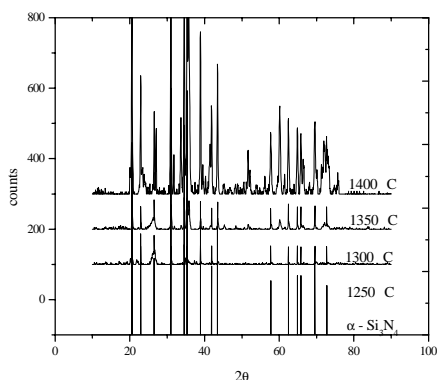


Fig. 11 Evolución de los difractogramas de las cenizas de cascarilla de arroz tratadas en atmósfera de N₂ por 6 horas.

La figura 12 muestra una micrografía en el modo de electrones retrodispersados de la ceniza de cascarilla de arroz pirolizada en atmósfera de nitrógeno por 6 horas a 1,250°C, la cual contiene α - Si₃N₄ y SiO₂ residual. El grano con morfología de barra que aparece en el centro de 26mm de longitud y 4mm de diámetro, está constituido de acuerdo al microanálisis por EDS, mayormente por Si, N y O, además de contener trazas de Fe y Ca; los aglomerados que aparecen alrededor son de SiO₂ que quedó sin reaccionar.

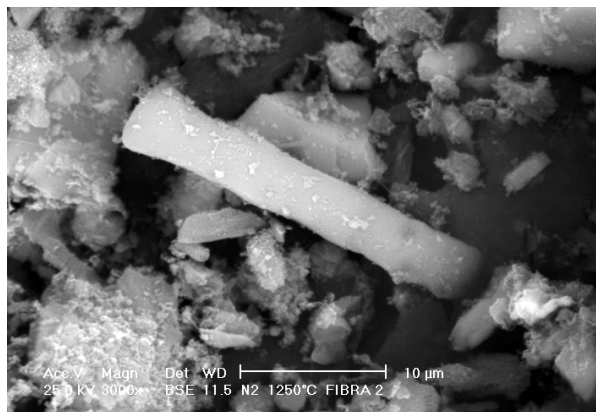


Fig. 12 Micrografía de la ceniza pirolizada a 1,250°C por 6 horas. en atmósfera de nitrógeno.

En la figura 13 se presenta la micrografía de una muestra tratada a 1,400°C por 6 horas en atmósfera de nitrógeno en donde se pueden apreciar granos con morfologías de whiskers de 2.3mm de longitud y 0.16mm de diámetro, pero en este caso aparecen aglomerados en una matriz constituida principalmente por Si, C, N y O, además de Fe y Ca, de acuerdo al microanálisis realizado a la misma.



Fig. 13 Micrografía de electrones secundarios de whiskers y aglomerados de Si₃N₄.

CONCLUSIONES

El análisis y la discusión de los resultados encontrados permiten concluir que la cascarilla de arroz utilizada en este trabajo puede utilizarse como materia prima para la obtención de SiC y Si₃N₄. Siendo las condiciones mínimas para la síntesis de SiC de una temperatura de 1,400°C y un tiempo de exposición de 3 horas en atmósfera de argón, obteniéndose una morfología de grano de whiskers con una relación longitud -diámetro de 22. Al utilizar atmósfera de

nitrógeno a 1,400°C por 6 horas se determinó la presencia de α -Si₃N₄, β -Si₃N₄ y β -SiC. Encontrándose que después de 6 horas a 1,250°C se obtenía la frontera termodinámica y cinética de formación entre el Si₃N₄ y SiC, siendo las morfologías de los granos de Si₃N₄ obtenido de whiskers y barras.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo para el desarrollo de este trabajo a los Laboratorios del Posgrado en Ingeniería Cerámica de la UANL, a los Proyectos PAYCT 387-00 y 540-01, a los Proyectos de la Red Nacional de Cerámica INFOTEC – CONACYT 600-3-1 y 600-2-1, al Proyecto RI-600-2-2, así como a la Q. Leticia Carapio y al Ing. Omar Garza por su colaboración en la operación del MEB. Tanto en la Gerencia de Materiales del ININ como en los Laboratorios del PDIM en la FIME.

BIBLIOGRAFÍA

1. F. Rodríguez Reinoso y F.J. Narciso Romero, Síntesis de SiC y Si₃N₄ a partir de cascarilla de arroz, *Anales de Química*, 1991, Vol. 87.
2. Weimer, A.W., Cassidy, J.R., Susnitzky, D.W., Black, C.K. & Beaman, D.R., Carbothermal nitridation synthesis of α -Si₃N₄ powder from pyrolysed rice hulls, *Journal of Materials Science*, Vol. 31, (1996).
3. Jose James and M. Subba Rao, Reaction product of lime and silica from rice husk ash, *Cement and Concrete Research*, 1986, Vol. 16, pp. 67-73.
4. Yolanda Pliego, Vicente Lemus, Pedro Cabrera, Aprovechamiento de la cascarilla de arroz para la obtención de cemento, *Revista IMCYC*, 1987, Vol. 25, No. 199, pp. 13-16.
5. V. I. E. Ajiwe, C. A. Okeke, F. C. Akigwe, "A preliminary study of manufacture of cement from rice husk ash", *Bioresource Technology*, 73, 2000, 37-39.
6. Treviño Cardona B., Síntesis de SiC y Si₃N₄ a partir de la cascarilla de arroz, Tesis de Maestría, CIDEMAC, FCQ, UANL, (2002).
7. Treviño Cardona B., Gómez I., Obtención de fases del cemento utilizando desechos agrícolas e industriales, *CIENCIA*, UANL; Vol. V, No. 2, pp. 59-65, Abril-Junio (2002).
8. *Engineered Materials Handbook*, Vol. 4, Ceramics and Glasses, ASM International 1991.
9. *Ceramic Microstructures*, William E. Lee and W. Mark Rainforth, Chapman & Hall, 1994.
10. Yet Ming Chiang, Dunbar Birnie III, W. David Kingery, *Physical Ceramics*, John Wiley & Sons 1997.
11. Formation of Silicon Carbide from Rice Hulls, June-Gunn Lee and Ivan B. Cutler, *Am. Ceram Soc.*, 1975.
12. Kumari Mishra, P., Bihari Nayak, B. & Mohanty, B., Synthesis of Silicon Carbide from Rice Husk in a Packed Bed Reactor, *Journal American Ceramic Society*, Vol. 78, (1995).
13. F.J. Narciso-Romero, F. Rodríguez-Reinoso, Synthesis of SiC from rice husks catalysed by iron, cobalt or nickel, *Journal of Materials Science*, 1996, 779-84.
14. Rodríguez-Lugo V., Síntesis y Caracterización de Carburo de Silicio a partir de cascarilla de arroz, UNAM, México, (1997).
15. Riveros H. R. & Garza C., Rice husks as a source of high purity silica, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 75, pp. 126 – 131, (1986).
16. Morrison R. T. & Boyd R. N., *Química Orgánica*, Addison – Wesley Iberoamericana, (1990).
17. Van der Marel H. W. & Beutelspacher H., *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals Their Admixtures*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam – Oxford – New York, (1976).
18. Fernández-Navarro, J. M., *El Vidrio*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas Fundación Centro Nacional del Vidrio, Segunda Edición, Madrid, (1991).
19. Yet Ming Chiang, Dunbar Birnie III, W. David Kingery, *Physical Ceramics*, John Wiley & Sons 1997.
20. Kazuo Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 1963.
21. Trout T. K. & Bellama J. M., *Journal Materials Research*. Vol 4, No. 2 Mar/Apr, (1989).
22. Shi-Chang, Z. & Cannon, W.R., *Journal American Ceramic Society*, pp. 67, 691, (1984).
23. Vlasova, M., *Journal of Materials Science*, Vol. 30, pp. 5263 – 5271, (1995).