

PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PARTÍCULAS Y FIBRAS CORTAS DE β -SiC OBTENIDAS A PARTIR DE CÁSCARA DE ARROZ

MARCO VALENCIA¹, HÁDER VLADIMIR MARTÍNEZ²,
FARID CHEJNE³ y JAVIER CRUZ⁴

RESUMEN

El aprovechamiento de la cáscara de arroz (CA) es mínimo en la mayoría de los países latinoamericanos y solo una pequeña porción se utiliza eficientemente como abono o combustible. Los productos obtenidos por pirólisis de CA son, sin embargo, útiles para la fabricación de productos abrasivos y refractarios a base de carburo de silicio (SiC). Hay aplicaciones de reciente desarrollo y de mayor exigencia que consisten en usar el SiC como refuerzo de aleaciones metálicas para la fabricación de composites metálicos.

En esta investigación se han obtenido fibrillas cortas y partículas finas de SiC por pirólisis controlada de CA. La síntesis del SiC se llevó a cabo en un horno de gas diseñado y puesto a punto durante el desarrollo del proyecto. El proceso fue optimizado mediante un diseño experimental que incluyó como variables la temperatura, el tiempo de pirólisis, el tipo de catalizador y la atmósfera de proceso.

PALABRAS CLAVE: cáscara de arroz; carburo de silicio; pirólisis.

ABSTRACT

The use of the rice hull is minimal in most of the Latin American countries and only a small portion is used as fertilizer or fuel. However, products of rice hull obtained by pyrolysis can be useful for abrasive and refractory products based on silicon carbide (SiC). Recently some applications have been developed to use SiC as reinforcement for metallic alloys for metal matrix composites.

This paper reports the synthesis of short fibers and small particles of SiC obtained by controlled combustion of rice hull. The SiC synthesis was performed in a gas furnace, designed during the research. This process was optimized by an experimental design which included as variables the temperature, pyrolysis time, the type of catalyst, and process atmosphere.

KEY WORDS: rice hull; silicon carbide; pyrolysis.

1 Ingeniero Metalúrgico, Universidad de Antioquia. Magíster en Ingeniería con énfasis en nuevos materiales, UPB. Profesor EIA. pfmaval@eia.edu.co

2 Doctor en Ingeniería Térmica, UPB. Grupo de Investigación sobre Nuevos Materiales, UPB. hadervm@upb.edu.co

3 Físico e Ingeniero Mecánico. Doctor en Sistemas Energéticos, Universidad Politécnica de Madrid. Decano de la Facultad de Minas de la Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín. fchejne@unalmed.edu.co

4 Doctor en Ingeniería Industrial, Universidad Politécnica de Madrid. Decano de Formación Avanzada, UPB. jcruz@upb.edu.co

NOMENCLATURA

A:	Área superficial (m^2)
C_p :	Capacidad calórica a presión constante para el gas i ($kJ\ kg^{-1}\ K$)
e :	Exceso de aire
F :	Flujo de gas ($kg\ s^{-1}$)
ΔfH_i^0 :	Entalpía de formación de la especie i ($kJ\ kg^{-1}$)
h_M :	Coefficiente de transferencia de calor entre la llama (gases calientes) y la muestra ($kW\ m^{-2}\ K^{-1}$)
h_W :	Coefficiente de transferencia de calor entre los gases y las paredes ($kW\ m^{-2}\ K^{-1}$)
h_{∞} :	Coefficiente de transferencia de calor entre la pared externa del horno y los alrededores ($kW\ m^{-2}\ K^{-1}$)
k :	Conductividad ($kW\ m^{-2}$)
m :	Masa (kg)
M :	Masa molecular ($kg\ kmol^{-1}$)
T :	Temperatura (K)
V :	Volumen de la cámara de combustión (m^3)
CO_2 :	Dióxido de carbono
C_3H_8 :	Propano
H_2O :	Agua
N_2 :	Nitrógeno
O_2 :	Oxígeno
LL:	Llama

Subíndices

in :	Entrada
ins :	Aislamiento
ref :	Referencia
w :	Pared

$x = int$ posición, indica la pared interna del horno

$x = ext$ posición, indica la pared exterior del horno

Símbolos griegos

α :	Difusividad ($m^2\ s^{-1}$)
ρ :	Densidad de gases ($kg\ m^{-3}$)

I. INTRODUCCIÓN

En el conjunto de las cerámicas modernas, los carburos son ampliamente reconocidos como materiales de excelentes propiedades, como alta resistencia mecánica al desgaste, dureza y estabilidad térmica y química [1]. Uno de los tipos más importantes de carburos es el carburo de silicio (SiC), que convencionalmente se obtiene por métodos sintéticos haciendo reaccionar sílice en atmósferas carbonosas. Por otro lado, en el campo científico es bien conocido que la cáscara de arroz (CA) suele contener más de un 90% de sílice y que de este residuo, a partir de un proceso de combustión controlada (pirólisis), es fácil obtener SiC en forma de partículas finas y filamentos con diámetros entre $0,5\ \mu m$ y $1\ \mu m$ y longitudes entre $10\ \mu m$ y $80\ \mu m$ [2].

Para la obtención de SiC a partir de la CA, ésta debe ser tratada previamente con catalizadores. Según Moustafa [3] las ventajas de los catalizadores están relacionadas con el aumento de la velocidad de reacción y la producción de sílice, así como la disminución de la temperatura de proceso. Los catalizadores disminuyen la energía libre de activación requerida por los reactivos para convertirse en productos y proveen a los reactivos de una trayectoria que demanda menores requisitos.

Para la síntesis del SiC se diseñó un método de producción [4] (figura 1). En primer lugar se procede a acondicionar la CA antes del proceso de descomposición térmica. Este acondicionamiento consiste en la eliminación de basuras, la clasificación por tamaños mediante tamizado y el uso de catalizadores para el aumento de la eficiencia del proceso, con lo cual la velocidad de reacción con catalizador es unas tres veces superior a la obtenida sin catalizador [5].

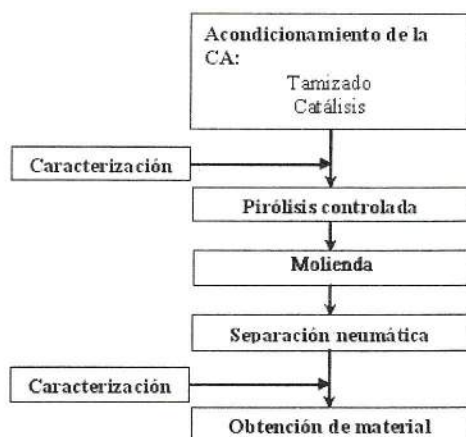


Figura 1. Diagrama de proceso para la síntesis del SiC

Para este estudio se utilizaron dos catalizadores: $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y como agente de precipitación del Fe y el Co se utilizó NH_4OH . La reacción con los catalizadores se efectuó de la siguiente manera: la cáscara se sumergió por una hora en una solución de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ o de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al 10% en peso y luego se introdujo una hora más en una solución de NH_4OH al 9% en volumen; después de ese lapso se lavó con agua y, por último, se secó en una estufa a 110°C . En segundo lugar se desarrolló la descomposición térmica controlada de la CA en un equipo de pirólisis de gas puesto a punto durante el desarrollo de las investigaciones. Finalmente, el material obtenido se molió y se sometió a un proceso de separación neumática para luego realizarle pruebas de caracterización.

2. MODELO MATEMÁTICO PARA EL DISEÑO DEL EQUIPO DE PIRÓLISIS

Para la pirólisis de la CA se han usado convencionalmente hornos eléctricos. Sin embargo, los consumos energéticos asociados con el uso de dichos equipos no se reportan. Estos consumos son de hecho muy altos, amén de las altas temperaturas que se llegan a manejar durante las últimas etapas de la pirólisis. En este sentido, el uso de hornos de gas propano ofrece excelentes posibilidades debidas,

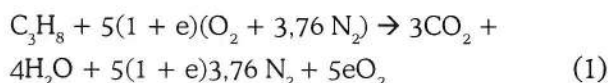
por un lado, al alto poder calorífico y, por otro, a la mayor economía que se consigue, hasta en un 44,6% de reducción de costos. (Para el caso investigado, el consumo es de 3 lb/h de gas propano; mientras que con energía eléctrica el consumo es de 12,99 kw).

En este trabajo, para el diseño del equipo de pirólisis se desarrolló inicialmente un modelo matemático que permitiera predecir la evolución de la temperatura de la muestra. Esta variable de proceso es la más importante para la descomposición térmica del material.

El modelo matemático tiene en cuenta por un lado la combustión del gas con exceso de aire, la cual genera la energía suficiente para calentar la muestra y adicionalmente la energía que se pierde a través de las paredes del horno. En este segundo caso, para el cálculo de la energía que se transfiere a través de las paredes, se consideró un sistema unidimensional y dependiente del tiempo.

Reacción de combustión

La reacción de combustión con exceso de aire considerada fue la del propano:



Con esta ecuación se predicen de manera global los productos finales de la combustión, suponiendo combustión completa. Esta hipótesis es válida para el caso que se está analizando, donde se está interesado en los intercambios de energía y no en las emisiones de contaminantes generados durante el proceso.

Balance de energía en la cámara de combustión

El balance de energía (ec. 2), se plantea de manera global y en estado transitorio, teniendo en cuenta la energía aportada por la combustión, la energía transferida entre los gases de combustión a la temperatura de llama (T_{LL}) con la muestra por

tratar y con las paredes internas del horno que está a una temperatura T_w y, por último, se considera la energía almacenada en los gases generados (figura 2). Con las ecuaciones (1) y (2) se puede conocer la temperatura final o temperatura de llama de los gases de combustión, considerando simultáneamente la energía liberada durante el proceso de oxidación y los intercambios de energía con los sistemas circundantes (muestra y paredes internas).

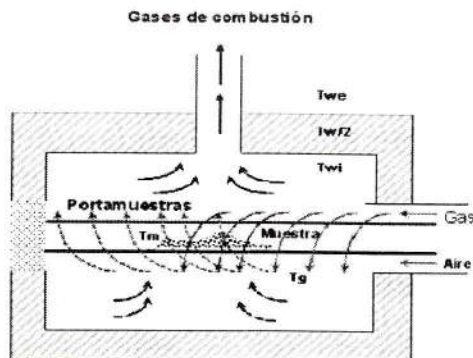


Figura 2. Esquema operacional considerado para el diseño térmico del equipo de pirólisis

$$\begin{aligned}
 & \frac{F_{GN}}{M_{C_3H_8}} \Delta \bar{H}_{f,C_3H_8}^\circ + 5 \cdot (1+e) \frac{F_{GN}}{M_{C_3H_8}} C p_{O_2} (T_c - T_{ref}) + 5 \cdot 3.76 \cdot (1+e) \frac{F_{GN}}{M_{C_3H_8}} C p_{N_2} (T_c - T_{ref}) \\
 & = 3 \frac{F_{GN}}{M_{C_3H_8}} \left[\int_{T_{ref}}^{T_{LL}} C p_{CO_2} dT + \Delta \bar{H}_{f,CO_2}^\circ \right] + 4 \frac{F_{GN}}{M_{C_3H_8}} \left[\int_{T_{ref}}^{T_{LL}} C p_{H_2O} dT + \Delta \bar{H}_{f,H_2O}^\circ \right] \\
 & + 5e \frac{F_{GN}}{M_{C_3H_8}} \int_{T_{ref}}^{T_{LL}} C p_{O_2} dT + 5 \cdot 3.76 \cdot (1+e) \frac{F_{GN}}{M_{C_3H_8}} \int_{T_{ref}}^{T_{LL}} C p_{N_2} dT + h_M A_M (T_{LL} - T_M) \\
 & + h_M A_M (T_{LL} - T_M) + h_w A_w (T_{LL} - T_w) + \rho V \bar{C} p_{LL} \frac{dT_{LL}}{dt} \quad (2)
 \end{aligned}$$

Energía transferida a la muestra y a las paredes internas del horno

La energía transferida desde los gases de combustión a temperatura T_{LL} a la muestra se simula teniendo en cuenta la energía que llega de los gases calientes y la energía almacenada durante el proceso:

$$h_M A_M (T_{LL} - T_M) = m_M \bar{C} p_M \frac{dT_M}{dt} \quad (3)$$

De otro lado, la energía transferida desde los gases de combustión con temperatura T_{LL} a la pared interna del horno se simula teniendo en cuenta la

energía que le llega de los gases calientes y la energía que entra por conducción a través del área interna del equipo:

$$h_w A_w (T_{LL} - T_w) = k_w A_w \left. \frac{\partial T_w}{\partial x} \right|_{x=interior} \quad (4)$$

La ecuación (4) opera como condición de frontera de la ecuación que modela la transferencia de calor a través de las paredes del horno:

$$\frac{\partial^2 T_w}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_{ais}} \frac{\partial T_w}{\partial t} \quad (5)$$



Para la deducción de la ecuación (5), se han supuesto coeficientes constantes, puesto que se trata de materiales refractarios y aislantes cuya conductividad y otras propiedades tienen variación insignificante con la temperatura.

La otra condición de frontera que se requiere para completar el modelo es la condición de transferencia de calor por convección entre las paredes externas del horno y el medio ambiente:

$$h_{\infty} A_w (T_w|_{x=\text{exterior}}) = k_w A_w \frac{\partial T_w}{\partial x} \Big|_{x=\text{exterior}} \quad (6)$$

El conjunto de ecuaciones (1)-(6) permite simular la evolución de la temperatura de llama de los gases, la temperatura de la muestra y el perfil de temperatura dentro de las paredes del horno (figura 3a).

En este modelo se considera que los gases de combustión salen del horno a la misma temperatura de llama, en consecuencia, la energía aportada por el combustible es suficiente para calentar el sistema y mantener los gases a una temperatura de llama inferior a la que podría lograrse si se hubiera considerado temperatura de llama adiabática.

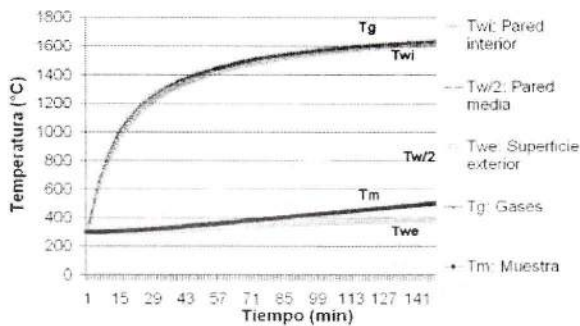


Figura 3. (a) Evolución de las temperaturas teóricas del equipo de pirólisis mediante simulación matemática

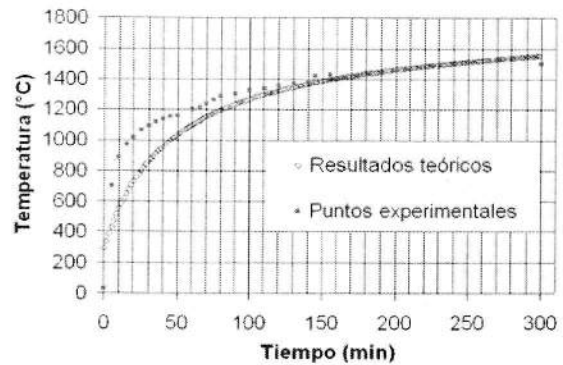


Figura 3. (b) Evolución de la temperatura de CA durante la descomposición térmica por pirólisis

La figura 3b ilustra la evolución de la temperatura teórica en comparación con valores experimentales. Como se observa, el modelo matemático predice que la temperatura máxima de operación del equipo (1.500 °C) se alcanza en un lapso de 300 min, lo cual coincide con los resultados experimentales. La evolución de la temperatura en los comienzos del proceso es mucho más rápida con respecto a los valores previstos por la simulación, lo cual indica que las pérdidas de calor real hacia el ambiente son menores que las supuestas por el modelo. La figura 4a muestra el equipo puesto a punto.

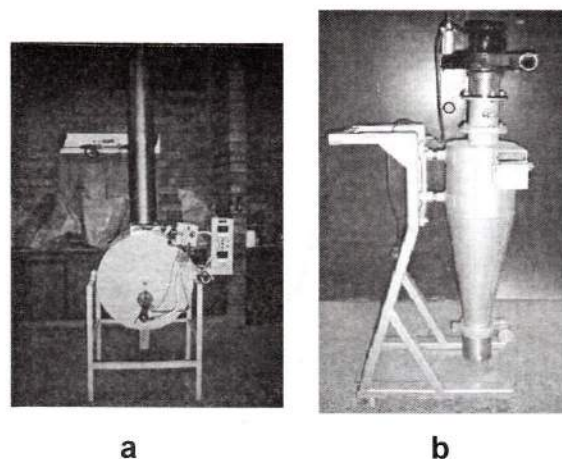


Figura 4. (a) Equipo de pirólisis de cáscara de arroz, (b) Equipo de separación

3. PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN DE CA

Análisis termogravimétrico

Para realizar esta prueba, la CA se calcinó a 900 °C en atmósfera oxidante y luego la ceniza se fundió con Na₂CO₃ entre 1.000 °C y 1.200 °C. La cantidad de cenizas presentes en la cáscara de arroz utilizada (~12,07%) fue determinada mediante el análisis termogravimétrico (figura 5) y está dentro de los límites inferiores de porcentajes determinados en el mundo. El contenido de cenizas depende de diversos factores, como suelo, clima, fertilizantes, etc. Según lo menciona Rodríguez [6], resultan benéficos para una mayor producción de SiC los menores porcentajes de ceniza.

A las cenizas obtenidas se les realizó el análisis de absorción atómica y se obtuvieron los siguientes resultados:

- Contenido de SiO₂: 70,9% (de 12,07% de residuos)
- Contenido de silicio: 33,15% (de 70,9% de SiO₂)

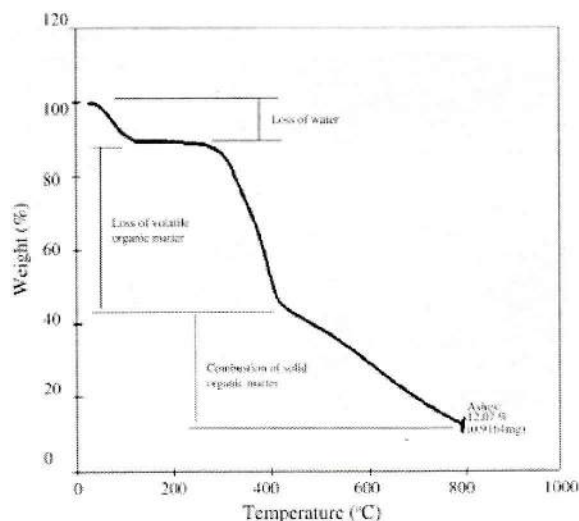


Figura 5. Termogravimetría de la muestra de CA

Análisis químico

Las lecturas se realizaron en un espectrómetro de absorción atómica (UNICAM 929 AA Spectrometer-Longitud de onda de 248,3 nm y 240,7 nm). Los resultados que se muestran en la tabla 1 confirman los hallazgos de otros trabajos [3, 6], en los que la cantidad de Fe y Co encontrada en la CA sin catalizar es mínima. Por el contrario, en muestras de CA catalizada el Fe y el Co aumentan considerablemente, lo que permite luego, durante la pirólisis, alcanzar tiempos y temperaturas menores para la producción de SiC. Algunos investigadores no reportan el uso de catalizadores [4, 6], requiriendo mayores tiempos de sostenimiento y temperaturas de proceso. Por otro lado, se ha reportado el uso de FeCl₂·4H₂O como catalizador y NH₄OH como agente de precipitación del Fe [7] así como CoCl₂·6H₂O [8].

Finalmente, el carbono orgánico hallado mediante la técnica CHN fue de 43,6% y se sitúa dentro de los valores reportados en la literatura para la CA [9].

Tabla 1. Análisis químico de la CA

Muestra	Masa (g)	Co (ppm)	Fe (%)
Cáscara cruda	2,0218	4,85	~
Cáscara catalizada (CoCl ₂ ·6H ₂ O)	2,0368	524,10	~
Cáscara cruda	2,0126	~	0,132
Cáscara catalizada (FeCl ₂ ·4H ₂ O)	2,0057	~	0,383

4. DISEÑO EXPERIMENTAL PARA LA OBTENCIÓN DE FIBRILLAS CORTAS Y PARTÍCULAS DE β-SiC

El diseño de experimentos reducido por análisis factorial, más conocido como diseño de Taguchi [10], permite obtener la misma información que se



consigue en una experimentación científica convencional reduciendo el número de experimentos en un factor de 10 a 15. En este estudio, la matriz empleada es del tipo $L_{16}4^5$ de 16 experimentos (tabla 2). La variable respuesta seleccionada es la máxima pureza del SiC obtenido, calificada mediante la cristalinidad de las muestras en pruebas de DRX. A partir del diseño de experimentos, el proceso de obtención del SiC desde la CA incluye las siguientes variables: 1.370 °C de temperatura, con un flujo de argón de 1,5 L/min para un tiempo de residencia de 40 minutos. El tamaño de la CA utilizada es de malla 8 y catalizada con $FeCl_2 \cdot 4H_2O$.

Tabla 2. Variables y valores del diseño experimental

Variable (Unidad)	Valores			
Tiempo de pirólisis (min)	10	20	30	40
Temperatura (°C)	1.315	1.370	1.270	1.240
Flujo de gas argón (L/min)	0,5	1,0	1,5	2,0
Tamaño de malla de la cáscara	8	16	-	-
Catalizador	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	-	-

5. SEPARACIÓN DE PRODUCTOS PROVENIENTES DE LAS CENIZAS

Luego de la pirólisis de la CA, se procede a la separación de los productos obtenidos. Como lo reporta Versteegen [11], el SiC puede separarse mediante técnicas de flotación. Sin embargo, la tendencia general de las partículas sólidas ultrafinas a adherirse a partículas más gruesas genera ineficiencias en este tipo de procedimiento. Para el caso que fue investigado, la separación del SiC a partir de la carga de sólidos se realizó neumáticamente en un separador ciclónico. Para el diseño del equi-

po de separación se tuvieron en cuenta el análisis dimensional, la conservación de la energía y de la masa y las leyes de Stokes para caída libre de sólidos sumergidos en fluidos y de Euler para masas fluidas aceleradas. El equipo de separación puesto a punto se ilustra en la figura 4b.

Con este equipo se ha alcanzado una separación efectiva del 90,1% de las partículas de SiC con respecto a las de sílice y carbono y esto se corrobora con pruebas cualitativas y cuantitativas realizadas a las cenizas de la CA, como DRX, EDS y WDS, demostrándose con estas que los compuestos y elementos hallados son efectivamente β -SiC o en su defecto C y Si. La eficiencia en la separación se calculó mediante un software [12,13] que indica las principales variables y los métodos más eficientes de separación. Se empleó el método de Stairmand, que se explica a continuación.

Lo primero que se realizó en el ciclón fue tomar la velocidad del aire, por medio de un dispositivo pitot (figura 6).

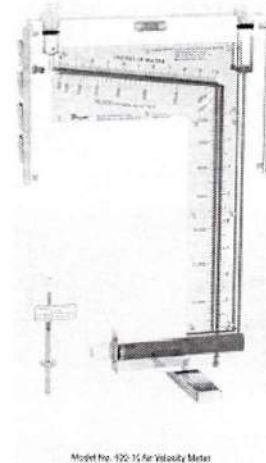


Figura 6. Equipo de medida de presión y velocidad del aire

Las mediciones hechas en varios puntos, tipo cuadrícula (figura 7), están dadas en las tablas 3a y 3b.

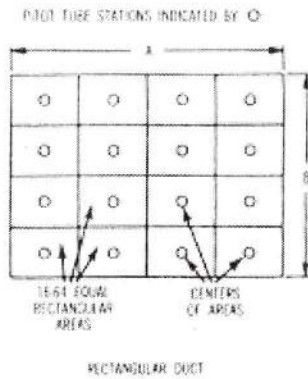


Figura 7. Toma de medidas para ductos rectangulares

Tabla 3a. Velocidad del aire en sentido longitudinal

A	4,826 m/s	4,572 m/s
B	5,081 m/s	4,978 m/s
C	5,081 m/s	4,826 m/s

Tabla 3b. Velocidad del aire en sentido transversal

D	4,978 m/s	4,978 m/s	5,081 m/s
E	4,978 m/s	5,081 m/s	5,081 m/s

Las medidas de las tablas 3a y 3b se realizaron de acuerdo con las figuras 8a y 8b.

Para tomar lecturas con el pitot, la velocidad del aire puede determinarse dentro del ducto con una precisión de 2%. Para una mayor precisión hay que tener en cuenta las siguientes observaciones [14]:

- El diámetro del ducto debe ser por lo menos 30 veces el diámetro del tubo del pitot.
- La medición con el tubo pitot se debe realizar a una distancia localizada a 8,5 veces o más del diámetro del ducto y a una distancia desde la pared de 1,5 veces o más diámetros del ducto, el cual debe estar libre de codos, cambios de sección y obstrucciones.
- Utilizar un tipo de ducto en el cual el flujo circule de manera continua sin obstrucciones.
- Hacer un barrido longitudinal y transversal a través del ducto para obtener la velocidad promedio del flujo (tablas 3a y 3b).

El área del ducto es 0,0076 m².

Con el área y la velocidad, se calcula el caudal, el cual es 135,72 m³/h.

La viscosidad dinámica del aire (μ) es 0,0181 cp.

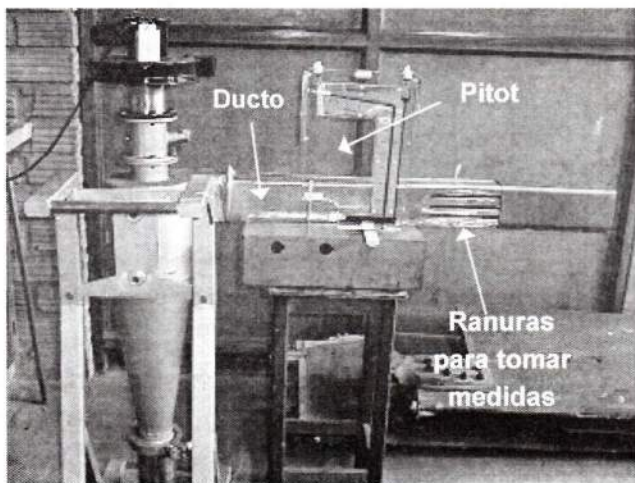


Figura 8 a. Ciclón con el ducto y el pitot

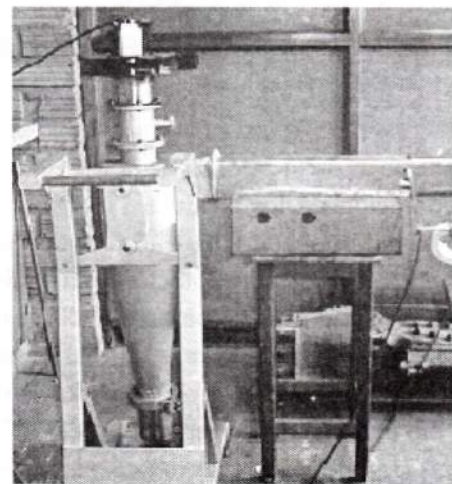


Figura 8b. Toma de medidas

Teniendo la densidad de la partícula ($3,17\text{g/cm}^3$) y la densidad del agua a $4\text{ }^\circ\text{C}$, se calcula la gravedad específica (γ) y se obtiene un valor de 3,17.

Con los datos obtenidos, más las dimensiones del ciclón, se calcula la eficiencia por el método de Stairmand.

6. CARACTERIZACIÓN DE LAS CENIZAS

Análisis infrarrojo

Este análisis fue ejecutado en un equipo de infrarrojo de transformada de Fourier marca Perkin Elmer RX. El espectro obtenido para la muestra catalizada con $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (figura 9a) tiene una buena concordancia con los resultados teóricos [15], encontrando similitudes en los picos alrededor de 1.100 cm^{-1} que son de Si-O y en la banda de los 800 cm^{-1} , valor de número de onda donde se reporta en la literatura la banda de extensión carbono-silicio. Por otro lado, el espectro obtenido para la muestra catalizada con $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (figura 9b) también exhibe una amplia señal alrededor de 800 cm^{-1} , donde existe la banda de extensión carbono-silicio como se dijo.

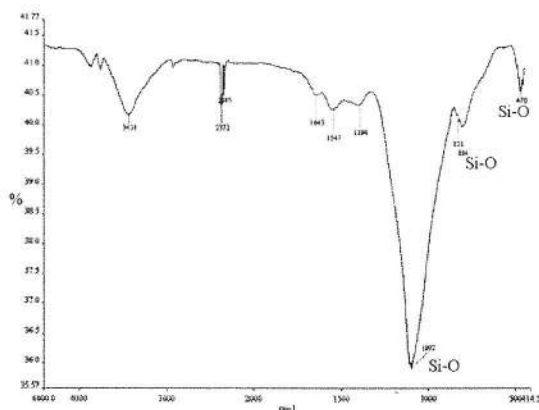


Figura 9a. Espectro de cenizas de CA catalizada con $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

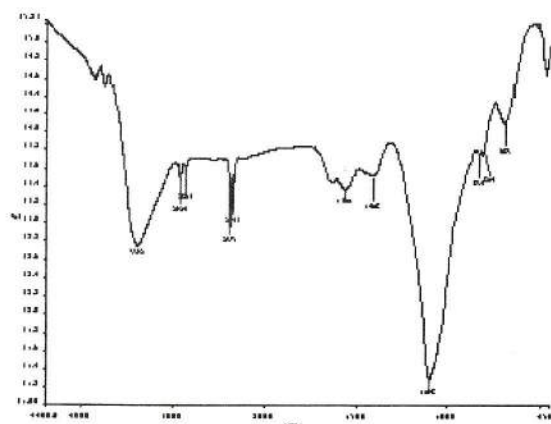


Figura 9b. Espectro de cenizas de CA catalizada con $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Además de esta banda también se observa una banda de absorción en 1.280 cm^{-1} aproximadamente, que es característica de siloxanos (Si-O-Si).

Difracción de rayos X

Este análisis se ejecutó en un equipo de polvos Bruker D8-Advance con filtro de Fe, K- α de Co y detector sensible a la posición (PSD). El difractograma se contrastó con la base de datos PDFM v 4.0.70 de análisis de fases. El análisis de difracción se realizó con un tubo de cobalto, y los valores de 2θ encontrados para las cenizas catalizadas con $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ son $41,575$ y $48,395$ que corresponden efectivamente al $\beta\text{-SiC}$ (figura 10a).

Del mismo modo, para el caso de cenizas catalizadas con $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se hallan también buenos resultados (figura 10b), que indican la presencia de cristales de $\beta\text{-SiC}$.

Los resultados de DRX obtenidos recientemente por Treviño y colaboradores [15], en pruebas de pirólisis de CA a temperaturas de $1400\text{ }^\circ\text{C}$, con flujo de argón ($0,1\text{ L/min}$) y tiempos de sostenimiento entre 3 y 8 horas, muestran la aparición de $\beta\text{-SiC}$. Para el caso estudiado, los cristales de $\beta\text{-SiC}$ se obtienen en tiempos mucho menores, lo cual es consecuencia del uso de catalizadores.

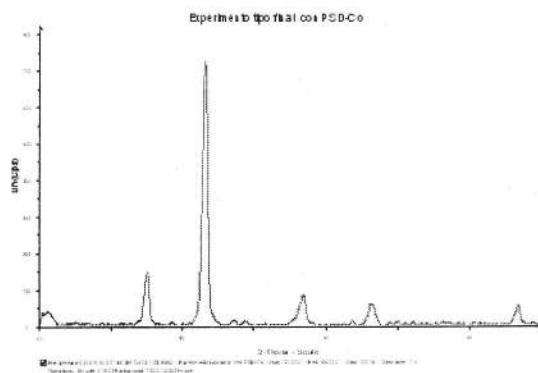


Figura 10a. Difracción de rayos X (tubo de Co):
Muestra catalizada con $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

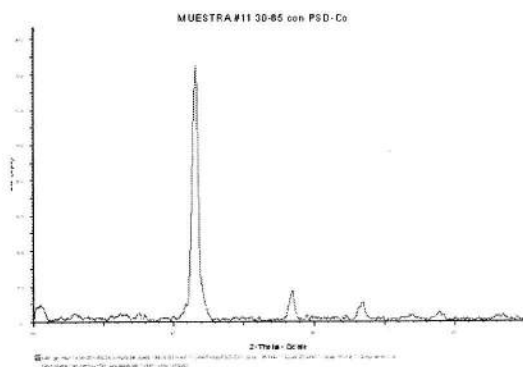


Figura 10b. Difracción de rayos X (tubo de Co):
Muestra catalizada con $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Macroscopía

La macrografía ilustrada en la figura 11 fue tomada en un estereoscopio Olympus; la brillantez en algunas partes es debida a la presencia de sílice. La observación macroscópica de la cáscara calcinada no deja ver mucha diferencia antes y después de la pirólisis. También es notoria la cantidad de poros en la cáscara calcinada, que antes del proceso era de 54% (la gran mayoría cerrados) y después de la pirólisis fue de 85% entre cerrados y abiertos [9]. Para determinar los poros, su tamaño y el área se realizó un ensayo de área superficial específica.

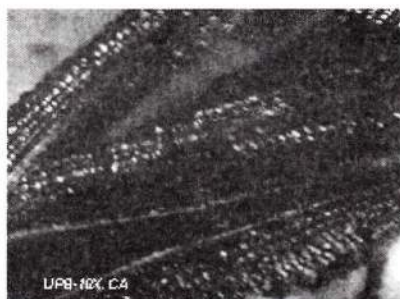


Figura 11. Imagen macroscópica de la cáscara calcinada sin molienda

Área superficial específica

La estructura porosa de la CA es un factor muy importante relacionado con su aplicación. Ella define la resistencia mecánica y la estabilidad térmica entre otras propiedades fundamentales. En general, el análisis de la estructura porosa se realiza empleando métodos basados en la adsorción física de gases o vapores y en la penetración controlada de fluidos.

Los indicadores que definen la estructura porosa son: el área superficial específica S expresada en m^2/g ; el volumen de poro total V_p expresado en ml/g y el diámetro promedio del poro D_p expresado en Å . La distribución de tamaño de poro puede ser homogénea o heterogénea. La clasificación de los poros según su diámetro adoptada oficialmente por la ASTM y la IUPAC [16], es como sigue:

- Microporos: menor que 20 Å
- Mesoporos: entre 20 y 500 Å
- Macroporos: mayor de 500 Å

Los macroporos aportan un alto porcentaje de volumen de poros pero un bajo porcentaje de área superficial, contrario a los microporos, que aportan un bajo porcentaje de volumen y un alto porcentaje de área superficial.

La presencia de macroporos o microporos es importante a la hora de establecer la aplicación del $\beta\text{-SiC}$. Si lo que se desea es una mayor superficie de contacto, se requiere un mayor porcentaje de



microporos. Para este caso se requiere esto, ya que para la mojabilidad entre el refuerzo y la matriz es importante un área de contacto mayor.

En esta investigación el valor de área superficial se obtuvo por medio del modelo Dubinin-Raduskevish (DR) y la distribución de microporos por el modelo Dubinin-Astakov (DA), en un equipo Nova 3200 (Quantachrome), con el cual se pueden construir isoterma de N_2 a 77 K y CO_2 a 273 K a partir de las cuales se pueden determinar área superficial y distribución de poros.

Los valores reportados fueron: las partículas con tamaños entre 305 μm y 356 μm presentaron un área de 2,17 m^2/g , mientras que las partículas entre 203 μm y menos de 76 μm presentaron un valor de 16,15 m^2/g y 23,04 m^2/g respectivamente.

Por otro lado, con respecto a la porosidad, se pudo observar que las muestras presentaron una distribución de poros similar y que el diámetro promedio de los microporos estuvo alrededor de los 15 Å, por lo tanto, el β -SiC obtenido posee un área de contacto mayor.

Microscopía electrónica, EDS y WDS

Este análisis se realizó en un microscopio JEOL JSM 5910V con adquisición digital de imágenes, con gran profundidad de campo y amplificación entre 25X y 300.000X y con una resolución espacial de 25 nm a 1 kV y 3,5 nm a 30 kV. También posee detectores de rayos X para microanálisis cualitativo y cuantitativo EDS y WDS.

Las cenizas de β -SiC obtenidas presentan una distribución granulométrica desde malla 60 hasta una malla superior a 400 (figura 12). De otro lado el análisis SEM mostró que las cenizas más gruesas (tamiz 60-120) presentaron formas de fibras cortas (figura 13a), constituidas por estructuras perfectamente alineadas de contornos ondulados y esponjosos de 60 μm de separación, mientras que las más finas (tamiz >270) presentaron formas equiaxiales (figura 13b). La formación de estructuras onduladas y esponjosas ocurre en virtud de defectos planares

en planos compactos normales a la dirección de crecimiento del β -SiC (dirección longitudinal de la fibrilla de CA). Dichos defectos planares se forman como consecuencia del reagrupamiento de las regiones de estructura β [17].

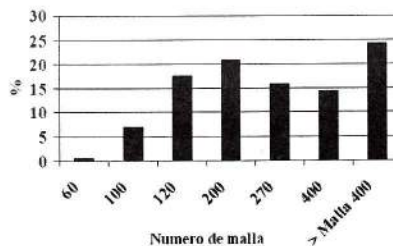


Figura 12. Distribución granulométrica de las cenizas catalizadas con $FeCl_2 \cdot 4H_2O$

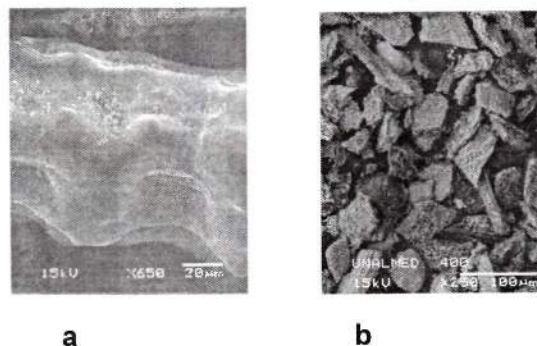


Figura 13. Micrografías SEM de β -SiC catalizado con $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (a) malla 100, (b) malla 400

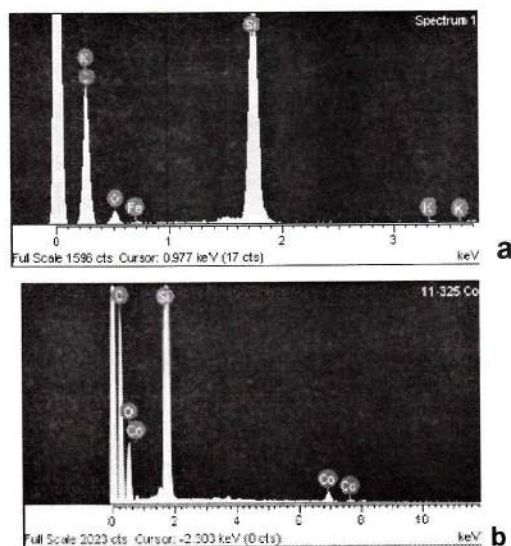


Figura 14a y 14b. EDS para muestras de cenizas catalizadas con $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ y con $CoCl_2 \cdot 6H_2O$

En las figuras 14a y 14b se muestran dos microanálisis químicos cualitativos (EDS) en los que se encuentran los elementos constitutivos principales, más las posibles impurezas que quedan después de la pirólisis de la CA en muestras catalizadas con cloruro ferroso y cloruro de cobalto. Otras impurezas comúnmente encontradas en fibrillas de β -SiC obtenidas de la CA pueden ser Al, Mn, Mg y Ca [17]; estas últimas, sin embargo, no fueron registradas en el caso estudiado. Las cenizas catalizadas se componen de C y Si principalmente, el Fe y el Co aparecen debido al catalizador empleado.

En la figura 15 se muestra un microanálisis químico cuantitativo (WDS) en el que se encuentran los porcentajes de cada elemento constitutivo de las cenizas provenientes de la CA catalizadas con cloruro ferroso. Dichos porcentajes muestran de manera clara la relación estequiométrica entre el carbono y el silicio, que es aproximadamente de 2:1.

La cantidad de oxígeno que aparece es evidente, lo cual puede ser propio de alguna oxidación o también puede estar presente como sílice en alguna proporción.

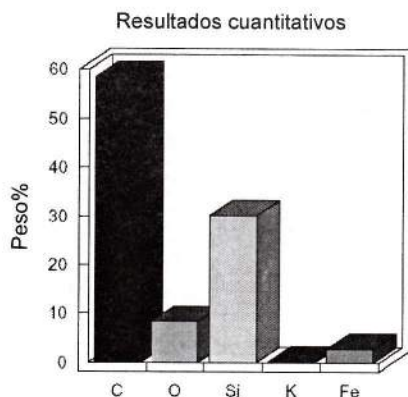


Figura 15. WDS de la muestra catalizada con $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

7. APLICABILIDAD DE LAS PARTICULAS O FIBRAS CORTAS DE β -SiC

Entre muchas aplicaciones, hoy día el β -SiC es utilizado para la fabricación de composites cerámicos o metálicos [18]. En el caso de los composites metálicos, una de las técnicas más usadas para la incorporación de partículas o fibras cortas en aleaciones fundidas es la técnica de *compocasting* [19]. En esta técnica, una aleación metálica en estado semisólido se somete a una vigorosa agitación con el doble fin de disminuir la viscosidad y de convertir la estructura dendrítica original del metal en una estructura globular. A continuación, se incorpora la fase reforzante a través de la superficie del fundido y se continúa mezclando el material hasta obtener una suspensión uniforme de la pasta de composite.

Al final se cuela rápidamente el material procurando minimizar el fenómeno de segregación del reforzante. Esta técnica ha tenido durante los últimos años un gran desarrollo tecnológico, es así como es posible encontrar lingotes de composites, generalmente Al/ Al_2O_3 o Al/SiC [20]. Para el caso estudiado, las partículas de β -SiC obtenidas presentan una alta rugosidad, lo que permite obtener un buen anclaje mecánico con una aleación metálica para la síntesis de composites metálicos por *compocasting* [21].

8. CONCLUSIONES

Se ha obtenido β -SiC por medio de un proceso de pirólisis controlado de CA en un horno de gas. A partir de un diseño de experimentos el proceso de obtención de β -SiC fue desarrollado partiendo de la cáscara de arroz catalizada con $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y pirolizada a 1370°C , con un flujo de argón de $1,5 \text{ L/min}$ y un tiempo de residencia de 40 minutos.

El conjunto potencial de aplicaciones de un composite metálico, reforzado con el material obtenido β -SiC, se halla en el sector eléctrico y electrónico, debido de la conductividad que presenta esta forma alotrópica del SiC.



La separación neumática presenta muchas ventajas, ya que permite ahorrar tiempo, dinero y, sobre todo, porque no es nociva para el ambiente.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Colciencias el apoyo económico para el proyecto 1210-08-12545 del cual hace parte este trabajo.

REFERENCIAS

1. SUN L. Y. and Gong, K. C. (2001). Silicon-based materials from rice husk and their applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. American Chemical Society, Washington.
2. KIRK, OTHMER. (1992). *Enciclopedia de Química y Tecnología*. 4 ed., Estados Unidos de América. Vol. 24 pág. 435-436.
3. MOUSTAFA, S. F.; Morsi M. B. and Alm El-Din, A. (1998). Formation of silicon carbide from rice hulls. *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol. 36, No. 5, Dec, 355-358.
4. VALENCIA, M., Martínez, V.; Cruz, J. y Chejne, F. (2004). Obtención de SiC- β a partir de la cascarilla de arroz colombiana, IBEROMET VIII. Escuela Politécnica Nacional, Universidad Politécnica Salesiana, Departamento de Materiales y Procesos de Fabricación, Centro de Estudios para la Comunidad CEC, Quito, Ecuador, 270-277.
5. OSPINA, L. V. y Builes, M. (2002). Combustión catalítica. Universidad Pontificia Bolivariana, Medellín, Colombia. 9-19.
6. RODRÍGUEZ, L. V. (2001). Síntesis y caracterización de carburo de silicio a partir de la cascarilla de arroz. Universidad Autónoma Nacional de México, México.
7. MOLINA, V. Daniel, (1990). Síntesis y caracterización del carburo de silicio obtenido a partir de la cascarilla de arroz. Universidad Industrial de Santander, Colombia.
8. KRISHNARAO, R. V. (1995). Effect of cobalt catalyst on the formation of SiC from rice husk silica-carbon black mixture. Indian Institute of Technology, Kharagpu, India.
9. BRICEÑO, B. Y. (1990). Uso racional de energía en molinos de arroz en Colombia. Ministerio de Minas y Energía, 183-201.
10. TAGUCHI, G. (1990). Ingeniería de la calidad. Métodos Curso, AMES S. A. Documento Interno, Barcelona.
11. VERTEEGER, J. M et al. (1990). Concentration of silicon carbide with a density separation process. *Mineral & Metallurgical Process*, August 1990.
12. KOCH, W. H. and LICHT, W. Cyclone data from new design approach boos cyclone efficiency. *Chem. Eng* Nov 7 1977, 80.
13. CASAL, J. and MARTÍNEZ-BENET, J. M. Pressure drop vel head correlation from "A better way to calculate cyclone pressure drop", *Chem. Eng*, Jan 24, 1983, 99.
14. Catalogue Dwyer instruments Inc. 1997 p.p 31F-35F.
15. TREVIÑO, B.; Gómez, I. y Rodríguez, V. (2003). Obtención y caracterización de carburo y nitruro de silicio a partir de cascarilla de arroz, *Ingenierías*. Abril-junio 2003, Vol. VI, No. 19.
16. LUNA, D., Rodríguez, E, y Monsaris, P., 1973. Preparación de sílica porosa. *Informes Técnicos*, Intevp, S. A.
17. LIN Ray y Fishman, Steven (1994). Control of interfaces in metal matrix composites and ceramic composites. TMS Publ.
18. MARTÍNEZ, V.; Cruz J. y Chejne, F. (2002). Consideraciones físicas en el procesamiento de metales reforzados por rheocasting, *Revista Facultad de Ingeniería*. Universidad de Antioquia, Medellín, No. 26.
19. MARTINEZ, V.; Valencia, M. and Cruz, J. (2004). Com-pocasting process of cast zamak particulate composites, *Frontiers in Materials Research*, A CIAM-CIMAT-Conicyt workshop, Viña del Mar, Chile, 26-29 April, 68.
20. ALLISON, J. E. and Gerald, S. C. (1993). *Journal of Metals*, January, pp. 19-24,
21. MARTINEZ, V.; Cruz, J. y Chejne, F. (2004). Síntesis de composites base zinc por técnicas en estado semisólido, IBEROMET VIII. Escuela Politécnica Nacional, Universidad Politécnica Salesiana, Departamento de Materiales y Procesos de Fabricación, Centro de Estudios para la Comunidad CEC, Quito, Ecuador, 97-102.