

Influencia de las propiedades superficiales en reacciones de halogenación de sílice de origen biogénico

Enrique Segura Gómez*, Gilberto Álvarez Guzmán*, José Alfredo Gutiérrez Fuentes*, J. Merced Martínez Rosales*, Jorge Armando Cervantes Jáuregui*

RESUMEN

La sílice de origen biogénico (SiO_2) contenida en la cascarilla de arroz es una fuente importante de compuestos químicos precursores de materiales de silicio. Una de las razones de su empleo es su mayor reactividad química comparada con SiO_2 de origen mineral, y como consecuencia, el menor consumo de energía durante algunas etapas de su procesamiento en determinadas aplicaciones. En este estudio, se reportan resultados de reacciones de sílice de la cáscara de arroz con cloro gaseoso. Tomando en cuenta que en esta reacción se requiere de carbón como agente reductor, este se obtiene reduciendo la materia orgánica constituyente de la cáscara de arroz que queda incorporado íntimamente con la sílice. Durante el proceso de carbonización, realizado a diferentes tiempos y temperaturas, se determinaron las propiedades texturales de las mezclas SiO_2/C . Se encontró que a la temperatura de 600 °C se alcanza la mayor área superficial (260 m^2/g). La sílice con esta área mostró reactividad adecuada ante la halogenación, la que se efectuó en un reactor horizontal a una temperatura de 750 °C obteniéndose un rendimiento del 65 % sobre la base de la sílice que reaccionó. El tetracloruro de silicio fue el único producto de silicio obtenido de acuerdo a los análisis realizados por RNM de ^{29}Si en solución.

ABSTRACT

Silica from biogenic origin is contained in rice hulls and is an important source of silicon materials. An important fact is the higher reactivity respect to mineral silica (quartz) and in consequence a lower energy is required for processing in certain applications. In this study, results from the reaction of chlorine gas and silica from rice hulls is reported with focus in the effect of textural properties in the reactivity of silica with chlorine. Taking into account the need of carbon as reduction agent in this reaction, it comes from the thermal reduction of the organic components of rice hull. To the resultant SiO_2/C samples obtained at different temperatures and periods of time, textural properties were calculated. It was found that the highest surface area (260 m^2/g) was obtained at 600 °C and 1 h of treatment. These samples were selected to perform the halogenations reactions at 750 °C. According to ^{29}Si NMR in solution, silicon tetrachloride was the only silicon product.

Recibido: 31 de mayo de 2011

Aceptado: 20 de julio de 2011

INTRODUCCIÓN

La cascarilla de arroz es un residuo de la industria agroindustrial del arroz constituida por óxido de silicio, una cantidad importante de lignina, polímero estructural, otros componentes orgánicos y algunos óxidos metálicos. En estudios previos realizados sobre la cascarilla de arroz en el grupo de investigación que presenta este trabajo, se empleó un lote proveniente del estado de Campeche. La planta pertenece a la especie *Oriza Sativa* con un porcentaje de sílice del 26 % (García-Vieyra, 2007). Este residuo agrícola tiene todas las características que se requieren para un buen material aislante; no se quema fácilmente, resiste la penetración de humedad y la descomposición fúngica. No transfiere calor, carece de olor y no emite gases (Jenkins *et al.*, 1993). Su estructura cerrada dificulta la combustión, es abrasiva y tiene un poder calorífico alto.

Palabras clave:

Cascarilla de arroz; sílice biogénica; tetracloruro de silicio.

Keywords:

Rice hulls; biogenic silica; silicon tetrachloride.

* Departamento de Química. División de Ciencias Naturales y Exactas. Campus Guanajuato. Universidad de Guanajuato. Col. Noria Alta s/n, Guanajuato, Gto., México. C. P. 36050. Tel.: (473) 7320006, ext. 8113, Fax: (473) 7320006, ext. 8111. Correo electrónico: jauregi@ugto.mx

La producción de arroz en nuestro país se sustenta con la aportación de 15 estados, entre los que destacan por su superficie sembrada: Campeche, Veracruz, Tabasco, Nayarit, Colima y Morelos; los primeros cinco ocupan el 88.7 % de la superficie nacional destinada para este cultivo. Un aspecto importante a destacar es que el estado de Campeche aportó el 26.6 % de la producción nacional, constituyéndose en el principal productor con 36.5 % de la superficie cosechada (Flores *et al.*, 2005).

Hay variedades de plantas que contienen mayor porcentaje de sílice. Se pueden encontrar casos donde hay hasta 42 %. Entre los constituyentes orgánicos, se encuentra la α -celulosa, la lignina, la D-xilosa, la L-arabinosa, la D-galactosa, el ácido metilglucurónico. La materia orgánica puede constituir el 70 %. Entre otros constituyentes inorgánicos es común encontrar óxidos de potasio, calcio, magnesio, aluminio, hierro y sodio.

A la cáscara de arroz se le ha encontrado una variedad de usos, entre los que podemos mencionar los siguientes: abrasivos y materiales refractarios, materiales de construcción (reforzante de cemento y ladrillo), aditivos industriales, materiales de aislamiento, filtros para agua y combustibles, además de alimento para el ganado, combustible para generación de energía eléctrica, de vapor y de calor, fertilizantes, correctores de suelo. Es también fuente de carbón activo, de silicio y otros compuestos y materiales tales como silicato de sodio y calcio, nitruro y carburo de silicio (Giaccio *et al.*, 2006), (Treviño *et al.*, 2003), (Sharma *et al.*, 1984).

Con el fin de procesar la cascarilla para algunos usos, se ha recurrido a uso de tratamientos ácidos. De los tres tipos de tejido que presenta la estructura interna de la cascarilla de arroz, el tratamiento con ácido los afecta causando rompimientos celulares y desprendimiento entre ellos a medida que se aumenta el tiempo del ataque.

Combinando un tratamiento químico de la cascarilla de arroz, en una solución 0,1 M de HCl, con un posterior tratamiento térmico a una temperatura mayor a 500 °C, se obtiene una ceniza blanca constituida principalmente de SiO₂, con pequeñas impurezas de hierro que presenta un alto valor de superficie específica. El SiO₂ obtenido es amorfo y presenta un tamaño de partícula a nivel de nanómetros. Dado su alto valor de superficie específica, la ceniza de sílice debe ser muy reactiva lo que favorecería la formación de compuestos (Arcos *et al.*, 2007).

Se ha demostrado que el uso de un pretratamiento con ácido clorhídrico contribuye a la disminución de los metales en la cáscara. Estudios anteriores mostraron que la secuencia de procesamiento carbonización-activación-lixiviación es más eficiente que la secuencia carbonización-lixiviación-activación para lograr productos con mejores valores de área superficial específica y volumen de microporos. La lixiviación previa de la cáscara de arroz en ese estudio se realizó con ácido fluorhídrico al 50 % seguida por la carbonización y activación, realizada con vapor de agua, genera sólidos con parámetros texturales similares a los obtenidos mediante la secuencia carbonización-activación-lixiviación. La distribución de tamaño de poros es afectada en distintos grados, no sólo por la secuencia de las etapas en el proceso de preparación sino también por la concentración del ácido empleada en la lixiviación (Granados *et al.*, 2001).

Se ha sometido a la cáscara de arroz a un proceso de pirólisis a una temperatura final de 650 °C y posteriormente a una activación con vapor de agua a 900 °C para evaluar su capacidad como material adsorbente. El proceso también genera energía utilizable obtenida a partir de los gases liberados en la pirólisis, activación y energía entregada por la combustión del carbón activado agotado (Jurado *et al.*, 2003).

Con el fin de ampliar las perspectivas de esta línea de investigación, se propone el uso de la sílice contenida en la cáscara de arroz, para obtener tetracloruro de silicio, compuesto de gran importancia tecnológica en la industria del silicio. En investigaciones previas realizadas en el grupo que reporta este estudio, ya se ha investigado aspectos sobre la extracción de la sílice de origen biogénico precisamente a partir de dicha cáscara (García-Vieyra, 2007). Así mismo, se ha estudiado la obtención de tetracloruro de silicio a partir de diversas fuentes naturales (residuos de procesos de beneficio de minerales de alto contenido de sílice, a partir de caolines, arena sílica, aleaciones nacionales de fierro-silicio, silicio) (Cervantes, 1979), (Cervantes *et al.*, 1993).

El tetracloruro de silicio tiene aplicación en diferentes ámbitos. Por ejemplo, es el material de base para la fabricación de fibras ópticas. El tetracloruro de silicio puede emplearse para la deposición de capas de óxido, nitruro o carburo de silicio.

Se usa como producto intermedio en la fabricación de silicio extremadamente puro ya que tiene un punto de ebullición conveniente para la purificación por destilación fraccionada. El silicio muy

puro derivado de tetracloruro de silicio se utiliza en grandes cantidades en la industria de semiconductores, y también en algunas tecnologías vigentes en la producción de celdas fotovoltaicas.

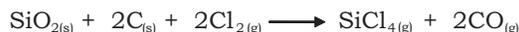
El tetracloruro de silicio se elabora principalmente por tres métodos: 1. Silicio pulverizado que se trata con cloruro de hidrógeno para producir triclorosilano como producto principal y tetracloruro de silicio como secundario, 2. Ferrosilicio o carburo de silicio se hace reaccionar con cloro, y 3. Una mezcla de sílice que contienen materiales como cuarzo, arena sílicea y carbono se hace reaccionar con el cloro. El tercer método, que tiene la ventaja de usar fuentes de óxido de silicio de manera directa, presenta la desventaja de que la reactividad de la mezcla sílice/carbón con el cloro es baja y requiere de una alta temperatura de reacción, que dependiendo de las fuentes de partida, es en el intervalo de 1 000 °C a 1 200 °C o más, aunque las materias primas son accesibles en cuanto a disponibilidad y costo (Nakata *et al.*, 1989).

Con el fin de solucionar problemas en los procesos convencionales, se ha investigado ampliamente y se ha encontrado que el tetracloruro de silicio puede ser producido a una temperatura de reacción extremadamente inferior a 1 200 °C. Para ello, se ha considerado que la cáscara de arroz debe ser una materia prima barata para la obtención de este y otros compuestos de silicio.

El tetracloruro de silicio a partir de la sílice de la cáscara de arroz

Algunos estudios y patentes han demostrado la posibilidad de usar la sílice biogénica para la producción de tetracloruro de silicio (Rosenkilde, 2007). La principal ventaja del método radica en que la reactividad de la sílice biogénica es mayor que la de la sílice mineral.

Para utilizar sílice de la cascarilla de arroz en el campo de las industrias de alta tecnología, se ha propuesto un proceso de producción de sílice de las cenizas de cascarilla de arroz. Posteriormente, la sílice se hace reaccionar con cloro gaseoso en virtud de la coexistencia de C para producir SiCl_4 de acuerdo a la reacción:



La eficiencia del proceso, es función de la reactividad de las cenizas de cascarilla de arroz, y se ha encontrado también que la coexistencia de sales de potasio y la presencia de azufre aceleran la cloración de la sílice (Okutani *et al.*, 1996). En otro estudio, se ha usado carbonato de potasio como catalizador (Nakada *et al.*, 1987). Por otro lado, se ha reportado que otros elementos alcalinos o alcalino-térreos (Li, Na, Mg, y Ca) inhiben la reacción (Okutani *et al.*, 1991).

La sílice contenida en las plantas (arroz, cebada, trigo, bambú, y el maíz) pueden ser tratada con ácido sulfúrico, carbonizada y clorada. Se demostró que la temperatura mínima de cloración es entre 600 °C y hasta 1 100 °C. En función de la reactividad de la cáscara de arroz carbonizada, es posible llegar a rendimientos superiores al 90 %, con una pureza del 99.9 % (Kokai, 1983), (Chen *et al.*, 1991), (Nagai *et al.*, 1989). Un estudio arrojó que a temperaturas mayores de 1 100 °C se puede hacer reaccionar por completo la cáscara de arroz y dar los mejores rendimientos. Este estudio también menciona que un exceso de carbón es necesario para convertir completamente la sílice a tetracloruro de silicio (Thomas *et al.*, 1972), (Seo *et al.*, 2003). Hay que considerar que en otros trabajos, al usar temperaturas mayores a 900 °C se pueden formar otros derivados clorados tales como KCl, NaCl, MgCl_2 , y CaCl_2 , (Okutani *et al.*, 1991). Hay ejemplos donde la temperatura de halogenación es aún mayor. Se ha propuesto el hacer pastillas, mediante ayuda de agua como aglutinante, de mezclas de coke y la sílice de la cáscara de arroz tratada térmicamente en atmósfera oxidante, en una relación 2:1, llegando a usar temperaturas de 1 300 °C para obtener el tetracloruro de silicio (Shinoyama *et al.*, 1990). En todos estos casos, si bien el propósito de la obtención de tetracloruro de silicio se logra, el consumo energético es muy alto.

Considerando que ha sido del interés del grupo de investigación que reporta esta investigación la obtención de diversos compuestos de silicio a partir de fuentes naturales relativamente económicas, se estudia la reactividad de la sílice contenida en la cascarilla de arroz con cloro gaseoso. Si bien existen trabajos similares reportados por otros grupos en distintas partes del mundo, se retoma su estudio desde la perspectiva de conocer de manera más detallada, cómo evolucionan las propiedades texturales de la sílice cuando la cáscara es carbonizada a diferentes temperaturas y tiempos y bajo qué condiciones se logra obtener una sílice más reactiva frente al cloro gaseoso y que, por tanto, permita sintetizar el SiCl_4 a una temperatura significativamente menor a la que se emplea cuando se recurre al uso de sílice mineral. Finalmente con este estudio, se pretende seguir indagando sobre estrategias que permitan activar el enlace silicio-oxígeno, el más fuerte existente en la naturaleza, con menores costos energéticos.

A partir de la carbonización de la cáscara de arroz, se obtienen diferentes muestras en las que se busca lograr una relación adecuada entre la sílice y el agente reductor (carbón) que permita activar el enlace silicio-oxígeno durante la reacción de halogenación.

MATERIALES Y MÉTODOS

Como se ha indicado, se empleó un lote proveniente del estado de Campeche. La planta pertenece a la especie *Oriza Sativa* y fue analizada en cuanto a porcentaje de sílice (26 %) (García-Vieyra, 2007). Se requieren etapas de tratamiento de la cáscara de arroz a fin de contar con un material de partida adecuado para la halogenación de la sílice.

El procedimiento general es el siguiente: a) Preparación de la cáscara, que consiste en un lavado con agua corriente y tratamiento ácido, b) Tratamiento térmico de la cáscara a diferentes tiempos y temperaturas para reducir la materia orgánica con el fin de alcanzar la mayor relación SiO₂/C. De estudios previos y referencias de la literatura se ha concluido que el empleo de relaciones SiO₂/C de 3:1 y 2:1 son adecuadas para la reducción del enlace silicio-oxígeno durante la halogenación (Cervantes, 1979), (Cervantes *et al.*, 1993). c) Determinación de las propiedades texturales de las mezclas SiO₂/C y selección de condiciones de obtención de la sílice más reactiva para las pruebas de halogenación en función del valor del área superficial, d) Reacciones de halogenación, y e) Caracterización de los productos de halogenación.

Se emplearon diferentes técnicas instrumentales de análisis para caracterizar las muestras de cáscara de arroz durante las diferentes etapas que cubrió el estudio. Las propiedades texturales fueron evaluadas a través de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K empleando un equipo Micromeritics ASAP-2010. Las muestras fueron desgasificadas durante una noche a 180 °C y 7 µmHg antes de las mediciones. El área superficial fue calculada usando el método BET y el diámetro de poro aplicando el método BJH. Los espectros de IR fueron obtenidos en equipo Perkin Elmer FTIR Spectrum 100 cubriendo la ventana de 4 000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹. Se obtuvieron un promedio de 32 repeticiones con una resolución de 4 cm⁻¹. Los estudios de microscopía electrónica de barrido se realizaron en un microscopio electrónico de barrido JOEL JSM-35C. El análisis térmico de las muestras se efectuó en un analizador ATG/ATD Perkin Elmer SII Diamond. Se empleó una rampa de temperatura mínima de 25 °C hasta una temperatura de 1 000 °C, con una velocidad de aumento de temperatura de 10 °C/min. La atmósfera usada fue aire con un flujo de 100 ml/min.

Los espectros de RNM de ²⁹Si en solución de CDCl₃ fueron obtenidos en un espectrómetro Varian UNITY Plus de 300 MHz multinuclear. Se usó una secuencia normal de pulsos a una frecuencia de 59.59 Hz, un

tiempo de adquisición (at) de 2 s, uno de retraso (d1) de 5 s y un número de repeticiones (nt) de 2500.

El análisis químico de la muestra de cáscara de arroz sin tratar con ácido, tratada y después de la reacción de halogenación fue realizado en un espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin-Elmer A Analyst 200.

Las etapas experimentales se detallan a continuación:

Preparación de la cáscara de arroz

Se realizó un lavado de la cáscara de arroz con agua corriente eliminando las partículas finas y la arena. Posteriormente, se efectuó un tratamiento en agua regia al 15 % durante una hora en ebullición dejando en reposo a temperatura ambiente por 24 horas. Se enjuagó con agua destilada para alcanzar un pH entre 4 - 5 y se secó.

Tratamiento térmico a diferente temperatura y tiempo

La cáscara de arroz se introdujo en un tubo de alúmina que se colocó en un horno tubular pasando un flujo variable de nitrógeno gas. La carbonización de muestras de cáscara tratada con ácido se realizó a las temperaturas de 250 °C, 300 °C, y 350 °C por tiempos de 0.5, 1 y 2 horas, y a 400 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C y 650 °C por una hora. De igual manera se carbonizaron muestras de cáscara sin tratamiento ácido a tiempos de una hora y a 250 °C, 300 °C, 350 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C y 650 °C.

En algunos casos, se calcinaron algunas muestras en una mufla a una temperatura de 950 °C por 3 horas con atmósfera oxidante con el fin de verificar las propiedades de la sílice en ausencia total de carbón.

La determinación aproximada del porcentaje de C y con ello de la relación SiO₂/C en las muestras de cáscara carbonizada, se obtuvo calculando la diferencia de peso entre la masa inicial y la masa final o residuo de la carbonización. Se tomó en cuenta que de acuerdo a estudios previos, la cáscara contiene un 26 % en sílice (García-Vieyra, 2007).

Reacciones de halogenación

El procedimiento general fue el siguiente: En un tubo de cuarzo (4 cm de diámetro, perfectamente seco) empleado como reactor e introducido en un horno tubular, se colocaron las muestras de la cáscara carbonizada. Se hace pasar un flujo de nitrógeno gas. A continuación se elevó la temperatura a aproximadamente 700 °C - 750 °C, para alcanzar las condiciones adecuadas mí-

nimas para llevar a cabo la reacción de halogenación. Se mantuvo el flujo de nitrógeno como gas de arrastre para luego sustituirlo por la corriente de cloro gaseoso que se burbujeó en trampas de ácido sulfúrico concentrado para su secado. A la temperatura indicada, se inicia el paso del cloro gaseoso. El tetracloruro de silicio se condensó en un matraz que se encuentra dentro de una trampa fría (hielo seco y acetona) que se colocó a la salida del reactor a aproximadamente a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los gases que no se condensan se neutralizaron en una trampa que contiene una solución de hidróxido de sodio al 10 %. El tiempo promedio de la reacción de halogenación fue de 3 h.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se ha indicado previamente, inicialmente se realizó un tratamiento con agua regia a la cascarilla. El tratamiento afecta los tejidos internos de su estructura. La concentración de reactivo utilizado y el tiempo de tratamiento, se fijó tratando de minimizarlos con fines prácticos. Puede apreciarse en la figura 1, la micrografía de la cáscara después del tratamiento ácido. La abrasión sobre las protuberancias características de la cáscara, son debidas a la acción del ácido. Debe mencionarse que también se usó cáscara sin tratar con ácido para fines de comparación. Las diferentes etapas del proceso modifican la estructura de la cáscara de arroz, transformando también su apariencia.

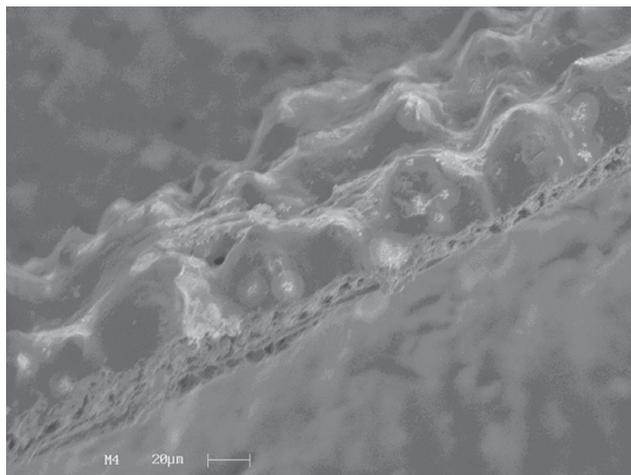


Figura 1: Microscopía electrónica de barrido de la cáscara de arroz después del tratamiento ácido.

El tratamiento térmico de reducción de la materia orgánica (carbonización), requirió de la realización de una buena cantidad de experimentos a diferentes temperaturas y tiempos. Debe recordarse que en esta

etapa, el objetivo fue alcanzar la mayor relación de SiO_2/C , a fin de que se favorezca la disociación del enlace Si-O por efecto de la temperatura y del agente reductor y como consecuencia, la halogenación del silicio. En la figura 2, puede verse que la máxima relación que se alcanza es cercana a 1.0 a temperaturas entre $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ y con una hora de tratamiento.

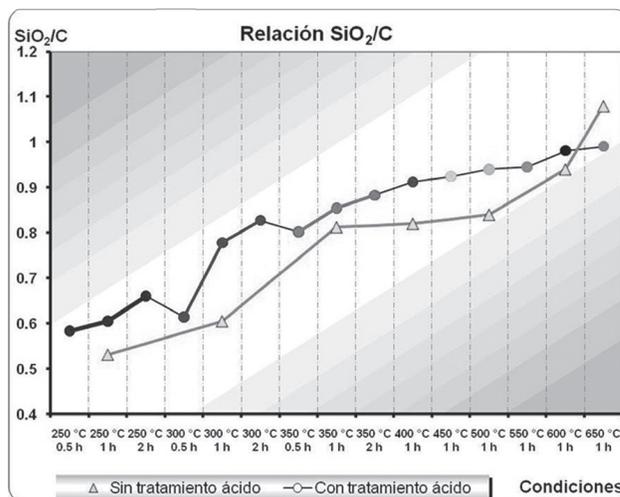


Figura 2: Tratamiento térmico de reducción de materia orgánica de la cáscara para obtener muestras con diferentes relaciones SiO_2/C .

Se observa una tendencia lógica de crecimiento de la relación en función de la temperatura y del tiempo de carbonización. Los valores de la relación obtenidos para la cáscara de arroz sin tratamiento ácido después del tratamiento térmico, son bajos en comparación con los datos arrojados para la cáscara de arroz bajo previo tratamiento ácido a bajas temperaturas. Sin embargo, a medida que aumenta la temperatura llegan a ser comparables.

Se consideró que estas serían las temperaturas máximas a utilizar, tomando en cuenta también, que la temperatura de halogenación se espera que se encuentre en un intervalo entre $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. La relación SiO_2/C , también se calculó con información de análisis térmico (ATG/ATD) dando resultados similares a los obtenido por cálculo de diferencia de pesos. En el ATG de la cáscara de arroz con tratamiento ácido y carbonizada a $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ en atmósfera de aire, se observó, además de la pérdida de humedad de 4.3 % en el intervalo de $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $57\text{ }^{\circ}\text{C}$, una única disminución de peso significativa de aproximadamente 40.5 % que comienza a la temperatura de $515\text{ }^{\circ}\text{C}$ y termina en $720\text{ }^{\circ}\text{C}$, finalizando con 49.5 % de sílice. Esta única reducción significativa de peso coincide con el único pico exotérmico mostrado en el ATD (figura 3).

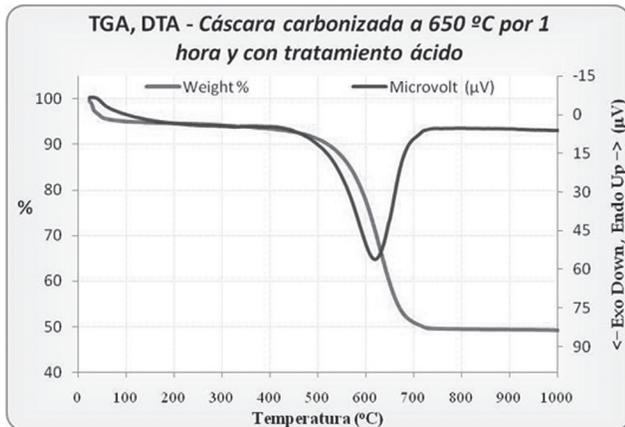


Figura 3: ATG/ATD de la muestra de cáscara de arroz tratada con ácido y carbonizada a 650 °C por 1 hora.

El tratamiento ácido aumenta un poco la temperatura de inicio de reacción de descomposición de la materia orgánica y propicia que la reacción sea menos exotérmica.

Se obtuvieron espectros de infrarrojo de la cáscara de arroz donde se identifican los grupos funcionales de los constituyentes orgánicos del material original y las transformaciones que ocurren a través de las distintas etapas de tratamiento ácido y térmico previo a la halogenación (figura 4). Se incluye también un espectro del material sometido a calcinación.

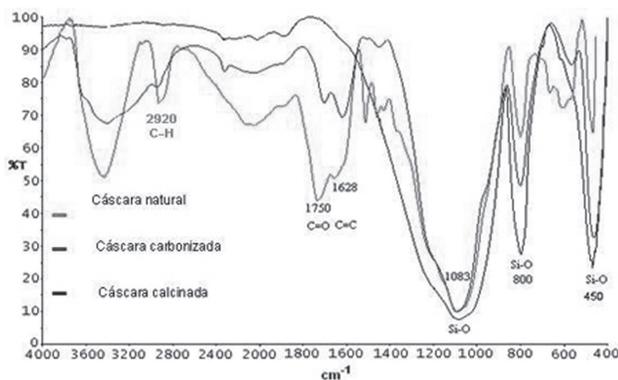


Figura 4: Espectros de IR de la cáscara natural, carbonizada y calcinada.

De acuerdo a lo observado en el espectro, la cáscara de arroz contiene varios componentes orgánicos, los cuales son eliminados en el proceso de carbonización. Los sobretonos característicos de los enlaces C=O y C=C aparecen a aproximadamente a 1750 cm^{-1} y 1630 cm^{-1} . Los sobretonos asignados a C-H y C=O se perciben significativamente disminuidos después del proceso de carbonización y en

cambio una pequeña banda asignada al enlace C=C se observa que aún permanece, pues la cáscara no se calcina para propósitos de la halogenación.

Las señales del enlace Si-O (aproximadamente a 1100 cm^{-1} , 800 cm^{-1} y 450 cm^{-1}), se ven acentuadas en la cáscara carbonizada en comparación con la cáscara sin ningún tratamiento, y aún más desde luego en el espectro de la sílice biogénica calcinada, cuya únicas señales son las relacionadas con la sílice.

Determinación de las propiedades texturales

En la figura 5, se presentan las isoterma de adsorción-desorción de la cáscara de arroz tratada con ácido, y carbonizada a distintas temperaturas durante 1 hora.

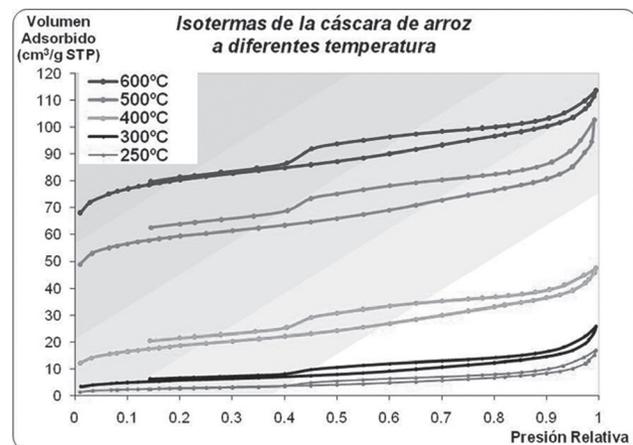


Figura 5: Isothermas de adsorción-desorción de la cáscara de arroz carbonizada a diferentes temperaturas por 1 hora y con tratamiento ácido

Las isoterma de adsorción-desorción, muestran un comportamiento de tipo mesoporo en forma de placa horizontal a la superficie. El comportamiento es similar para las distintas muestras carbonizadas a distintas temperaturas aumentando el volumen de nitrógeno adsorbido a medida que aumenta la temperatura de carbonización.

Las propiedades texturales de la cáscara tratada con ácido y carbonizada por 1 hora a diferentes temperaturas, se presentan en la tabla 1. El estudio de la evolución de estas propiedades con el incremento de la temperatura, fue un aspecto central en este estudio ya que representa el encuentro de aquellas propiedades relacionadas con área superficial, volumen y diámetro de poro, que sean las más propicias para halogenar la cáscara pues ello sugiere que la sílice será más reactiva.

El volumen de poro (tabla 1) tiene una marcada distribución en aproximadamente 35 Å. Esto indica que hay uniformidad en el diámetro del poro en todos los casos.

El volumen de poro tiene una distribución similar del diámetro a diferentes temperaturas, y con el aumento de temperatura aumenta la profundidad del poro.

Si se comparan los resultados de la carbonización a mayor temperatura, en este caso 600 °C, con los obtenidos a temperaturas más bajas, se observa un aumento significativo del tamaño de poro con el aumento en la temperatura.

Tabla 1.
Propiedades texturales de las muestras de cáscara de arroz carbonizadas a diferentes temperaturas y tiempo de 1 hora.

Temperatura °C	A (m ² /g)	V (cm ³ /g)	D (nm)
250	9.5	0.022	8.83
300	19.6	0.034	6.71
350	37	0.046	4.87
400(2)	55.1	0.059	42.41
400	63.5	0.069	43.13
500	196.9	0.129	37.07
550	224	0.153	27.73
600	266.1	0.169	26.02
650	214.8	0.152	28.21
650 s/t	123.4	0.079	26.25
400 s/t	115.9	0.072	25.46

Se incluyen datos obtenidos de muestras carbonizadas sin tratamiento ácido previo que se diferencian en la tabla indican como s/t(sin pre-tratamiento ácido).

La prueba 400(2) es una prueba hecha a 400 °C por 1 hora con aproximadamente la mitad del flujo normal. A fin de detallar el comportamiento del área superficial con la temperatura de carbonización, los resultados se han graficado y se ilustran en la figura 6. De ella se puede concluir que la temperatura de carbonización tiene una clara influencia sobre el área superficial, con un aumento progresivo, manteniéndose un crecimiento no muy notable en el intervalo de 250 °C a 400 °C. A temperaturas entre 400 °C y 600 °C, el incremento es mucho mayor. Las mayores áreas superficiales se obtuvieron en el intervalo de 550 °C a 650 °C, siendo la mayor a 600 °C (260 m²/g).

A lo largo del estudio, se encontró que el flujo de nitrógeno gas durante la carbonización tiene influencia directa en los valores de área superficial.

Respecto al diámetro de poro, hubo aumento entre 400 °C y 650 °C. Es decir, el poro en forma de placa se vuelve proporcionalmente más plano. A partir de los 550 °C los valores se encontraron dentro del mismo orden con variaciones poco significativas.

Las mayores profundidades se obtienen a mayor temperatura (500 °C a 650 °C) siendo necesario que la cáscara haya sido tratada con ácido.

Se puede concluir respecto a las propiedades texturales, que el tratamiento ácido tiene mayor efecto sobre estas, teniendo claro aumento de volumen y área superficial respecto a las muestras sin tratar.

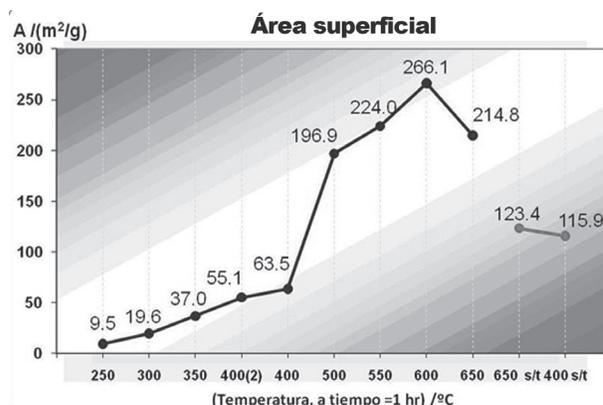


Figura 6: Valores del área superficial de cáscara de arroz carbonizada a diferentes temperaturas durante un tiempo de 1 hora.

Reacciones de halogenación

Se realizaron varias pruebas de cloración de las mezclas SiO₂/C obtenidas mediante carbonización de la cáscara de arroz durante una hora y a 600 °C. La cáscara se introdujo al reactor sin moler y en algunos casos molida para fines comparativos. Puede decirse que, salvo algunos problemas propios de la adecuación del sistema y de su operación (secado escrupuloso de los gases y del equipo de vidrio empleado para evitar al máximo la presencia de humedad), prácticamente todas las pruebas fueron positivas respecto al producto a obtener; el tetracloruro de silicio. De acuerdo al análisis efectuado por RNM de ²⁹Si en solución de CDCl₃, el SiCl₄ es el único compuesto de silicio que se obtiene (figura 7) a un desplazamiento químico de -18 ppm, de acuerdo a lo ya conocido. Por la secuencia de pulsos usada, se observa la banda debida al tubo de vidrio usado como portamuestra (señal a -111.7 ppm).

Las reacciones con cloro se efectuaron dentro de un tiempo promedio de 3 horas a una temperatura de 750 °C. Como se analizará a continuación,

el rendimiento promedio de la reacción, basado en la cantidad de sílice consumida, se estimó entre 50 % y 65 %. Sin embargo, debe tomarse en cuenta que el sistema de reacción usado (un tubo de cuarzo horizontal), es poco eficiente dada la poca superficie de contacto que tienen el sólido y el gas. Debe mencionarse también, que dentro de los objetivos del estudio que se discute, el rendimiento de la reacción no fue necesariamente el objetivo.

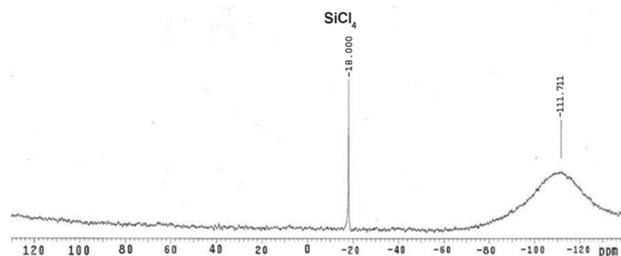


Figura 7: Espectro de RNM de ^{29}Si en solución de CDCl_3 del SiCl_4 obtenido

Tabla 2.

Resultados de reacción de halogenación.

Prueba	T _c (°C)	T _R (°C)	M _c (gr)	M _R (gr)	V _p (ml)
1	650	850	20.0	9.7	5.2
2	650 (m)	750	9.0	4.8	2.7
3	650	750	10.0	5.6	2.5
4	550	750	8.0	4.7	1.8
5	400 (m)	750	8.0	4.6	1.9

T_c: Temperatura de carbonización, T_R: Temperatura de reacción, M_c: cantidad de muestra SiO_2/C inicial, M_R: Cantidad de muestra que reaccionó, V_p: Volumen de producto obtenido, m: muestra molida.

Se comparan las condiciones que se sugieren como las más adecuadas (cáscara carbonizada a 600 °C por 1 hora, y reacción con cloro a 750 °C durante 3 horas), contra otras en las que por ejemplo, la cáscara ha sido molida o bien molida y carbonizada a una temperatura menor. Se observa también, que el incremento en 100 °C de la temperatura de reacción con el cloro arroja resultados muy similares a los obtenidos a 750 °C. Para fines prácticos, el uso de la cáscara carbonizada sin moler, representa la eliminación de una etapa en el proceso.

Otro aspecto importante a evaluar, tomando en cuenta la influencia que pueden tener algunos iones metálicos en la reacción de halogenación, fue el análisis químico de la cascarilla previa al tratamiento ácido, luego del tratamiento y después de la reacción de halogenación. Así mismo, tomando como base de cálculo el 26 % de sílice que contiene la cáscara de partida, determinar qué porcentaje de sílice reaccionó.

De acuerdo a los datos reportados en la tabla 3, la cáscara de arroz utilizada no contiene hierro ni aluminio. Los óxidos metálicos en mayor porcentaje son los de calcio y sodio. Como consecuencia del tratamiento ácido el porcentaje disminuye. De los resultados obtenidos de la reacción de halogenación, aparentemente no hay algún efecto de estos que la inhiba. Sin haberlo comprobado, pero es posible que estos iones se encuentren como contaminantes a nivel de trazas en el SiCl_4 sintetizado. De la misma tabla se deduce que el porcentaje de sílice que reaccionó fue de 17.5 % para el caso de la cascará tratada con ácido y 13.9 % cuando no es sometida al pre-tratamiento. La figura 8 lo ilustra.

Tabla 3.

Análisis químico porcentual de la cáscara de arroz antes y después de la reacción de cloración, con y sin tratamiento ácido previo.

Componente	Cáscara Tratada	Halogenada tratada	Cáscara Sin tratar	Halogenada sin tratar
SiO_2	26.67	9.20	25.52	11.63
Al_2O_3	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	0.16	0.10	0.25	0.22
MgO	0.05	0.02	0.12	0.10
Na_2O	0.10	0.07	0.22	0.13
K_2O	0.02	0.01	0.26	0.12
Fe_2O_3	0.00	0.00	0.00	0.00
Matéria Orgánica Total o Inicial	73.01		73.63	
% Total	100.01		99.99	

Porcentaje de Sílice

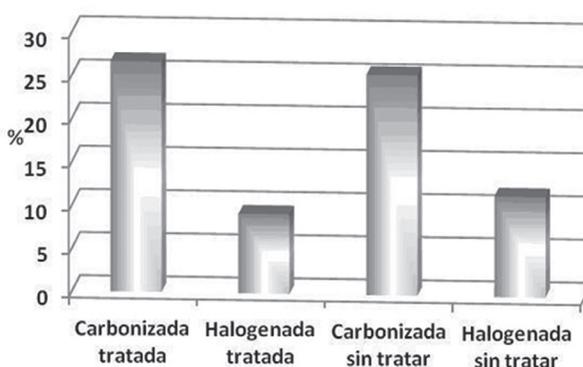


Figura 8: Porcentaje de sílice de la cáscara de arroz carbonizada antes y después de la halogenación, con y sin tratamiento ácido (base 26 % de sílice)

CONCLUSIONES

Se propone el uso de la cascarilla de arroz, residuo de la agroindustria nacional, en la obtención de compuestos halogenados de silicio. Si bien ya se han reportado estudios similares, en este caso se retoma la

investigación considerando la procedencia nacional del residuo además se aportan datos relacionados con la búsqueda de condiciones propicias para obtener una sílice reactiva ante la reacción de halogenación.

El tratamiento ácido oxidante con agua regia actúa sobre los componentes orgánicos de la cáscara de arroz propicia la apertura de las fibras de la cáscara y por consecuencia el ataque químico, disminuyendo así mismo, el contenido de metales que de acuerdo a lo reportado anteriormente, pudieran afectar a la reacción de cloración de la sílice. Los iones metálicos que quedan en la cáscara luego del tratamiento ácido, parece no influir negativamente en la reacción de cloración.

La relación SiO_2/C y el área superficial de la cáscara se modifican al ir incrementando la temperatura de carbonización debido a la mayor eliminación de la materia orgánica. Sin embargo, es difícil alcanzar una relación SiO_2/C superior a 1 bajo condiciones no oxidantes, debido a que el contenido de materia orgánica de la cáscara utilizada es alto. Si bien queda muy por debajo de las reportadas como óptimas de 3/1, la interacción $\text{SiO}_2\text{-C}$ es tan íntima y seguramente muy grande el grado de dispersión que alcanza el agente reductor sobre la sílice, que puede emplearse con éxito en la reacción de cloración. Se propone que a pesar de lo bajo de dicha relación, ésta se compensa con la obtención de una sílice más reactiva. Se propicia la disociación del enlace silicio-oxígeno y con ello la reacción de cloración para obtener el tetracloruro de silicio.

En este estudio, se ha considerado muy importante la modificación del área superficial con la temperatura, como un factor clave para lograr una reactividad adecuada de la sílice presente en la cáscara, por lo que se ha presentado un estudio detallado al respecto.

Se considera que los mejores resultados de preparación de la cáscara de arroz para la reacción de cloración son los siguientes: Tratamiento de la cáscara de arroz con agua regia y carbonización en atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 600 °C durante 1 hora. Esto se basó en el valor de área superficial encontrado (266 m^2/g), y en la relación SiO_2/C (0.99). La reacción de cloración para obtener tetracloruro de silicio a partir de la cáscara de arroz carbonizada a las condiciones antes descritas, se efectuó a una temperatura de 750 °C, la cual es más baja (1 000 °C - 1 200 °C), que cuando se utiliza SiO_2 en su forma cristalina (cuarzo) o inclusive de otras fuentes tales como caolines.

Si la cáscara pretratada con ácido y carbonizada a las condiciones ya mencionadas se muele y luego se trata con cloro gaseoso a 750 °C durante 3 horas, se obtiene un rendimiento similar al logrado si la cáscara

no se muele. Sin embargo, habrá que tener en consideración que lograr un rendimiento alto de la reacción de halogenación no fue el objetivo central de este estudio.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación formó parte del proyecto de investigación 25 397 apoyado por CONACYT-México, Institución a la que se agradece el financiamiento.

REFERENCIAS

- Arcos C. A., Macías-Pinto D. y Rodríguez-Páez, J.E. (2007). La cascarilla de arroz como fuente de SiO_2 . *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*. 41:7-20. E
- Cervantes-Jáuregui, J. (1979). *La obtención de tetracloruro de silicio a partir de diversas materias primas nacionales y regionales*. Tesis de Maestría. Universidad de Guanajuato.
- Cervantes, J., Aguilera, A., López, P., Romero, J., Uribe, A., y Luna, F.J.(1993). La obtención de tetracloruro de silicio a partir de materias primas nacionales. *Revista de la Sociedad Química de México*, 37: 72-78.
- Chen, J., Chang, F. W. (1991). The chlorination kinetics of rice husk. *Ind. & Eng. Chem. Res.* 30:2241-7.63
- Flores V. J.J., Muñoz R. M., Covarrubias G.I., Altamirano C.J.R., Hernández V. M., y Vásquez N. V.M. (2005) *El Mercado del Arroz (Oriza Sativa) en el Distrito Federal y Zona conurbada; Retos y Oportunidades para la Producción de Campeche*. Consejo Campechano del Arroz, SAGARPA, FUPRACAM, Estado de México.
- García V. E. (2007). *Alcóxidos de Silicio a partir de la Sílice Biogénica*. Tesis de Licenciatura en Químico. Universidad de Guanajuato.
- Giaccio, G., Zerbino, R., Tobes, J.M., López, A., Isaia, G.C. y Rodríguez de Sensale, G. (2006). Aprovechamiento de la ceniza de cáscara de arroz para la elaboración de hormigones. *Ciencia y Tecnología del Hormigón*. 13
- Granados, D. L., Venturini, R., Amaya, A., Sergio, M., Tancredi, N. y Deiana, A.C. (2001). *Carbones activados a partir de cáscaras de arroz. Influencia de la lixiviación ácida sobre Parámetros texturales*. Universidad Nacional de San Juan, Argentina y Universidad de la República Oriental del Uruguay, Uruguay.
- Jenkins, B.M., Bakker, R.R., Williams, R.B., Bakker-Dhaliwal, R., Summers, M.D., Lee, H., Bernheim, L.G., Huiman, L.L., Yan, L.L., Andrade-Sánchez, P., Yore, M. (2000). Commercial Feasibility of Utilizing Rice Straw in Power Generation. *Proceedings bioenergy*.
- Jurado, P.L., Mutubeiría, J. F., Oliver, N., Charada, R., Brühl, S. P. y García, M.C. (2003). *Diseño de un proceso de aprovechamiento integral de residuos agroindustriales*. Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Concepción del Uruguay, Uruguay.
- Kokai, T.K. (1983). *Silicon tetrachloride from silica containing plants*. Patent Application: JP 81-195747 19811207.
- Nagai, H., Hokazono, S., Kato, A.(1989) Formation of silicon tetrachloride from amorphous silica. *Nippon Kagaku Kaishi* . 12: 2088-90.

- Nakata, Y., Suzuki, M., Okutani, T. (1989) *Process for the production of silicon tetrachloride*. Patente Application: JP No. 215817.
- Nakata, Y., Okuya, T., Ishikawa, K. (1987) *Manufacture of silicon tetrachloride from silicon-containing biomass fired residues*. Patent Application: JP 86-96416 19860425.
- Okutani, T., Nakata, Y., Hino, M. (1991). Preparation of silicon tetrachloride from rice hull ashes. (Part 3). FT-IR-PAS analysis of chlorination mechanism of rice hull ashes containing alkaline and alkaline earth metal salts. *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi*. 99: 709-11.
- Okutani, T., Nakata, Y. (1996). Industrial utilization of silica in rice hulls. *Netsu Sokutei* 23:117-127.
- Oye, H., Brekken, H., Nygaard, L. (2010). *Silicon for the Chemical and Solar Industry*. 1ed. Noruega: Tapir Uttrykk.
- Rosenkilde, Ch. (2007). *Method for the manufacture of silicon tetrachloride*. Patent application WO 129903 A1.
- Seo, E. S. M., Andreoli, M. Chiba, R. (2003). *Silicon tetrachloride production by chlorination method using rice husk as raw material*. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares—IPEN/CNEN-SP, Centro de Tecnologia de Materiais, Cidade Universitária, São Paulo, Brazil.
- Sharma, N. K., Williams, W.S., Zangvil, A. (1984). Formation and Structure of Silicon Carbide Whiskers from Rice Hulls. *J. Am. Ceram. Soc.* 67: 715-720.
- Shinoyama, M, Matsumura, H. (1990). *Tetrachlorosilane preparation*. Patent Application: JP 88-167731 19880707.
- Thomas, R., Basu, K., Jones, F.T. Silicon tetrachloride synthesis from rice hulls. Transmission and scanning electron microscope study. *Proceedings - Annual Meeting, Electron Microscopy Society of America* (1972), 30 236-7.65
- Treviño, B. (2001). *Síntesis y sinterización de SiC y Si₃N₄ a partir de la cascarrilla de arroz*. Tesis Maestría en Ciencias con especialidad en Ingeniería cerámica. Centro de investigación y desarrollo de materiales cerámicos. Monterrey, N. L.