



# **ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL**

**Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas**

**Departamento de Ciencias Químicas y Ambientales**

## **INFORME DE MATERIA INTEGRADORA**

“Evaluación del efecto de las variables de lixiviación y calcinación del proceso sobre la obtención de grafeno a partir de la cascarilla de arroz.”

**PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE:  
INGENIERA QUÍMICA**

**Preparado por:**

**ANGELA VANESSA PACHECO FLORES DE VALGAZ  
MARÍA GABRIELA SALCEDO CAJAS**

**GUAYAQUIL-ECUADOR**

**2017-2018**

## RESUMEN

El presente trabajo tiene como objetivo evaluar el efecto de las variables del tratamiento térmico y químico sobre la obtención de grafeno a partir de la cascarilla de arroz. La lixiviación con HCl (1N) se aplica con el fin de remover impurezas y la selección de un intervalo de temperaturas en la calcinación para determinar las condiciones de tratamiento más apropiadas; todo esto con el fin de darle un valor agregado a éste subproducto agrícola y evitar que genere contaminación por gases invernaderos. La metodología se basa en investigaciones realizadas por Muramatsu et al., 2014, y Morejón, Samya, 2018 en conjunto con estudios realizados por Rhee et al., 2016; que involucran la calcinación de la cascarilla de arroz a 300°C, 400°C, 500°C y 600°C por una hora, para luego ser pulverizadas y mezcladas con 4 gramos de hidróxido de potasio (KOH) y posteriormente, ser sintetizadas a 850°C durante dos horas y finalmente, ser filtradas y lavadas con agua destilada y secadas para su posterior caracterización. Se obtuvieron 15 muestras sintetizadas, obteniendo un polvo de color negro propio del carbono. Estos residuos fueron caracterizados mediante microscopia electrónica de barrido con espectroscopia de dispersión de rayos X, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, análisis termogravimétrico y difracción de rayos X. El resultado son cenizas sintetizadas con un contenido de carbono superior al 96% y acorde a registros e investigaciones anteriores, presentaban una morfología similar a la del grafeno

**Palabras claves:** Cascarilla de Arroz, grafeno, tratamiento térmico, tratamiento químico, síntesis, caracterización, hidróxido de potasio.

## ABSTRACT

The objective of this work is to evaluate the effect of the thermal and chemical treatment variables on obtaining graphene from the rice husk. The leaching with HCl (1N) is applied in order to remove impurities and the selection of a range of temperatures in the calcination to determine the most appropriate treatment conditions; all this in order to give an added value to this agricultural by-product and prevent it from generating contamination by greenhouse gases. The methodology is based on research conducted by Muramatsu et al., 2014, and Morejón, Samya, 2018 in conjunction with studies conducted by Rhee et al., 2016; which involve the calcination of the rice husk at 300 ° C, 400 ° C, 500 ° C and 600 ° C for one hour, to be pulverized and then mixed with 4 grams of potassium hydroxide (KOH) and subsequently, be synthesized at 850 ° C for two hours and finally, filtered and washed with distilled water and dried for further characterization. 15 samples were obtained synthesized, obtaining a black powder of carbon. These residues were characterized by scanning electron microscopy with X-ray scattering spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis and X-ray diffraction. The result is synthesized ashes with a carbon content higher than 96% and according to records and previous investigations, presented a morphology similar to that of graphene

Key words: Rice husk, graphene, heat treatment, chemical treatment, synthesis, characterization, potassium hydroxide.

## **DEDICATORIA**

Dedico este y los venideros logros a Dios.

“Al único y sabio Dios, mi Salvador; sea Gloria y majestad, imperio y potencia, ahora y por todos los siglos. Amén”.

Judas 1:25 [RVR 1960]

**Angela Pacheco Flores De Valgaz**

Dedico este trabajo a Dios, por su inmensa misericordia, providencia e infinito amor demostrado en cada paso dado por mi carrera universitaria.

A mi bella familia, Mami Sandra, Papi Douglas y mi ñaña Romina, por su fe puesta en mí y por todo el ánimo y amor que me brindaron en éste proceso.

No podía faltar a mi querido Rómulo, por su amor, compañía y paciencia para conmigo desde el momento que llegó a mi vida.

**María Gabriela Salcedo Cajas**

## **AGRADECIMIENTO**

Agradezco encarecidamente a cada uno de los que formaron parte de este logro. Fundamentalmente a Dios porque proveyó cada uno de los recursos necesarios, sin los cuales nada de esto fuese posible.

“Porque de Él, por Él y para Él son todas las cosas. A Él sea la gloria para siempre. Amen”.

Romanos 11:36 [RVR 1960]

Además, agradezco el infinito apoyo e inigualable amor de mis padres Ángel y Yina, demás familiares, profesores, mi mejor amigo y demás amigos que aportaron en mi formación día a día.

A mis tutores, la PhD. Ana Rivas y el PhD. Joel Vielma por su apoyo y conocimiento. También, al Mgtr. Michael Rendón por su soporte y ayuda.

A Spoude por hacer mis días en Espol inolvidables.

A mi honorable Espol y sus instalaciones por cada oportunidad brindada y sin duda alguna a, mi amiga y compañera de tesis, Maga.

### **Angela Pacheco Flores De Valgaz**

Le doy gracias a Dios por ser el centro de todos mis logros y mi fortaleza en los momentos duros, no hubiera sido posible nada de mi sin su presencia.

Al amor y dedicación de mis amados padres, Sandra y Douglas y a la alegría y apoyo incondicional de mi bella Andrea Romina; todo lo que soy se los debo a Uds.

A todos mis familiares, amigos, profesores que contribuyeron en mi vida universitaria y en especial a los Ingenieros; Inés Aguirre y Julio Cáceres por toda su ayuda y amistad para conmigo.

A mis tutores, PhD. Ana Rivas y PhD. Joel Vielma por sus conocimientos y soporte brindados en este trabajo y al Mgtr. Michael Rendón por su constante ayuda.

A mi personita especial, Rómulo, que con su amor y alegría hizo mis días más bonitos.

A mi querida Majito, por su desbordante alegría y amistad que la convirtió en una de las mejores amigas que he tenido y no podía faltar mi hermosa compañera de tesis Angie, por ser un extraordinario ser humano y una excelente amiga.

**Ma. Gabriela Salcedo Cajas**

# TRIBUNAL DE SUSTENTACIÓN

---

MSc. Andrea Gavilánez  
PRESIDENTA DEL TRIBUNAL

---

Ph.D. Ana Luisa Rivas F.  
TUTORA DEL PROYECTO

---

Ph.D. Joel Vielma P.  
TUTOR DEL PROYECTO

---

Ph.D. Michael Rendón  
VOCAL PRINCIPAL

## DECLARACIÓN EXPRESA

“La responsabilidad del contenido desarrollado en la presente propuesta de la materia integradora nos corresponde exclusivamente; y el patrimonio intelectual del mismo a la ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL”

---

Angela Vanessa Pacheco Flores De Valgaz

---

María Gabriela Salcedo Cajas

## ABREVIATURAS

|                |   |
|----------------|---|
| <b>AAE:</b>    | Adsorción Atómica por Espectrometría                        |
| <b>Al:</b>     | Aluminio  |
| <b>BET:</b>    | Método de Brunauer-Emmett-Teller                            |
| <b>CA:</b>     | Cascarilla de Arroz   |
| <b>CCA:</b>    | Ceniza de la Cascarilla de Arroz                            |
| <b>CCT:</b>    | Cascarilla Con Tratamiento                                  |
| <b>CST:</b>    | Cascarilla Sin Tratamiento                                  |
| <b>EDS:</b>    | Espectroscopia por Energía Dispersa                         |
| <b>ESPOL:</b>  | Escuela Superior Politécnica del Litoral                    |
| <b>Fe:</b>     | Hierro  |
| <b>FIMCP:</b>  | Facultad de Ingeniería Mecánica y Ciencias de la Producción |
| <b>FTIR:</b>   | Espectroscopia por Transformada de Fourier                  |
| <b>GCA:</b>    | Grafeno proveniente de la cascarilla de arroz               |
| <b>GO:</b>     | Oxido de Grafeno  |
| <b>HCl:</b>    | Ácido Clorhídrico   |
| <b>K:</b>      | Potasio   |
| <b>KOH:</b>    | Hidróxido de Potasio  |
| <b>LEMAT:</b>  | Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales         |
| <b>LESPEC:</b> | Laboratorio de Espectrometría                               |
| <b>Mg:</b>     | Magnesio  |
| <b>RGO:</b>    | Oxido de Grafeno Reducido                                   |
| <b>SEM:</b>    | Microscopía Electrónica de Barrido                          |
| <b>Si:</b>     | Silicio   |
| <b>TGA:</b>    | Análisis Termogravimétrico                                  |

**Tm:** Toneladas métricas  
**XRD:** Difracción de Rayos X  
**XPS:** Espectroscopia de fotoelectrones de Rayos X

# TABLA DE CONTENIDO

|  |    |
|--|----|
| TRIBUNAL DE SUSTENTACIÓN   | 2  |
| ABREVIATURAS   | 2  |
| TABLA DE CONTENIDO   | 4  |
| ÍNDICE DE FIGURAS  | 7  |
| ÍNDICE DE TABLAS   | 11 |
| INTRODUCCIÓN   | 12 |
| REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA   | 17 |
| 2.1 Cascarilla de arroz  | 17 |
| 2.1.1 Propiedades de la cascarilla de arroz  | 17 |
| 2.1.2 Composición de la cascarilla de arroz  | 19 |
| 2.1.3 Utilización de la cascarilla de arroz  | 23 |
| 2.1.4 Producción de arroz en Ecuador   | 25 |
| 2.1.5 Técnicas de caracterización de la cascarilla de arroz  | 27 |
| 2.2 Tratamiento Químico  | 31 |
| 2.3 Cenizas de cascarilla de arroz   | 34 |
| 2.3.1 Propiedades y Composición de la ceniza de cascarilla de arroz                                      | 36 |
| 2.3.2 Utilización de las cenizas de cascarilla de arroz  | 38 |
| 2.4 Grafeno  | 39 |
| 2.4.1 Propiedades del grafeno  | 40 |
| 2.4.2 Caracterización del grafeno  | 41 |
| 2.4.2.1 Espectroscopia Raman   | 41 |
| 2.4.2.2 Difracción de Rayos X  | 45 |
| 2.4.2.3 Microscopia electrónica de Barrido (SEM)/ espectroscopia por energía dispersiva de rayos X (EDX) | 49 |
| 2.4.2.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)   | 51 |
| 2.4.2.5 Análisis adicionales para la caracterización del Grafeno   | 51 |
| 2.4.3 Métodos de obtención de grafeno  | 52 |
| 2.4.3.1 Exfoliación mecánica   | 52 |
| 2.4.3.2 Exfoliación química  | 52 |
| 2.4.3.3 Reducción del óxido de grafeno   | 52 |
| 2.4.3.4 Deposición química por vapor   | 53 |
| 2.4.4 Aplicaciones del grafeno   | 53 |

|                             |  |    |
|-----------------------------|--|----|
| 2.4.5                       | Grafeno derivado de cascarilla de arroz-----                           | 54 |
| 2.5                         | Reacciones el proceso.-----  | 55 |
| METODOLOGÍA -----           |  | 57 |
| 3.1.1.                      | Lavado de Cascarilla-----  | 58 |
| 3.1.1                       | Lavado con Agua Destilada-----   | 58 |
| 3.1.2                       | Secado -----   | 58 |
| 3.2                         | Pre Tratamiento -----  | 58 |
| 3.2.1                       | Lixiviación en solución HCL 1N. -----                                  | 58 |
| 3.2.2                       | Secado. -----  | 59 |
| 3.3                         | Tratamiento térmico (Calcinación)-----                                 | 59 |
| 3.3.1                       | Disposición de muestras.-----  | 59 |
| 3.3.2                       | Calcinación en Mufla. -----  | 59 |
| 3.4                         | Síntesis (Activación Química) -----                                    | 60 |
| 3.5                         | Lavado y Filtración. -----   | 61 |
| 3.6                         | Caracterización-----   | 61 |
| 3.6.1                       | Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)-----                          | 61 |
| 3.6.2                       | Espectroscopia por energía dispersiva de rayos X.-----                 | 62 |
| 3.6.3                       | Difracción de rayos X. -----   | 63 |
| 3.6.4                       | Análisis termogravimétrico (TGA) -----                                 | 63 |
| 3.6.5                       | Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier -----            | 65 |
| 3.6.6                       | Adsorción atómica por llama. -----                                     | 66 |
| 3.6.6.1                     | Digestión de Muestras en Microondas Digestor-----                      | 66 |
| 3.6.6.2                     | Preparación de Estándares-----   | 67 |
| 3.6.6.3                     | Equipo de Absorción Atómica -----                                      | 68 |
| 3.6.7                       | Espectroscopia Raman.-----   | 69 |
| RESULTADOS -----            |  | 70 |
| 4.1                         | Resultados generales-----  | 70 |
| 4.2                         | Análisis por Microscopía Electrónica de barrido-----                   | 77 |
| 4.3                         | Análisis por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X: EDX----- | 80 |
| 4.4                         | Análisis por difracción de rayos X: X-RD-----                          | 83 |
| 4.5                         | Análisis termogravimétrico y de calorimetría diferencia: TGA/DSC ----- | 86 |
| 4.6                         | Análisis por infrarrojo con transformada de Fourier: FTIR -----        | 91 |
| 4.7                         | Adsorción atómica.-----  | 96 |
| ANÁLISIS DE RESULTADOS----- |  | 97 |

|       |                                |     |
|-------|--------------------------------|-----|
| 5.1   | RESULTADOS DE LA CALCINACIÓN   | 97  |
| 5.1.1 | SEM/EDX                        | 99  |
| 5.1.2 | XRD                            | 100 |
| 5.1.3 | Adsorción Atómica              | 100 |
| 5.1.4 | FTIR                           | 101 |
| 5.1.5 | TGA                            | 102 |
| 5.2   | RESULTADOS DE LA SÍNTESIS      | 102 |
| 5.2.1 | SEM                            | 102 |
| 5.2.2 | XRD                            | 104 |
| 5.2.3 | EDX                            | 104 |
| 5.2.4 | TGA                            | 105 |
| 5.2.5 | FTIR                           | 106 |
| 5.2.6 | DISCUSIÓN GENERAL              | 107 |
|       | CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES | 109 |
|       | CONCLUSIONES                   | 109 |
|       | RECOMENDACIONES                | 111 |
|       | REFERENCIAS                    | 113 |
|       | ANEXOS                         | 124 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1. Superficie exterior de la cascarilla vista al microscopio (X 500)-----   | 18 |
| Figura 2. Superficie interior de la cascarilla vista al microscopio (X 500) -----  | 18 |
| Figura 3. (a) Fórmula estructural de los carbohidratos presentes en la<br>cáscara de arroz. (b) Posible unión de silicio con carbohidratos en la cáscara<br>de arroz. -----  | 22 |
| Figura 4. Imágenes SEM que muestran algunos componentes de CA con su<br>respectivo análisis EDS, a) Superficie interna. b) Interior de la muestra que<br>muestra debajo de la superficie interna de CA. c) Detalle de la zona en la<br>figura b encerrada en un círculo. d) Análisis de EDS de la partícula 1<br>encerrada en un círculo en la imagen a. e) y f) análisis de EDS de la<br>partícula 1 y 2 en la imagen c, respectivamente. ----- | 23 |
| Figura 5. Aprovechamiento de la CA en Ecuador -----  | 25 |
| Figura 6: Superficie Cosechada (ha) 2016 -----   | 26 |
| Figura 7. Producción (Tm) 2016 -----   | 27 |
| Figura 8. FTIR de la Cascarilla de Arroz -----   | 28 |
| Figura 9. Bandas de Adsorción de Grupos Funcionales Orgánicos e<br>Inorgánicos -----   | 29 |
| Figura 10. TGA para la Cascarilla de Arroz -----   | 30 |
| Figura 11. Análisis próximo del carbón-----  | 30 |
| Figura 12. Curva de Calibración de Potasio con estándares en rangos de 0,5<br>a 2 ppm-----   | 31 |
| Figura 13. Muestras de CCA después de la calcinación a 800°C: -----  | 32 |
| Figura 14. Efecto de la lixiviación ácida en la eliminación de constituyentes<br>metálicos de la cáscara de arroz. -----   | 33 |
| Figura 15. Carbono y los óxidos inorgánicos en la CA coquizados a<br>diferentes temperaturas durante diferentes períodos. -----  | 38 |
| Figura 16. Espectro Raman del grafeno derivado de la CCA. <i>Fuente:</i><br><i>Konstantinos Spyrou and Petra Rudolf</i> -----  | 41 |
| Figura 17. (a-c) El espectro Raman del grafeno prístino en comparación con<br>el del grafito, y la banda G' de varias nanoláminas multicapa de grafeno. -----  | 42 |
| Figura 18. Espectros Raman que utilizan una longitud de onda de láser de<br>532 nm. -----  | 42 |
| Figura 19. (A) Espectro Raman de grafeno producido y después del recocido<br>a 500°C en comparación con el del grafito de partida. (Reproducido con<br>permiso de (De et al., 2010b). (B) Los espectros Raman de grafito (a), GO<br>(b) y GO reducido (c). (Reproducido con permiso de (Stankovich et al.,<br>2007)). -----  | 44 |
| Figura 20. Espectro Raman de grafito, óxido de grafeno y óxido de grafeno<br>reducido. -----   | 45 |
| Figura 21. Patrón de poder de rayos X de SiO <sub>2</sub> con un pico amorfo<br>característico. -----  | 47 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 22. Patrón XRD del grafito (curva c), del óxido de grafito (curva b) y del grafeno (curva a). -----   | 47 |
| Figura 23. Difractograma de rayos X de CCA (. et al., 2007). -----   | 48 |
| Figura 24. Resultado XRD de tres tipos de ceniza. -----  | 48 |
| Figura 25. Patrones XRD de la CCA y del grafeno derivado de la CCA por a) Muramatsu et al, 2014 y b) Singh et al, 2017. -----  | 49 |
| Figura 26. Imagen de cáscara de arroz. <i>Fuente: Utilization of Rice husk ash in GeoTechnology Applicability and effect of the burning conditions.</i> -----  | 50 |
| Figura 27. Microfotografía electrónica de barrido de un cristal de grafeno relativamente grande, que muestra que la mayoría de las caras del cristal son zigzag y los bordes de la butaca, como se indica con líneas azules y rojas, ilustradas en el recuadro (Geim & Novoselov, 2007). ----- | 50 |
| Figura 28. Diagrama del proceso -----  | 57 |
| Figura 29 Calcinación. a) Muestras a 500 °C antes de calcinación y b) después de la calcinación. -----   | 60 |
| Figura 30. Crisoles de alúmina envueltos en lana cerámica dentro de crisoles de ladrillo refractario antes de la síntesis. -----   | 61 |
| Figura 31. Equipo de filtración al vacío totalmente ensamblado. -----  | 61 |
| Figura 32. Equipo sellador de oro/paladio con muestras a bajas temperaturas. -----   | 62 |
| Figura 33. a) Parte interna del difractor de rayos X. b) Muestra a 600°C sin tratamiento en preparación para ser insertada en el equipo. b) Parte externa del difractor de rayos X. -----  | 63 |
| Figura 34: Equipo termogravimétrico SDT Q600 -----   | 64 |
| Figura 35: Espectrofotómetro Perkin Elmer -----  | 65 |
| Figura 36: Equipo para prensar las pastillas -----   | 66 |
| Figura 37: Start Microwave Digestion System -----  | 67 |
| Figura 38: Thermo Scientific ICE 3000 SERIES AA Spectrometer -----   | 68 |
| Figura 39. Masa residual sin tratamiento después de la calcinación vs la temperatura de calcinación. -----   | 71 |
| Figura 40. Rendimiento después de la calcinación sin tratamiento vs la temperatura de calcinación -----  | 71 |
| Figura 41. Cenizas obtenidas con diferentes tonalidades. a) CCA a 300°C ST. b) CCA a 500°C. c) CCA a 550°C ST. d) CCA a 600°C ST. -----  | 72 |
| Figura 42. Síntesis exitosas correspondientes a las distintas temperaturas. -----  | 72 |
| Figura 43. Masa inicial de CCA con y sin tratamiento y producto sintetizado vs temperatura de calcinación. -----   | 74 |
| Figura 44 Histograma de la masa de producto sintetizado proveniente de la CCA a 450 ST -----   | 74 |
| Figura 45 Histograma de la masa de producto sintetizado proveniente de la CCA a 600 ST -----   | 75 |
| Figura 46. Caracterización SEM, imagen exterior de muestras con tratamiento. A) Cascarilla calcinada a 400°C. B) Cascarilla calcinada a 600°C ---  | 78 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 47. Caracterización SEM, imagen exterior de muestras sin tratamiento. A) Cascarilla. B) Cascarilla calcinada a 600°C. ----- | 78 |
| Figura 48. Caracterización SEM de la parte interna, con tratamiento. A) Cascarilla. B) Calcinada a 600°C. -----                    | 79 |
| Figura 49. Caracterización SEM de la parte interna después de la calcinación sin tratamiento. A) a 300°C. B) a 600°C. -----        | 79 |
| Figura 50. Microfotografía SEM de las síntesis a 850 °C . A) Grupo B6. B) Grupo A3. -----  | 80 |
| Figura 51 Caracterización EDX puntual a la muestra calcinada de 500°C sin tratamiento. -----                                       | 81 |
| Figura 52. Caracterización EDX puntual a la muestra sintetizada del grupo B6. -----  | 82 |
| Figura 53. Caracterización EDX puntual a la muestra sintetizada del grupo A2. -----  | 82 |
| Figura 54. Caracterización EDX puntual a la muestra sintetizada del grupo A3. -----  | 83 |
| Figura 55. Caracterización EDX puntual en dos sitios de la misma muestra sintetizada del grupo B3.-----                            | 83 |
| Figura 56. Caracterización XRD de la muestra calcinada a 600°C con tratamiento-----  | 84 |
| Figura 57. Caracterización XRD de la muestra calcinada a 450°C con tratamiento-----  | 85 |
| Figura 58. Difractograma de síntesis proveniente de la CCA a 450°C sin tratamiento. -----  | 85 |
| Figura 59. Difractograma de la síntesis proveniente de la CCA a 600°C con tratamiento-----   | 86 |
| Figura 60: Curvas TGA de la cascarilla de arroz -----  | 87 |
| Figura 61: Curvas de TGA para CCA a 400°C ST -----   | 87 |
| Figura 62: Curvas de TGA para CCA a 500°C ST -----   | 88 |
| Figura 63: Curvas de TGA para CCA a 600°C ST -----   | 88 |
| Figura 64: Curvas de TGA para CCA a 400°C CT -----   | 89 |
| Figura 65: Curvas de TGA para CCA a 500°C CT -----   | 90 |
| Figura 66: Curvas de TGA para CCA a 600°C CT -----   | 90 |
| Figura 67: Curvas de TGA de muestra sintetizada proveniente de la CCA a 450°C ST-----  | 91 |
| Figura 68: FTIR de CCA ST a 400°C -----  | 91 |
| Figura 69: FTIR de CCA ST a 500°C -----  | 92 |
| Figura 70: FTIR de CCA ST a 600°C -----  | 93 |
| Figura 71: FTIR de CCA CT a 400°C -----  | 93 |
| Figura 72: FTIR de CCA CT a 500°C -----  | 94 |
| Figura 73: FTIR de CCA CT a 600°C -----  | 95 |
| Figura 74: FTIR de la muestra sintetizada proveniente de la CCA CT 600°C -----   | 95 |
| Figura 75. Microfotografía de los tejidos de la cascarilla de arroz inicial sin tratamiento. -----                                 | 99 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 76. SEM del producto de síntesis del grupo B6.-----  | 103 |
| Figura 77: TGA de Grafeno de CCA sintetizada-----   | 106 |
| Figura 78: Comparación de FTIR de CCA a 600°C CT vs su respectiva<br>síntesis a 850°C-----                    | 107 |
| Figura 79. Difractograma XRD para a) dos muestras de cenizas volantes de<br>carbón y b) $Al_2(SiO_3)_3$ ----- | 124 |
| Figura 80. Esquema de la metodología. -----   | 128 |
| Figura 81. Diagrama Ishikawa sobre la desaparición del producto sintetizado. -                                | 129 |

## ÍNDICE DE TABLAS

|   |     |
|---|-----|
| Tabla 1. PCI de la cascarilla de arroz en función del contenido de humedad .....  | 19  |
| Tabla 2. Análisis Próximo de la CA .....  | 20  |
| Tabla 3. Análisis Último Elemental de la CA.....  | 20  |
| Tabla 4. Análisis Químico de la composición de la CA .....  | 21  |
| Tabla 5. Composición mineral de ceniza en la CA .....   | 21  |
| Tabla 6: Composición Orgánica de la CA .....  | 21  |
| Tabla 7. Propiedades Físicas de la CCA .....  | 37  |
| Tabla 8: Propiedades Químicas de la CCA .....   | 37  |
| Tabla 9. Propiedades del Grafeno .....  | 40  |
| Tabla 10. Resultados obtenidos de la calcinación sin tratamiento.....   | 70  |
| Tabla 11 Tabla de verificación de síntesis exitosas .....   | 73  |
| Tabla 12. Acciones correctivas e intentos variados para solucionar la fuga de producto sintetizado.....                   | 76  |
| Tabla 13. Resultado obtenidos mediante adsorción atómica del contenido de potasio antes y después de la lixiviación. .... | 96  |
| Tabla 14. XRD de las muestras calcinadas con y sin tratamiento a diferentes temperaturas.....                             | 125 |
| Tabla 15. XRD de las muestras sintetizadas con y sin tratamiento a diferentes temperaturas.....                           | 126 |

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

### 1.1 Antecedentes

La cascarilla de arroz (CA) es un residuo agroindustrial generado en más de 500 toneladas al año en Ecuador. Este material es una importante fuente de carbono y silicio (Carrillo C., 2013), por lo que se ha planteado la posibilidad de ser explotada comercialmente con el fin de darle un valor agregado, tomando en consideración su insignificante costo y el beneficio al medio ambiente al reducir la cantidad de material que se incinera anualmente.

La explotación de la CA como materia prima base para la obtención de productos finales o intermedios tales como el grafeno (Morejón S., 2017), aportaría a la diversificación de materiales de alto valor tecnológico y tributaría a la reducción de los problemas de escasez de minerales usados en el desarrollo de tecnología de punta. Por otro lado, también se ha planteado a CA como alternativa en la producción de combustibles (Quiceno D., 2010).

Soltani L. (2014) ha demostrado que, la cascarilla puede ser utilizada como materia prima para la producción de materiales compuestos, de base polimérica o de metal para la elaboración de nuevos productos con elevada resistencia mecánica.

Es así como el aprovechamiento de este residuo de la actividad agrícola arrocerá, que según la FAO llega a alcanzar el 20% del total de producción de arroz, es motivo por demás importante de estudio a fin de sentar la base de nuevas alternativas de desarrollo sustentable, especialmente para países en vías de desarrollo.

Recientemente, Samya Morejón realizó un estudio exhaustivo con resultados exitosos, a partir de trabajos previos (Muramatsu H., *et al.* 2014; Rhee I., *et al.*, 2015; Pushpendra S., *et al.* 2017), cuyo objetivo general fue desarrollar técnicas eficientes para la obtención de grafeno usando la cascarilla de arroz. Esto ha dado paso al presente estudio que busca responder a la interrogante, ¿de qué manera influyen diversas temperaturas de calcinación y la aplicación de un pre tratamiento químico (solución de HCl), en la síntesis de grafeno a partir de la cascarilla de arroz?

## **1.2 Planteamiento del problema**

El arroz es el producto agrícola transitorio de mayor producción en Ecuador. Este producto de amplia aceptación y demanda, concentra su mayor cultivo en la provincia del Guayas con más del 65% de la producción nacional. En promedio, las cosechas de arroz en grano en el Ecuador alcanzan los 2,5 millones de toneladas anuales.

Los granos de arroz se encuentran recubiertos con una cascarilla que posee múltiples funciones, entre ellas, la más conocida, es la de proteger al grano. Ésta capa protectora representa cerca del 20% de su peso bruto (la quinta parte del grano de arroz cosechado). Además, esta cascarilla se separa del arroz en los molinos, durante el procesamiento del mismo.

Es así, como anualmente se genera 1 tonelada de cascarilla por cada 5 toneladas de arroz cosechado (Hsiao T., 2012). Este residuo agrícola no se biodegrada con facilidad y es poco aprovechado en otras áreas donde se utiliza para recubrimiento de suelos; en florerías, en granjas agropecuarias para cubrir pisos de aves y cerdos y en el sector industrial, como biomasa y compostaje, entre otros..

Las empresas cosechadoras o agricultores aglomeran grandes volúmenes de CA, desechándola mediante la quema en más de un 75%;

generando un impacto negativo al ambiente por emisiones de dióxido de carbono, esto sin considerar el desperdicio de alto contenido de carbono y silicio. Dicha quema, realizada a cielo abierto, produce ceniza que dependiendo de la temperatura de quemado puede encontrarse constituida por sílica cristalina, la cual puede a su vez causar problemas de salud, modificar el genoma e incluso provocar cáncer (Legrand, 1998).

Por otro lado, el grafeno, material compuesto de átomos de carbono, no es fácil de producir a escala industrial, ya que para su utilización en aplicaciones tecnológicas es fundamental obtener láminas extensas, muy finas y de una alta pureza. Hasta ahora, el grafeno se ha sintetizado mediante numerosos métodos que utilizan productos químicos peligrosos y técnicas tediosas.

Por consiguiente, ésta y las investigaciones que se generen posteriormente deben apuntar al desarrollo de nuevos métodos de obtención más simples, ecológicos y rentables que los existentes.

### **1.3 Justificación**

Este estudio constituye una iniciativa para dar valorización a la cascarilla de arroz, mediante la búsqueda de alternativas viables para su aprovechamiento, y de esta manera, reducir el impacto negativo al ambiente causado por su acumulación y quema, haciendo de la producción agrícola una industria más sostenible. En este estudio particular, se plantea la obtención de grafeno mediante la síntesis de las cenizas de la cascarilla de arroz como base para aplicaciones en la nanotecnología, otorgándole así un valor agregado al mismo.

El presente proyecto está enfocado en la determinación de los parámetros más óptimos tanto para el tratamiento térmico como en el tratamiento químico de la CA, con la finalidad de brindar una mayor eficiencia en el proceso de obtención de grafeno. A la vez que busca

también, ser la pauta para investigaciones posteriores orientadas a la consecución de mejoras continuas en lo que refiere a optimización de recursos en el proceso referido.

Además de esto, el grafeno es un material que requiere altos costos de obtención, y su proceso suele ser potencialmente contaminante; es por esto, que la presente investigación pretende obtener resultados útiles que hagan que el proceso en mención se convierta en una alternativa sostenible y de bajo costo.

#### **1.4 Hipótesis**

- Al aplicar un pre tratamiento después del lavado de la cascarilla de arroz para la obtención de grafeno, es posible obtener un producto con mayor grado de pureza.
- Al variar la temperatura de calcinación es factible encontrar un punto de mayor rendimiento en términos de la ceniza obtenida y el producto final de síntesis.

#### **1.5 Objetivos**

##### **1.5.1 Objetivo general**

Evaluar el efecto del pre tratamiento y la temperatura de calcinación de las muestras sobre la síntesis de las cenizas de cascarilla de arroz para la obtención de grafeno utilizando técnicas de caracterización de materiales y obtener un producto de mayor pureza.

##### **1.5.2 Objetivos específicos**

- Determinar los parámetros de temperatura de calcinación más apropiados, basados en los resultados obtenidos.
- Constatar el efecto del pre tratamiento de la cascarilla de arroz ecuatoriana previo a la calcinación, en la síntesis de las cenizas, mediante la medida del grado de eficiencia del

proceso

- Verificar la presencia de grafeno en las muestras sintetizadas de cascarilla de arroz con y sin pre tratamiento químico (lavado con solución HCl), usando espectroscopia de Raman.

## 1.6 Metodología

La metodología del presente proyecto se detalla a continuación distribuida en las siguientes fases:

Fase I: Dado que, este proyecto es la continuación de un trabajo reciente, tiene como enfoque la optimización de las condiciones de operación en la calcinación de la cascarilla de arroz ecuatoriana para la síntesis de grafeno. Se comienza con una revisión bibliográfica actualizada de trabajos previos para determinar el alcance y los objetivos del presente trabajo.

Fase II: Basado en la bibliografía, se determina la técnica de obtención y los métodos de caracterización del producto final, también se establecen los intervalos experimentales junto al número de repeticiones con la finalidad de determinar condiciones estadísticamente confiables y óptimas de las siguientes variables: el pre-tratamiento de la cascarilla de arroz previo a la calcinación, el tiempo y temperatura de calcinación.

Fase III: Con los resultados de la caracterización se efectúan las respectivas comparaciones acorde a la cantidad del producto, que se considera es grafeno y su estructura para concluir las condiciones adecuadas de proceso en el pre-tratamiento, calcinación y que repercutirán en la síntesis con fundamento en la literatura revisada. Estas caracterizaciones se realizarán en los laboratorios de ESPOL, específicamente en las facultades FCNM y FIMCP.

# CAPÍTULO 2

## REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Cascarilla de arroz

La cascarilla de arroz (CA) es un subproducto agrícola abundante que se ha convertido en uno de los desechos más significativos del Ecuador debido a las altas producciones de arroz antes mencionados; esto nos conlleva a recurrir a medidas alternativas de uso de la misma para evitar que se generen tasas de contaminación alarmantes. (Urquizo, Acero, & Rodriguez, 2009)

Acorde con el MAGAP (Ministerio de Agricultura, Ganadería, Acuacultura y Pesca) se utiliza el 35% de la CA en productos de agricultura y criadero de animales y el porcentaje restante está distribuido de la siguiente forma:

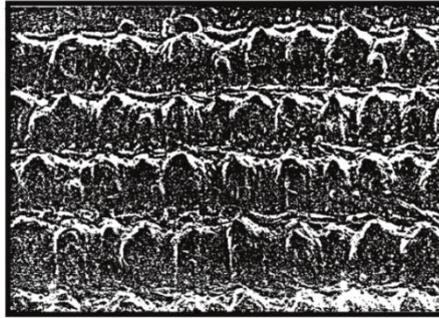
- 50% se quema en piladoras.
- 15% arrojada en carreteras.
- 15% y 10% quemada en terrenos y bordes baldíos.
- 5% se pierde por el viento.

La CA es un tejido vegetal amarillento cuya composición mayor está dada por Sílice y Celulosa, compuestos que la convierten en una buena opción para combustible; esto permite llevar a la cascarilla a diferentes estudios de investigación para alternativas de reducción a la contaminación. (Sarria Bienvenido, 2007)

#### 2.1.1 Propiedades de la cascarilla de arroz

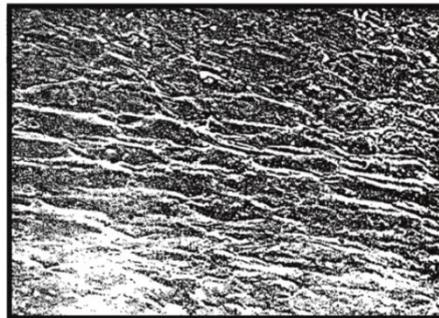
La CA presenta una estructura exterior bastante uniforme, pero al momento de observarse microscópicamente, se hace visible una superficie rugosa con pequeñas crestas a diferencia del interior que

es liso (**Figura 1 y 2**); estas pequeñas formaciones influyen en la adquisición de humedad en la cascarilla. (Echeverría C. & López M., 2010)



**Figura 1. Superficie exterior de la cascarilla vista al microscopio (X 500)**

*Fuente: Echeverría C. & López M.,  
2010.*



**Figura 2. Superficie interior de la cascarilla vista al microscopio (X 500)**

*Fuente: Echeverría C. & López M.,  
2010.*

Acorde al contenido de humedad en la CA se puede determinar el poder calorífico (PC) que contenga, ya que influenciará de forma directa en la energía a usarse en la calcinación; a mayor sea ésta, menor será su PC (**Tabla 1**) (Reservas & Veta, 2013)

Tabla 1. PCI de la cascarilla de arroz en función del contenido de humedad

| Contenido de Humedad | Poder Calorífico Inferior (PCI) kj/kg |
|----------------------|---------------------------------------|
| 0                    | 19880                                 |
| 10                   | 17644                                 |
| 20                   | 15412                                 |
| 30                   | 13180                                 |
| 40                   | 10947                                 |
| 50                   | 8715                                  |
| 60                   | 6413                                  |

Fuente: Pincay, L.; Loor, H. & Alvarez J.  
2009.

## PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS DE LA CA

- **Forma:** La cascarilla tiene una superficie rugosa y con forma de canoa y es insoluble en agua.
- **Color:** Amarillento.
- **Longitud:** Acorde a su variedad tiene entre 8 a 10 mm de largo por 1 a 2 mm de ancho.
- **Estructura:** Presentan porosidades de cavidades cerradas que abarcan un volumen del 54%.
- **Peso:** Entre 2.5 y 4.8 mg; esto es en sincronía con el tamaño.
- **Densidad aparente:** 65 kg/m<sup>3</sup>
- **Dureza:** 6 en la escala de Mohs
- **Coeficiente de Conductividad Térmica:** 0.0330 W/m\*k

Fuente: Pincay, L.; Loor, H. & Alvarez J.  
2009

### 2.1.2 Composición de la cascarilla de arroz

El cultivo de arroz trae consigo dos tipos de residuos: paja y cáscara. Tanto la CA como la CCA tienen componentes principales: carbono y sílice. El elemento de silicio entra en las plantas arroceras a través de su raíz en una forma soluble, probablemente como un silicato o el ácido monosilícico, que se somete a biomineralización

para formar una red lignocelulosa y sílice conectada en la planta de arroz (Pode, 2016). La sílice es un óxido amorfo inorgánico formado por procesos de polimerización dentro de las plantas. El carbono es capturado por la fotosíntesis y regresará a la atmósfera a través de procesos como la descomposición (Pham, 2012).

Para el análisis de la CA, se investigó la composición de la misma; para ello, encontramos el contenido (porcentaje en masa) de carbono fijo, volátiles, humedad y cenizas (Análisis Próximo) (**Tabla 2**). (SARRIA BIENVENIDO, 2007)

**Tabla 2. Análisis Próximo de la CA**

*Fuente: Universidad Tecnológica de Pereira.*

| Elemento     | %     |
|--------------|-------|
| Carbono Fijo | 16,67 |
| Cenizas      | 17,89 |
| Volátiles    | 65,47 |

El análisis último (elemental) (**Tabla 3**) es el contenido (porcentaje en masa) de carbono (C), hidrógeno (H), oxígeno(O), nitrógeno(N), azufre(S), humedad y cenizas o material residual. Es la característica técnica más importante y constituye la base para los análisis de los procesos de combustión.

**Tabla 3. Análisis Último Elemental de la CA**

*Fuente: Universidad Tecnológica de Pereira*

| Cascarilla de Arroz |      |     |      |      |      |         |
|---------------------|------|-----|------|------|------|---------|
| Humedad             | C    | H   | O    | N    | S    | Cenizas |
| 8,6                 | 42,5 | 6,0 | 36,2 | 0,21 | 0,49 | 14,6    |
| 8,9                 | 39,1 | 5,2 | 37,2 | 0,27 | 0,43 | 17,8    |
| 9,4                 | 33,4 | 4,3 | 38,5 | 0,38 | 0,32 | 23,1    |

Los principales componentes de la CA son la celulosa y la hemicelulosa (39%) además de lignina (22,8%) y componentes orgánicos como aceites y proteínas (3,56%) determinados por un Análisis Químico realizado a la misma (**Tabla 4**). Aproximadamente, el 20%

restante incluye diferentes sustancias de carácter inorgánico (**Tabla 5**) como Sílice ( $\text{SiO}_2$ ), Sulfatos ( $\text{SO}_4$ ), Óxido de Potasio ( $\text{K}_2\text{O}$ ), Óxido de Sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), Óxido de Magnesio ( $\text{MgO}$ ), Óxido de Calcio ( $\text{CaO}$ ). (Ángel, Vásquez, Zapata, & Vélez, 2010).

**Tabla 4. Análisis Químico de la composición de la CA**

*Fuente: Universidad Tecnológica de Pereira*

| ELEMENTO                | %     |
|-------------------------|-------|
| Fibra (Celulosa)        | 39,05 |
| Lignina                 | 22,80 |
| Proteínas               | 3,56  |
| Extracto No Nitrogenado | 6,60  |
| Extracto con éter       | 0,93  |

**Tabla 5. Composición mineral de ceniza en la CA**

*Fuente: Universidad Tecnológica de Pereira*

| ELEMENTO                                  | %     |
|---|-------|
| Sílice ( $\text{SiO}_2$ )                 | 96,51 |
| Sulfatos ( $\text{SO}_4$ )                | 1,13  |
| Óxido de Magnesio ( $\text{MgO}$ )        | 0,23  |
| Óxido de Calcio ( $\text{CaO}$ )          | 0,25  |
| Óxido de Potasio ( $\text{K}_2\text{O}$ ) | 1,10  |
| Óxido de Sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ )  | 0,78  |

La CA contiene alrededor de un 85% de material orgánico (**Tabla 6**) conformado por celulosa, lignina, D-xylose, L-arabinosa y pequeñas cantidades de Ácido metilglucurónico y D-galactosa. (Arcos, Macías, & Rodríguez, 2007)

**Tabla 6: Composición Orgánica de la CA**

*Fuente: Universidad Tecnológica de Pereira*

| COMPONENTE         | (% PESO) |
|--------------------|----------|
| $\alpha$ -celulosa | 38,75    |
| Lignina            | 19,69    |
| D-xylosa           | 15,68    |

|                        |      |
|------------------------|------|
| L-arabinosa            | 5,85 |
| Ácido metilglucurónico | 2,92 |
| D-galactosa            | 2,11 |

El SiO<sub>2</sub> presente en la CA se describe en una forma amorfa hidratada como el gel de sílice. Parte de la sílice puede estar atada con polisacáridos formando algún tipo de enlace (Lanning, 1963) entre el silicio y los compuestos orgánicos como se sugiere en la figura 3. Patel et al. proponen la ubicación de SiO<sub>2</sub> en la porción de epidermis del casco de arroz y en los espacios entre los tejidos epidérmicos. (Patel, Karera, & Prasanna, 1987).

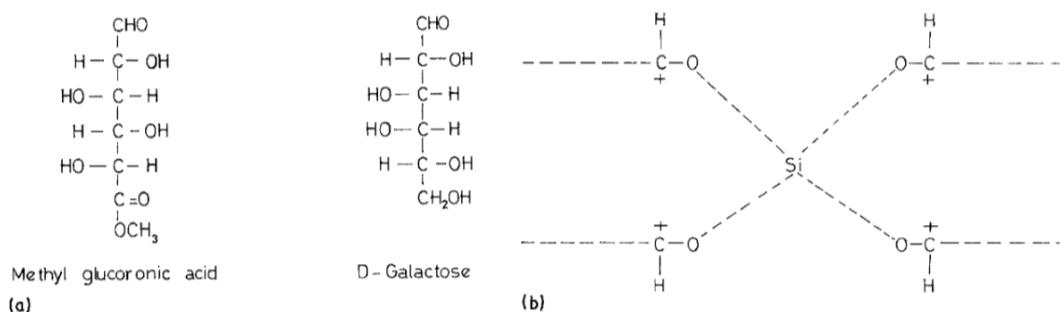
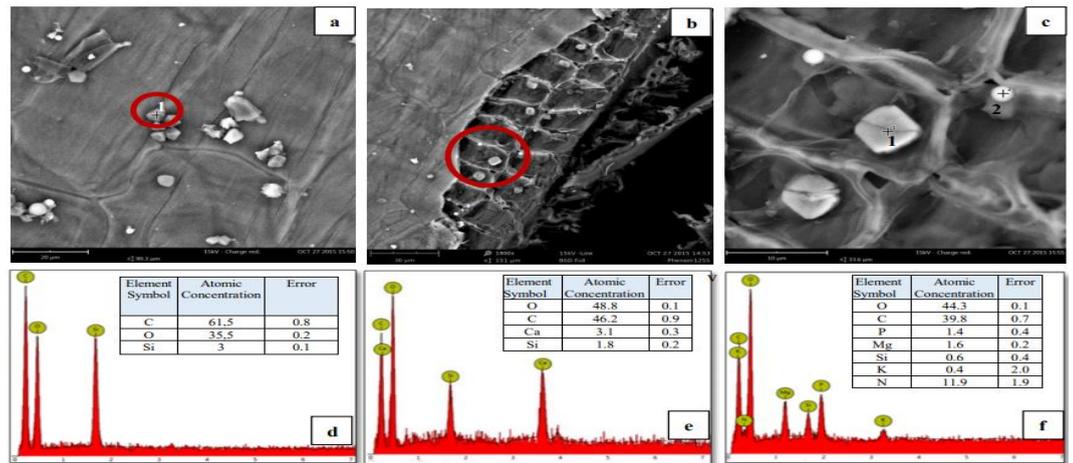


Figura 3. (a) Fórmula estructural de los carbohidratos presentes en la cáscara de arroz. (b) Posible unión de silicio con carbohidratos en la cáscara de arroz.

Fuente: Patel et al.  
1987

Por otra parte, según Rivas et al. las impurezas inorgánicas en la CA forman compuestos con combinaciones de diferentes elementos tales como Ca y Mg, P y K, y se localizan principalmente debajo de la superficie interna en formas esféricas y cuboidales, así como en morfologías irregulares.



**Figura 4. Imágenes SEM que muestran algunos componentes de CA con su respectivo análisis EDS, a) Superficie interna. b) Interior de la muestra que muestra debajo de la superficie interna de CA. c) Detalle de la zona en la figura b encerrada en un círculo. d) Análisis de EDS de la partícula 1 encerrada en un círculo en la imagen a. e) y f) análisis de EDS de la partícula 1 y 2 en la imagen c, respectivamente.**

*Fuente: Rivas et al.  
2016*

La Figura 4 muestra una serie de partículas ubicadas en el exterior y el interior de CA que tienen formas cuadradas, cuboidales y esféricas. Rivas et al. indicaron que la Figura 4b muestra una zona donde faltaba la capa superficial de la superficie interna, permitiendo la observación de un número significativo de partículas dentro de las cavidades en el interior de CA. La composición química de los cuadrados y las partículas esféricas en la Figura 4c, se muestran en las Figuras 4e y f, respectivamente. La partícula cuadrada 1 de la figura 4c es rica en Ca y la partícula 2 de forma esférica tiene Mg, P y K. El tamaño de estas partículas esféricas, también encontradas en la superficie interna, es inferior a 3  $\mu\text{m}$ , mientras que las partículas ricas en Ca tienen tamaños mayores (Rivas, Vera, Palacios, Rigail, & Cornejo Martínez, 2016).

### 2.1.3 Utilización de la cascarilla de arroz

Ángel, Vásquez, Zapata, & Vélez, (2010) han realizado

investigaciones con la CA para que, mediante su combustión, se obtengan formas de energías más limpias y así generar recursos energéticos renovables a través de un reactor de lecho fluidizado, dándole una plusvalía a éste subproducto agrícola.

(Devendra & Kumar, 2012) Aparte de su uso como combustible, la CA funciona como fuente de materia prima para la síntesis y el desarrollo de nuevas fases y compuestos. Una descripción detallada relacionada con la aplicación de la CA en los sectores industriales, así como otros campos se ha dado a continuación:

- **Carbón activado:** Debido a la presencia de gran cantidad de hidrocarburo tal como celulosa y contenido de lignina, la CA se puede utilizar como materia prima para preparar los carbonos activados que son estructuras porosas complejas.
- **Fuente de sílice y silicio:** Aparte de componente orgánico, la presencia de hasta 20% de sílice hace de la CA una fuente prometedora para un número de compuestos de silicio tales como carburo de silicio, nitruro de silicio, tetracloruro de silicio, zeolita, sílice y silicio puro.
- **Ladrillo aislante:** Estos ladrillos hechos con CA desarrollan una alta densidad de poros durante el tratamiento térmico debido a la quema de material orgánico. Cuanto más sea el porcentaje de CA en un ladrillo, más poroso y aislante térmico sería.
- **Otros usos industriales:** La CA se utiliza para la producción de xilitol, furfural (Nylon, farmacia, herbicida, fungicida, insecticida) etanol, ácido acético, ácidos sulfónicos. También tiene su uso como agente de limpieza o de pulido en la industria del metal y en la fabricación de materiales de construcción, aditivo de cemento, etc.
- **Usos agrícolas:** Abono, Criadero de animales, Bioaditivo.

Acorde al MAGAP, el aprovechamiento de la CA se ha visto involucrado en diferentes investigaciones ambientales para su

aprovechamiento (**Figura 5**) y, hasta entonces, éstas son las utilidades en la cuales participa éste subproducto agrícola. A continuación se muestran diversos derivados de la CA:



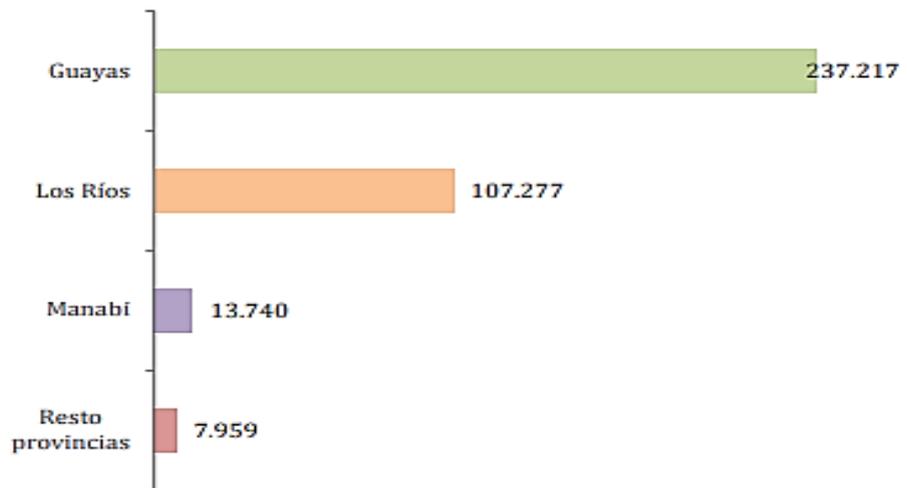
**Figura 5. Aprovechamiento de la CA en Ecuador**

*Fuente: MAGAP,  
2016.*

#### **2.1.4 Producción de arroz en Ecuador**

Ecuador es un país con una excelente ubicación demográfica lo cual le brinda condiciones agrícolas favorables para la producción de arroz, siendo así considerado como uno de los alimentos de mayor consumo y preferencia en el país. (Echeverría C. & López M., 2010)

Acorde al Instituto Nacional de Estadísticas y Censos, INEC y su informe ejecutivo sobre la Encuesta de Superficie y Producción Agropecuaria Continua, ESPAC, (**Figura 6**) en el año 2016 la superficie cosechada de arroz ha tenido 237.217 hectáreas en la provincia del Guayas, convirtiéndola en la provincia con mayor cosecha de arroz.

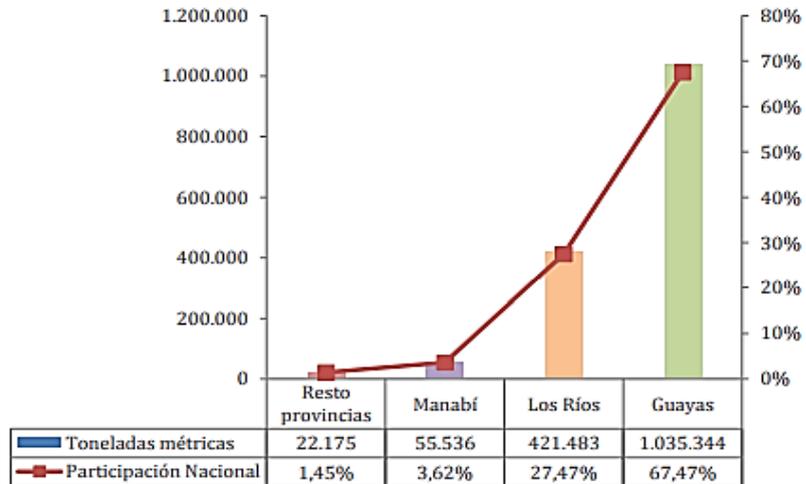


**Figura 6: Superficie Cosechada (ha) 2016**

*Fuente: Encuesta de Superficie y Producción Agropecuaria Continua, 2016.*

Teniendo su principal localización en la Región Costa, la provincia del Guayas lidera con un 64,78% de participación de superficies cosechadas a nivel regional, con una producción del 67,47% de toneladas métricas del grano. Así mismo la provincia de los Ríos concentra un 29,30% de las cosechas con el 27,47% en toneladas métricas. (Salazar, 2016)

En la **Figura 7** se observó que sólo en el Guayas se tuvo una producción de arroz de 1.035.344 Tm, si tomamos en consideración la composición en peso de la cascarilla de arroz (20%) tendríamos unos 207.070 Tm en desperdicio vegetal, los cuales pueden ser aprovechados para fines de investigación.



**Figura 7. Producción (Tm) 2016**

*Fuente: Encuesta de Superficie y Producción Agropecuaria Continua, 2016.*

En promedio, la producción de arroz se encuentra en 1.54 millones de toneladas anuales. Los últimos datos publicados por la ESPAC indican que en 2016 se produjo 1.53 miles de toneladas de arroz en cáscara. Tomando en cuenta los porcentajes proporcionados por el MAGAP y la FAO, se obtiene que aproximadamente 230 mil toneladas de cascarilla se producen al año.

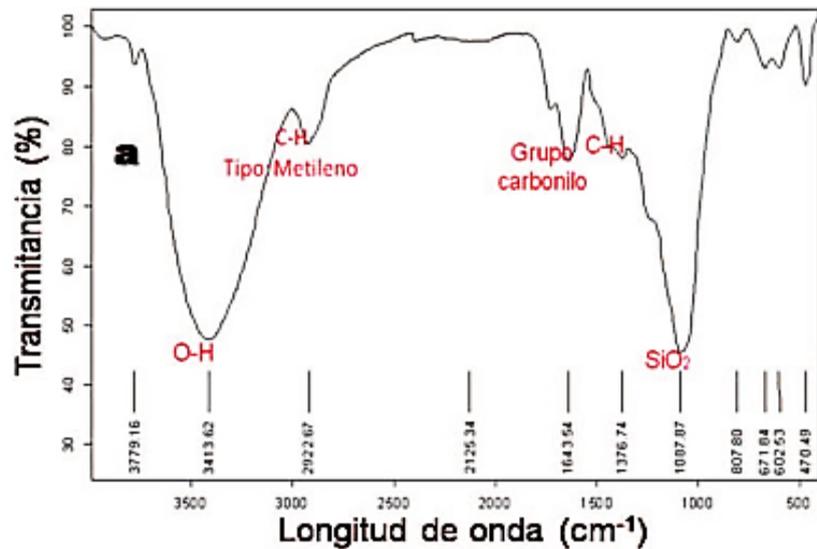
### 2.1.5 Técnicas de caracterización de la cascarilla de arroz

Para la respectiva caracterización de la CA proveniente de una piladora ubicada en la vía a Jujan, provincia del Guayas, se realizó las siguientes técnicas con equipos provistos por la Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la Producción (FIMCP), Lemat y Reología de Espol:

- **Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier, EITF (FTIR, siglas en inglés)**

(María, Herrera, Anaguano, & Suarez, n.d.) Esta técnica permite determinar los cambios estructurales y las frecuencias de las

vibraciones de los grupos funcionales (**Figura 8**) (orgánicos e inorgánicos) responsables de la adsorción de metales, en la superficie de la molécula.



**Figura 8. FTIR de la Cascarilla de Arroz**

Fuente: M. Rodríguez, P. Salinas, *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 2012.

La identificación de los grupos funcionales se da por la presencia de sus respectivas bandas de adsorción; cada compuesto divide al espectro en regiones donde la longitud de onda cambia contra un porcentaje de transmitancia. (Milena Rodríguez, Paola Salinas, Alberto Ríos, & Yolanda Vargas, 2012b).

Las bandas de adsorción se pueden clasificar acorde a su intensidad: fuertes, medios y débiles; también en sus movimientos: torsión, flexión, rotación, deformación y alargamiento de los átomos. La región entre 4000 y 1200  $\text{cm}^{-1}$  sirve para identificar vibraciones de alargamiento; mientras que por debajo de 1400, se denomina la zona de huellas dactilares donde existen vibraciones de alargamiento y flexión. (Amésquita & Mendoza, 2011)

Absorption bands in the FT-IR spectra and their assignment.

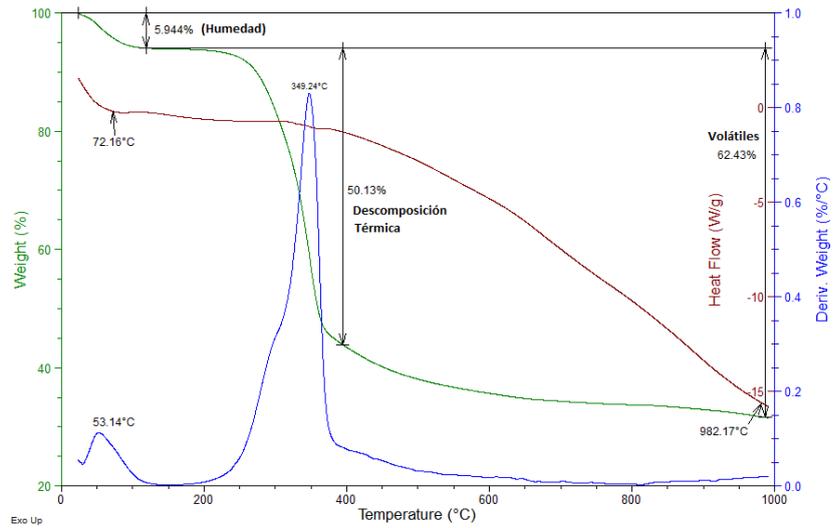
| Region (cm <sup>-1</sup> ) | Assigned to   |
|----------------------------|---|
| 3600–3100                  | O–H stretching  |
| 3000–2850                  | C–H stretching  |
| 1600                       | Aromatic C–C vibrations activated by neighboring oxygen groups                |
| 1500–1415                  | C–H deformation   |
| 1500–1200                  | CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , Si(CH <sub>3</sub> ), C(CH <sub>3</sub> ) |
| 1500–1000                  | Aromatic C=C skeletal vibration   |
| 2150                       | C≡C   |
| 1360–1310                  | C–C and C=O skeletal vibration  |
| 1100–1000                  | Si–O stretching   |
| 970                        | SiC (reflection)  |
| 898–825                    | Characteristic Si–C bonds appears beside Si–O vibrations                      |
| 825–800                    | Antisymmetric Si–C stretching   |
| 780                        | Si–C  |
| 460, 796, 1093             | Characteristic of Si–O bonds  |

**Figura 9. Bandas de Adsorción de Grupos Funcionales Orgánicos e Inorgánicos**

*Fuente: Soltani, Bahrami, Pech-Canul, & González, 2015.*

### ● **Análisis Termogravimétrico, ATG (TGA, siglas en inglés)**

Este análisis mide la pérdida masa de la muestra en función de la temperatura; también nos permite determinar el porcentaje de humedad, de compuestos volátiles y cenizas (residuos) **(Figura 10)**. Además, es posible definir el rango de temperaturas donde ocurre la pirolisis o descomposición térmica y la energía de activación requerida para el proceso. (EOT, Altamira, 2013)

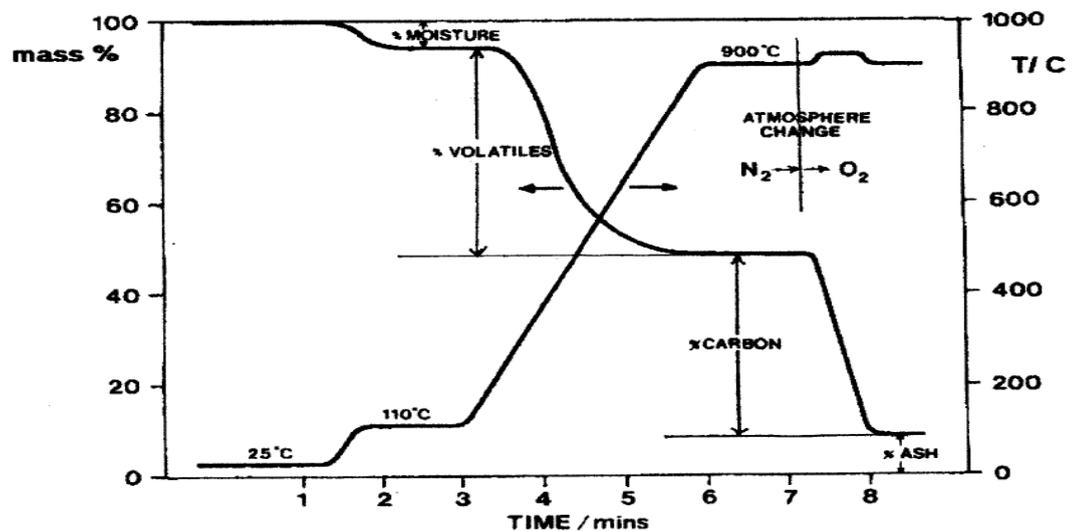


**Figura 10. TGA para la Cascarilla de Arroz**

*Fuente: Autor*

Siguiendo el procedimiento de la norma ASTM E 1131 - 08(2014), el método de prueba estándar para análisis de composición por termogravimetría es aplicable para rampas de calentamiento desde temperatura ambiente hasta los 1000°C tanto para un ambiente de gas inerte y reactivo.

Así mismo, se puede conocer el contenido de carbono al cambiar la atmósfera a oxígeno. (Haines, 2002).



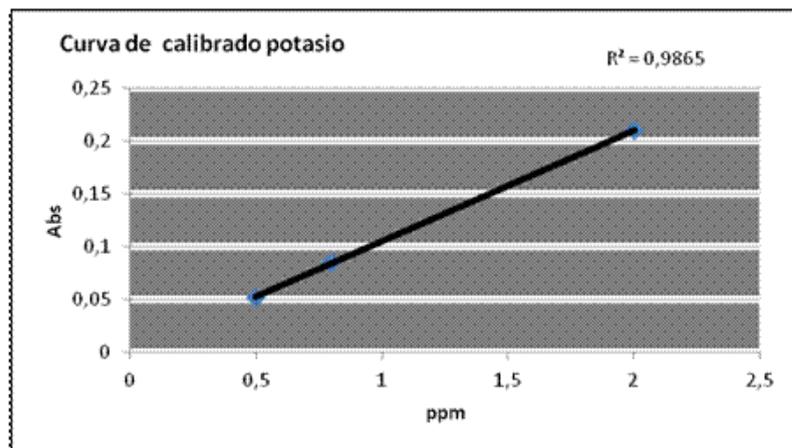
**Figura 11. Análisis próximo del carbón**

*Fuente: Haines, 2002.*

## ● Análisis por Espectrofotómetro de Absorción Atómica

Para verificar el contenido de Potasio (k) en la muestra, se realiza un análisis de absorción atómica por llama.

Es la técnica más ampliamente utilizada hasta el momento para determinar elementos metálicos y metaloides. Relaciona resultados de concentración obtenidos a través de curvas de calibración (absorbancia vs concentración) que programa con la ayuda de estándares previamente preparados permitiéndose poder aplicarla a una gran variedad de muestras. (Rocha Castro, 2000).

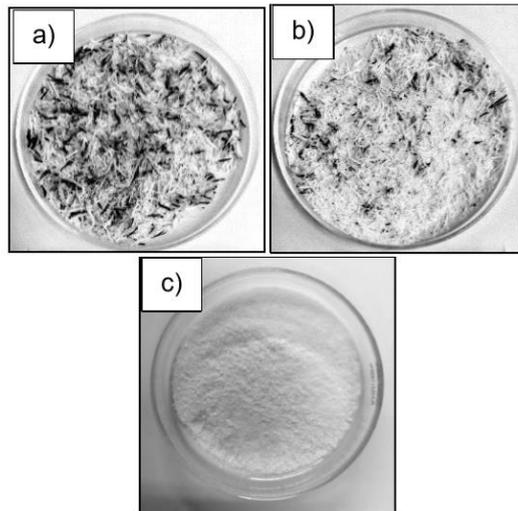


**Figura 12. Curva de Calibración de Potasio con estándares en rangos de 0,5 a 2 ppm**

*Fuente: Laboratorio de Espectrometría en Espol*

## 2.2 Tratamiento Químico

El uso de tratamientos químicos antes de la incineración es común y se lleva a cabo principalmente para eliminar las impurezas de la CA (Carvalho, 2017). La presencia de ciertos elementos en la cáscara, como el potasio, la impureza que tiene más influencia en las propiedades de la CCA, causa la fijación de los residuos de carbono que conducen a la cristalización de sílice a temperaturas más bajas (Krishnarao, Subrahmanyam, & Kumar, 2001).



**Figura 13. Muestras de CCA después de la calcinación a 800°C:  
a) CCA natural, b) CCA lavada c) CCA lixiviada.**

*Fuente: Cláudia Carvalho,  
2017.*

Los tratamientos habituales son: lavado con agua y lixiviación usando HCl o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A bajas temperaturas, se formarán cenizas con sílice en estado amorfo.

Muchos autores han sugerido que la lixiviación y ebullición de la cáscara de arroz con una solución de HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>OH y NaOH antes del tratamiento térmico a diferentes intervalos de temperatura y tiempo puede ser tan efectiva para acelerar la hidrólisis de celulosa y hemicelulosa contenido en cáscaras de arroz y para eliminar la mayoría de las impurezas metálicas. Esto permite producir sílice de cenizas de color completamente blanco, con un área de superficie específica alta (Mahmud, Megat-Yusoff, Ahmad, & Farezzuan, 2016) (Ang, Ngoh, & Chua, 2013)(Chakraverty, Mishra, & Banerjee, 1988)(Patel et al., 1987).

(Xiong, Sekiya, Sujaridworakun, Wada, & Saito, 2009) llevó a cabo la lixiviación preliminar de la cáscara de arroz con una solución de ácido clorhídrico antes de la combustión. Se encontró que el pretratamiento es necesario para obtener sílice relativamente pura (99.5%) con un área superficial específica alta ( 260m<sup>2</sup> / g).

Este tipo de tratamiento es muy efectivo para eliminar la mayoría de las impurezas. En estudios donde se han aumentado la temperatura hasta 1000°C, y solo se detectó la fase amorfa en difractogramas. Esto significa que algunos iones lixiviados de las cáscaras favorecieron la cristalización de la RHA no tratada.

Umeda y su compañero de trabajo (Umeda, Kondoh, & Michiura, 2007) también obtuvieron las cenizas de sílice de alta pureza con un 99,3% cuando se utilizó una lixiviación ácida de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluida y una combustión a alta temperatura..(Chakraverty et al., 1988) han estudiado el efecto de diferentes ácidos y su concentración en el producto de combustión de la cáscara de arroz. HCl, HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se usaron para lixiviar la cáscara de arroz antes de la combustión. La figura 14 presenta el efecto de los ácidos y sus concentraciones en la reducción de impurezas. Como puede, el efecto de lixiviación del HCl es superior al de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HNO<sub>3</sub> para eliminar impurezas metálicas. Se informó que la lixiviación ácida de la cáscara de arroz en HCl diluido (1 N) ayuda a producir cenizas completamente blancas.

| Treatment                                    | Metallic constituents as oxides (ppm) |       |      |     |      |      |     |    |       |
|--|---------------------------------------|-------|------|-----|------|------|-----|----|-------|
|  | Na                                    | K     | Ca   | Fe  | Mg   | Mn   | Zn  | Cu | Total |
| Untreated                                    | 5125                                  | 11750 | 7042 | 946 | 2562 | 1192 | 179 | 31 | 28827 |
| 1 N HCl treated                              | 46                                    | 50    | 58   | 362 | 187  | 19   | 19  | 6  | 747   |
| 3 N HCl treated                              | 33                                    | 33    | 46   | 262 | 146  | 7    | 19  | 6  | 552   |
| 5 N HCl treated                              | 25                                    | ND    | 25   | 146 | 125  | 3    | 19  | 6  | 349   |
| 11.3 N HCl treated                           | 12                                    | ND    | 8    | 129 | 125  | 3    | 17  | 6  | 300   |
| 1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> treated   | 87                                    | 25    | 2500 | 233 | 729  | 25   | 102 | 12 | 3713  |
| 4.5 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> treated | 92                                    | 25    | 2417 | 225 | 646  | 25   | 98  | 6  | 3534  |
| 9 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> treated   | 75                                    | 25    | 2500 | 229 | 625  | 19   | 85  | 6  | 3564  |
| 18 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> treated  | 75                                    | 50    | 2667 | 217 | 625  | 24   | 83  | 6  | 3747  |
| 36 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> treated  | 117                                   | 100   | 3333 | 221 | 437  | 171  | 98  | 6  | 4483  |
| 4.5 N HNO <sub>3</sub> treated               | 17                                    | 25    | 19   | 500 | 83   | 19   | 17  | 8  | 688   |
| 9 N HNO <sub>3</sub> treated                 | 8                                     | 25    | 11   | 442 | 83   | 12   | 12  | 6  | 599   |
| 18 N HNO <sub>3</sub> treated                | 4                                     | 25    | 7    | 392 | 62   | 6    | 12  | HD | 508   |
| 1 N HCl + 4.5 HNO <sub>3</sub>               | 4                                     | 25    | 3    | 375 | 52   | 12   | 19  | 6  | 496   |

ND = Not Detected.

Figura 14. Efecto de la lixiviación ácida en la eliminación de constituyentes metálicos de la cáscara de arroz.

Fuente: Chakraverty et al.  
1988

Estos resultados muestran que es deseable el tratamiento con ácidos de concentración más baja, y la temperatura final de combustión en esta etapa

disminuye con el tratamiento ácido de la cáscara. Sin embargo, Carmona et al. mostró que las energías de activación para la degradación térmica de la cáscara de arroz tratada con ácido son más altas que las de la cáscara de arroz sin tratar. Se ha informado que la presencia de metales alcalinos y alcalinotérreos reduce la energía de activación para la degradación térmica de la cáscara de arroz y disminuye la conversión de la temperatura final a sílice (Carmona, Oliveira, Silva, Mattoso, & Marconcini, 2013).

Liou et al. también mostró la pérdida de peso como una función del tiempo de calentamiento a una velocidad de calentamiento de 5°C/ min para la cáscara de arroz en descomposición en N<sub>2</sub> y al aire ambiente. Mostraron que la cantidad de materia volátil desarrollada en el aire es mayor que la del N<sub>2</sub>. Al aumentar la temperatura hasta 1500°C en atmósfera de argón, la cáscara de arroz se convierte en SiC a 1375°C y no ocurre nada en la pérdida de peso; mientras que, en el aire atmosférico, la pérdida de peso continúa (Liou, 2004).

Por otro lado, un tratamiento fuerte de lixiviación con ácido es significativamente peligroso para el medio ambiente y la vida humana, y causa un aumento en el costo del proceso.

### **2.3 Cenizas de cascarilla de arroz**

Se denomina como ceniza de cascarilla de arroz (CCA) al residuo sólido obtenido de transformaciones termoquímicas como pirólisis, gasificación o combustión, subproducto de la molienda de la CA. Su porcentaje en peso varía entre el 14% y 25% de la CA dependiendo del tipo de arroz, clima y demografía de cada país (Ángel et al., 2010); En Ecuador, la CCA representa el 20% en peso.

Para efecto de su estudio (Pham, 2012) clasificó en tres tipos CCA: amorfo, cristalino parcial y cristalino, los mismos que se producen durante la incineración de humedad relativa, dependiendo de la temperatura. El

observó que la CCA que se obtiene de una combustión rápida y al aire libre contiene una gran cantidad de carbono (C-CCA); de la combustión lenta a más de 750 ° C contiene una gran cantidad de sílice cristalizada (Cr-CCA); mientras que la CCA obtenida a partir del proceso de combustión a 500°C en 2 h bajo un piropcesamiento estricto es de naturaleza amorfa (A-CCA) y se considera que es la más activa. La CA generalmente se quema en el rango de temperatura de 400 a 1000°C durante 2-5 h. La combustión de CA bajo la temperatura controlada por debajo de 800°C produce ceniza con sílice principalmente en forma amorfa (Zhang M.H., 1996).

Para tener un bajo contenido de carbono y alto contenido de ceniza de sílice amorfa, la temperatura de proceso utilizada en la combustión está idealmente en el rango de 500-800°C, dependiendo si se le somete o no a un tratamiento de lixiviación previo para reducir los contaminantes. Cuanta más alta es la temperatura, más rápido se completa el proceso de combustión. Sin embargo, la sílice en la ceniza provoca la aglomeración seguida de una transición a la sílice cristalina a medida que la temperatura supera los 850°C (Zhang M.H., 1996).

La ceniza de la CA es un material rico en sílice y requiere un proceso de combustión estricto para mantener la sílice en forma amorfa, al tiempo que elimina casi todos los componentes orgánicos. El piropcesamiento de 2 horas a 500°C es suficiente para producir una ceniza con la elevada cantidad de sílice amorfa combinada con una baja cantidad de carbono. Sin embargo, debido a la naturaleza exotérmica de la conversión de la CA, la temperatura de la cáscara probablemente no está bien controlada, aunque se utilice un sistema controlado. Es posible que dentro de una muestra, la parte interna de las cáscaras experimente una temperatura más alta para que la sílice comience a cristalizar, mientras que en otros puntos la temperatura es menor, y así el componente orgánico aún no se quema por completo y permanece presente.

En consecuencia, la CCA quemada a la temperatura y duración ideal puede ser aún menos reactiva debido a los gradientes de temperatura locales y puede consistir en la sílice cristalizada no deseada y/o contener carbono.

Con el fin de aclarar la influencia de la fase de sílice y el contenido de carbono en la eficiencia de la CCA, Pham et al. la clasificó en: "ceniza activa", "ceniza de carbono" y "ceniza cristalizada".

El resultado de esta investigación de Pham muestra que la molienda puede ayudar a aumentar considerablemente la actividad de la ceniza.

Por otro lado, Kasinath et al, (2017) indica que existen varios productos químicos como KOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, etc., que se utilizan para la activación química de materiales de carbono. Estos procesos de activación proceden a través de reacciones sólido-sólido seguidas por reacciones sólido-líquido y producen potasio metálico en la mezcla que oxida el carbono en óxidos de carbono y carbonatos.

### **2.3.1 Propiedades y Composición de la ceniza de cascarilla de arroz**

Los estudios han demostrado que las CCA resultantes de la quema de cáscaras de arroz a temperaturas de control, tienen propiedades físicas y químicas que cumplen con la norma ASTM (American Society for Testing and Materials) C 618-94a. (Reddy, 2006)

A temperaturas de combustión de 550°C - 800°C, se forma sílice amorfa, pero a temperaturas más elevadas se produce sílice cristalina. El contenido de sílice está entre 90 y 96%.

Las propiedades químicas y físicas particulares se dan en la **Tabla 7 y 8** (Bouzoubaa y Fournier 2001). La molienda para producir CCA de alta calidad fue estudiada por (Loo et al., 1984). Los estudios han demostrado que para obtener el tamaño de partícula requerido, la CCA necesita crecer hasta un tamaño de 45 µm - 10 µm.

**Tabla 7. Propiedades Físicas de la CCA**

*Fuente: Nishant Kad y M. Vinod (IJR)*

| No. | Propiedades         | Descripción   |
|-----|---------------------|---------------|
| 1   | Color               | Gris o Negro  |
| 2   | Textura             | Irregular     |
| 3   | Mineralogía         | No cristalino |
| 4   | Olor                | Inodoro       |
| 5   | Gravedad Específica | 2.3           |
| 6   | Tamaño de Partícula | <45 micras    |
| 7   | Apariencia          | Muy fina      |

**Tabla 8: Propiedades Químicas de la CCA**

| Propiedades Químicas                    | %    |
|---|------|
| SiO <sub>2</sub>                        | 90.7 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>          | 0.4  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>          | 0.4  |
| CaO                                     | 0.4  |
| MgO                                     | 0.5  |
| Na <sub>2</sub> O                       | 0.1  |
| K <sub>2</sub> O                        | 2.2  |
| Na <sub>2</sub> O+0.658K <sub>2</sub> O | 1.5  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>           | 0.4  |
| (TiO <sub>2</sub> )                     | 0.03 |
| (SO <sub>3</sub> )                      | 0.1  |
| Pérdidas por Ignición                   | 4.8  |

*Fuente: Bouzoubaa y Fournier,*

*2001.*

M. Paterl et al. (1986) analizó muestras de CA coquizado en cuanto a contenido de carbono y óxido inorgánico a diversas temperaturas. Calculó valores con respecto al peso de la cáscara de arroz coquizable y no de la cáscara de arroz crudo (figura 15). Encontró

que el porcentaje de carbono continúa disminuyendo con el aumento de la temperatura de 200 a 400°C en las duraciones de calentamiento de 1 a 6 h. Además, que los valores del contenido de óxido inorgánico aumentan correspondientemente con el aumento de la temperatura y el tiempo de coquización. En la figura 15 se puede observar que el contenido de óxido inorgánico alcanza su valor máximo de 45,9% a 400°C después de 2 h de coque. El porcentaje de materia volátil perdida a 400°C es del 52% después de 2 a 3 h de calentamiento en una atmósfera no oxidante. Prácticamente no obtuvo más pérdidas al aumentar el período de calentamiento. Las relaciones de carbono a óxido inorgánico (C: I) también se calcularon. La relación varía de 3: 1 a 1: 1

| Duration (h) | 200° C         |                                      |        | 300° C         |                                      |      | 400° C         |                                      |           |
|--------------|----------------|--------------------------------------|--------|----------------|--------------------------------------|------|----------------|--------------------------------------|-----------|
|              | Carbon (wt %)* | Inorganic oxides (wt %) <sup>†</sup> | C:I    | Carbon (wt %)* | Inorganic oxides (wt %) <sup>†</sup> | C:I  | Carbon (wt %)* | Inorganic oxides (wt %) <sup>†</sup> | C:I ratio |
| 1            | 75.7           | 24.5                                 | 3.08:1 | –              | –                                    | –    | 75.2           | 24.8                                 | 3.03:1    |
| 2            | 73.1           | 26.9                                 | 2.71:1 | 73.1           | 26.9                                 | 2.71 | 55.1           | 44.9                                 | 1.22:1    |
| 3            | 66.2           | 33.8                                 | 1.95:1 | 65.1           | 34.9                                 | 1.86 | 54.1           | 45.9                                 | 1.17:1    |
| 4            | 64.2           | 35.8                                 | 1.79:1 | –              | –                                    | –    | 54.1           | 45.9                                 | 1.17:1    |
| 5            | –              | –                                    | –      | 54.7           | 45.3                                 | 1.20 | –              | –                                    | –         |
| 6            | 55.9           | 44.1                                 | 1.26:1 | –              | –                                    | –    | –              | –                                    | –         |

\*Calculated with respect to coked rice husk.

<sup>†</sup>Inorganic oxides are estimated in Table I.

**Figura 15. Carbono y los óxidos inorgánicos en la CA coquizados a diferentes temperaturas durante diferentes períodos.**

*Fuente: Patel et al.*

1987

### 2.3.2 Utilización de las cenizas de cascarilla de arroz

En Ecuador una de las principales aplicaciones de la CCA ha sido como reemplazo parcial o aditivo del cemento en la fabricación de hormigones convencionales para mejorar sus propiedades de resistencia. (Trujillo, D. A., & Yépez, F. 2017)

Además por sus propiedades puzolánicas, la CCA es utilizada como:

- Relleno en polímeros y cauchos
- Aditivo para materiales cerámicos
- Fuente de sílice amorfa.

Una aplicación que permite reducir altos costos, es el tratamiento de aguas residuales por medio de la adsorción de metales, utilizando la CCA como material natural que puede ser obtenido a gran escala. (Arcos et al., 2007)

## 2.4 Grafeno

El grafeno es un alótropo del carbono considerado, a nivel actual, como uno de los materiales más prometedores y adecuados para la Nanotecnología; su estructura nanométrica bidimensional, presenta átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  cohesionados de manera uniforme, dándole una apariencia de panal de abeja cuyos enlaces presentan una longitud de carbono-carbono de 0.142 nm. Estas características le aportan propiedades mecánicas, electrónicas y químicas al grafeno haciendo que su estructura hexagonal sea considerada como un bloque estructural base del que se forman los demás materiales. (González & Oxana, 2008)

El descubrimiento del Grafeno se dio en el año 2004, por medio de la exfoliación micromecánica a partir de grafito, descubrimiento atribuido a los científicos Andre Geim y Oleg Novoselov, los cuales fueron galardonados con el Premio Nobel en el año 2010. La técnica de exfoliación micromecánica procede con el raspado desde la parte superior a la inferior de la superficie tersa y limpia de un grafito, empleando cualquier objeto de superficie sólida o utilizando cinta adhesiva, descascaramiento repetido, con el fin de extraer hojuelas sumamente delgadas sin que pierdan su estructura plana. (Geim & Novoselov, 2007)

Una particularidad del Grafeno es que representa la base por el cual se forman los demás materiales grafiticos. (Blamey, 2015).

### 2.4.1 Propiedades del grafeno

Gracias a su estructura 2D de red hexagonal, los electrones que se mueven por toda la lámina de forma lineal, se pueden comportar como partículas libres sin masa, lo cual evita la acumulación de impurezas en su superficie; ésta cualidad es totalmente independiente a la temperatura a la que se expone, dándole así gran ventaja sobre los dispositivos electrónicos. (Salavagione & Martínez, 2011)

**Tabla 9. Propiedades del Grafeno**

*Fuente: Graphenano Nanotechnologies*

| Propiedades                         | Descripción   |
|-------------------------------------|---|
| <b>Mecánicas y Elásticas</b>        | <b>Módulo de Young:</b> 0.5 TPa<br>Esto le permite estirarse hasta un 10% de su tamaño original y doblarse un 20% sin sufrir rotura alguna; ésta propiedad le confiere excelentes condiciones de resistencias muy útiles en la nanotecnología |
| <b>Ligereza y Superficie</b>        | <b>Superficie Específica:</b> 2600 m <sup>2</sup> /g.<br>Presenta un peso 200 veces menor en comparación con el acero en las mismas condiciones de superficie. Ésta propiedad le permite auto-enfriarse y lo hace extremadamente flexible.    |
| <b>Resistencia</b>                  | <b>Resistencia Mecánica:</b> 42 N/m (tensión de Rotura).<br>100 veces más fuerte que el acero.  |
| <b>Conductividad térmica (CT)</b>   | <b>CT:</b> 5,000 W/mK<br>Permite disipar el calor y transportar corrientes eléctricas de gran magnitud sin calentarse.  |
| <b>Conductividad Eléctrica (CE)</b> | <b>CE:</b> 0,96*10 <sup>8</sup> (Ω · m <sup>-1</sup> )<br>Tiene características de los conductores y los semiconductores que transportan electrones sin ningún problema.  |
| <b>Ópticas</b>                      | Debido a que tiene poco espesor, es transparente (similar al vidrio). Al superponer sus capas, empieza a ganar opacidad y   |

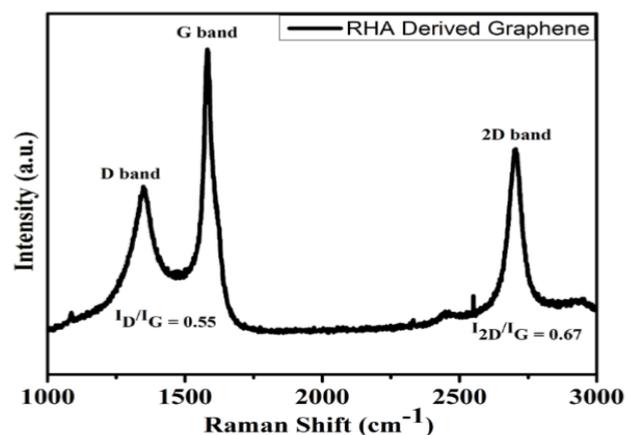
con ello se incrementa la absorción de luz.

El grafeno tiene la capacidad de soportar radiación por poseer una alta reactividad química que, al incidir con luz, puede emitir energía gracias al flujo libre de electrones; también ayuda a prevenir la corrosión de otros materiales y facilita la capacidad de reacción con otros compuestos.(Singh, Bahadur, & Pal, 2017)

## 2.4.2 Caracterización del grafeno

### 2.4.2.1 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una herramienta ampliamente utilizada para la caracterización de materiales de carbono; provee información específica sobre la estructura de las nanoláminas de grafeno con respecto al número de sus capas, la existencia de defectos y al grado de funcionalización.

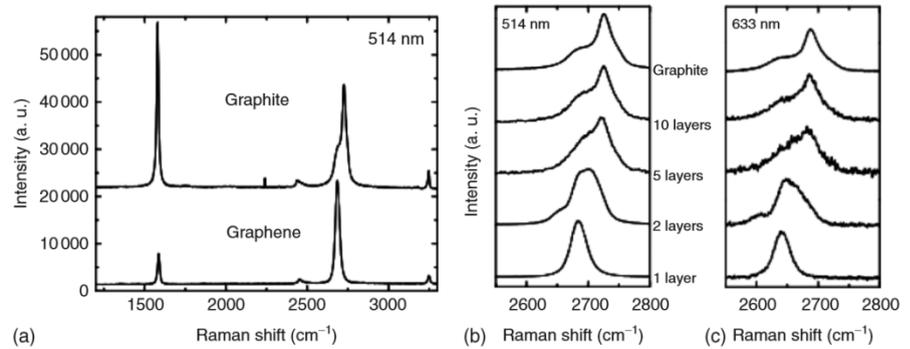


**Figura 16. Espectro Raman del grafeno derivado de la CCA.**

*Fuente: Konstantinos Spyrou and Petra Rudolf*

El estudio pionero del espectro Raman de grafeno único prístino (sin imperfecciones) fue realizado por Ferrari et al.(2017) que, como se muestra en la figura 16, explicó como para el grafeno de pocas capas, es decir, entre una a cinco capas, se puede extraer el número preciso de capas del espectro.

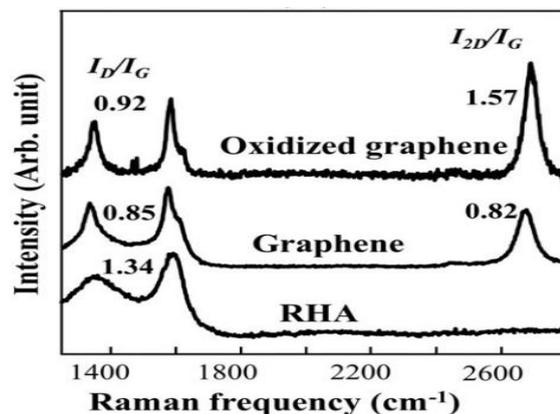
El espectro Raman de una capa de grafeno único prístino tiene dos bandas características en 1580 $\text{cm}^{-1}$ , y en 2700 $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas fueron llamadas banda G y la banda G', respectivamente (Park et al., 2009).



**Figura 17. (a-c) El espectro Raman del grafeno prístino en comparación con el del grafito, y la banda G' de varias nanoláminas multicapa de grafeno.**

*Fuente: Konstantinos Spyrou and Petra Rudolf*

La espectroscopia Raman y la espectromicroscopía pueden distinguir el grafeno de una sola capa de la doble capa y de pocas capas, y otorgan indicaciones claras sobre la cantidad de defectos presentes en el material, como la existencia de grupos funcionales.



**Figura 18. Espectros Raman que utilizan una longitud de onda de láser de 532 nm.**

La banda G da testimonio de la cantidad de capas. A medida que incrementa el grosor de la capa, la posición de la banda se desplaza hacia números de onda inferiores que se ajustan a las posiciones calculadas para estas ubicaciones de banda.

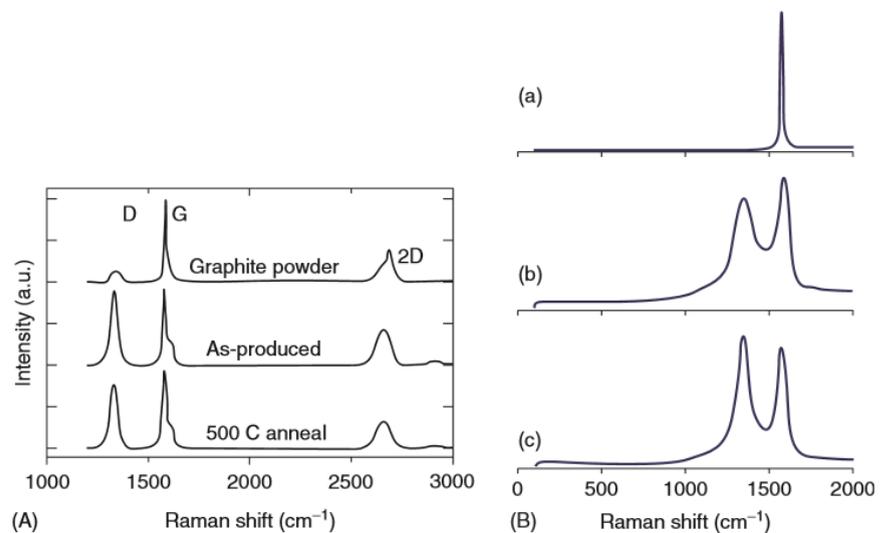
La banda G' es el segundo orden de fonones (cuasipartícula o modo cuantizado vibratorio que se halla en redes cristalinas) de límite de zona y con frecuencia se denomina banda 2D. El primer orden de los fonones de límite de zona solo se observa cuando el grafeno tiene un número suficiente de sitios de defectos, como un pico alrededor de  $1350\text{ cm}^{-1}$ , llamado banda D. En el caso de una monocapa de grafeno prístina producida por escisión micromecánica, dicha banda no se detecta debido a la falta de defectos (Mohiuddin et al., 2009).

Como se aprecia en la Figura 17c, el pico G' cambia con el número de capas: el pico G' de una sola capa de grafeno es un pico simétrico agudo por debajo de  $2700\text{ cm}^{-1}$ . Para el grafeno de dos capas, este pico se desplaza a números de onda ligeramente más altos y se ensancha con un hombro hacia números de onda más bajos. A medida que el número de capas acrecienta, los picos se desplazan a números de onda más altos y, finalmente, en una capa nanoscópica de cinco capas, aparece como un doble pico amplio donde los dos componentes tienen una proporción 1/2 (la Figura 17c). Para una nanolámina con más de cinco capas, la banda G' es similar a la de una muestra con cinco capas (De et al., 2010a).

Los espectros de Raman sin banda D se observan raramente para láminas grandes de grafeno único prístino preparadas por escisión micromecánica sin defectos. La altura de la banda D depende directamente del número de átomos de carbono  $\text{sp}^3$  de la superficie del grafeno y del número de defectos de las nanoláminas de grafeno. A cerca de la calidad del grafeno, la banda D es una indicación para

el carácter aromático y la calidad del grafeno y está vinculado con el método de producción y el material de partida.

La figura 19A es un ejemplo de espectros relativos a las láminas de grafeno producidas por la exfoliación de grafito en agua y estabilizadas con un surfactante que muestra una intensa banda D que permanece incluso después del recocido a 500°C. Una banda D similarmente intensa se discierne en los espectros Raman de hojas GO. Aquí la banda D es una característica común de los espectros Raman, ya que la existencia de átomos de carbono sp<sup>3</sup> en la superficie gráfica va junto con la formación de grupos de oxígeno (Stankovich et al., 2007).



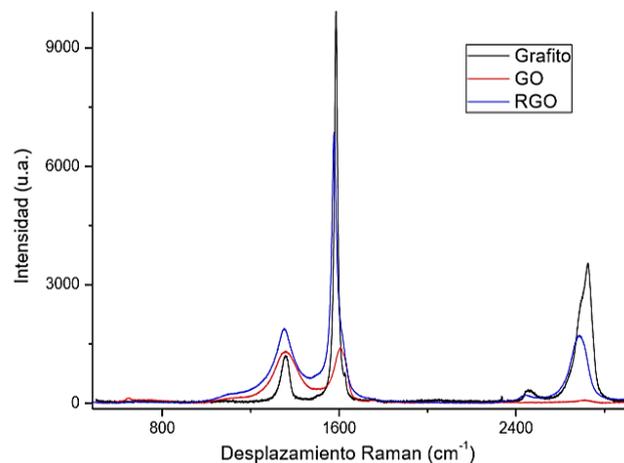
**Figura 19. (A) Espectro Raman de grafeno producido y después del recocido a 500°C en comparación con el del grafito de partida. (Reproducido con permiso de (De et al., 2010b)). (B) Los espectros Raman de grafito (a), GO (b) y GO reducido (c). (Reproducido con permiso de (Stankovich et al., 2007)).**

*Fuente: Konstantinos Spyrou and Petra Rudolf.*

Los espectros Raman de GO, RGO y el grafito de partida se muestran en la figura 19. Aparecen las principales bandas características de sistemas Csp<sup>2</sup> conjugados: la banda D en torno a 1350 cm<sup>-1</sup>, característica de la presencia de defectos estructurales en la estructura gráfica; la banda G centrada alrededor de los 1570–

1610  $\text{cm}^{-1}$  propia de la red grafitica hexagonal; y la banda G' o 2D entre los 2680 y 2740  $\text{cm}^{-1}$ , sobretono de la banda D y cuya intensidad en general aumenta al aumentar la banda G.

La intensidad relativa de las bandas G y D es claro reflejo del grado de 'grafitización' de estos compuestos, se constata que la reducción de GO a RGO reduce la proporción de defectos estructurales en la red grafitica. También se aprecian desplazamientos en la banda G, que en GO tiene un desplazamiento Raman de 1604  $\text{cm}^{-1}$  frente a los 1585  $\text{cm}^{-1}$  en el grafito y tras la reducción a RGO esta banda se desplaza a los 1575  $\text{cm}^{-1}$  (Marmisollé, Florit, & Posadas, 2011).



**Figura 20. Espectro Raman de grafito, òxido de grafeno y óxido de grafeno reducido.**

*Fuente: Pablo Jiménez Manero, 2011*

#### 2.4.2.2 Difracción de Rayos X

Según (Stanjek & Häusler, 2004) la materia sólida se puede clasificar como:

Amorfa: Los átomos están dispuestos de forma aleatoria similar al que encontramos en un líquido. Los vidrios son materiales amorfos.

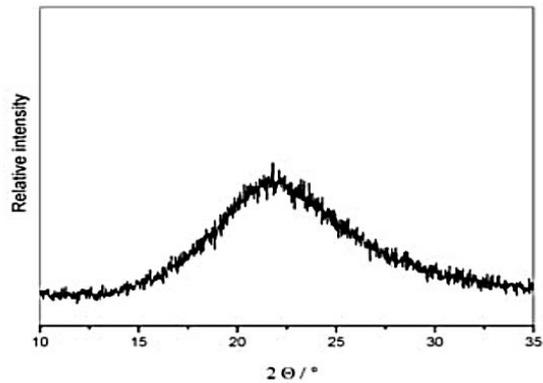
Cristalina: Los átomos están dispuestos en un patrón regular, y hay un elemento de volumen más pequeño (celda unitaria) que por repetición en tres dimensiones describe el cristal. Las dimensiones de la celda unitaria están descritas por tres ejes: a, b, c y los ángulos entre ellos alfa, beta, gamma. Alrededor del 95% de todos los sólidos se pueden describir como cristalino.

En el trabajo de difracción de rayos X normalmente se distingue entre aplicaciones de cristal único y policristalino o en polvo.

La muestra de cristal único es un cristal perfecto con todas sus celdas unitarias alineadas en un patrón extendido perfecto y sección transversal de alrededor de 0.3 mm. La difracción de polvo es especialmente utilizada para la "identificación de huellas digitales" de diversos materiales sólidos.

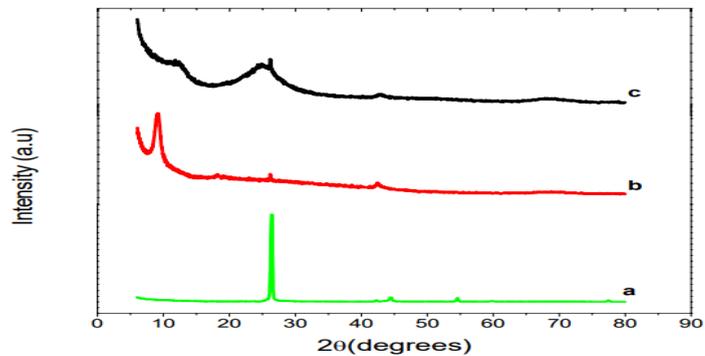
En difracción de polvo o policristalino es importante tener una muestra con una superficie plana lisa. Si es posible, normalmente se muele la muestra hasta partículas de aproximadamente 0.002 mm a 0.005 mm de sección transversal. La muestra ideal es homogénea y los cristallitos se distribuyen aleatoriamente. La muestra se presiona en un portamuestras para que la superficie sea plana y lisa.

Como ya se ha mencionado antes, la cascarilla de arroz posee un alto contenido de cuarzo en su composición en peso, siendo además, el principal compuesto a identificar en este análisis como se observan en los trabajos de (Singh et al., 2017) y (Muramatsu, Kim, Yang, Cruz-Silva, et al., 2014), el mismo que se mantiene después de un proceso de combustión (figura 21 & 23); pero adicionalmente, se pueden encontrar con menos frecuencia otros compuestos en la CCA, como lo indica (Pham, 2012) en su estudio, donde encuentra trazas de grafito tras la combustión de la CA (figura 24). A continuación se presenta el difractograma del cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) y el grafito, los que se consideran ser los principales compuestos a encontrarse en la CA y CCA.



**Figura 21. Patrón de poder de rayos X de SiO<sub>2</sub> con un pico amorfo característico.**

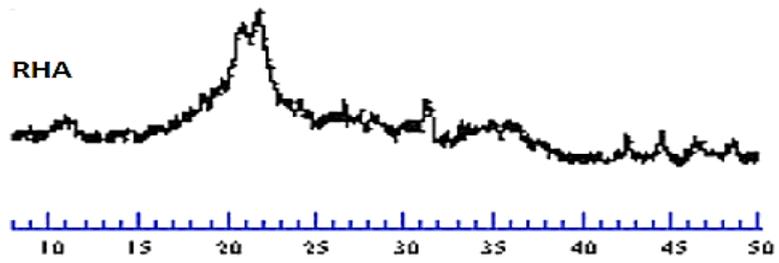
*Fuente: Sekovanic et al, 2011*



**Figura 22. Patrón XRD del grafito (curva c), del óxido de grafito (curva b) y del grafeno (curva a).**

*Fuente: Willemse et al, 2011*

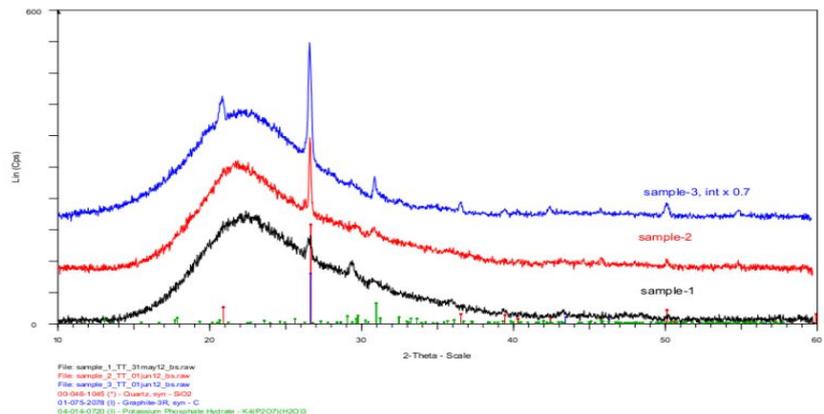
El difractograma de la CCA según A. Goyal et al, 2017 se caracteriza por un aumento grande y suave de la densidad de difracción en el rango de  $2\theta$  de  $15^\circ$  y  $30^\circ$  (figura 23) y muestra el carácter amorfo junto con la detección del cuarzo. Suele aparecer un pico en la posición de  $21^\circ$ , además de los picos en otra posición como  $37^\circ$  o  $50^\circ$  que en consecuencia, suponen contener mayor contenido de cuarzo.



**Figura 23. Difractograma de rayos X de CCA (. et al., 2007).**

*Fuente: Synergic Effect of Wheat Straw Ash and Rice-Husk Ash on Strength Properties of Mortar*

Por otro lado, el pico característico extremadamente alto de la difracción en el ángulo de 27° es causado principalmente por la presencia de grafito en la CCA y el cuarzo (figura 22).



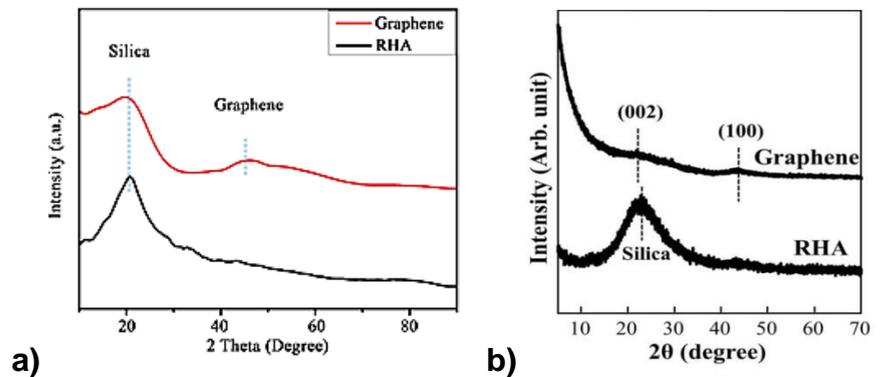
**Figure 15. XRD results of the three types of ash. Sample-1: A-RHA; sample-2: Cr-RHA; sample 3: C-RHA**

**Figura 24. Resultado XRD de tres tipos de ceniza.**

*Fuente: Utilization of Rice husk ash in GeoTechnology, (Pham, 2012).*

En adición, (Muramatsu, Kim, Yang, Cruz-Silva, et al., 2014) y (Singh et al., 2017) exponen en sus investigaciones el difractograma del grafeno, coincidiendo ambos con las curvas y sus respectivos picos. Los picos de difracción alrededor de 20,96°, 45,66° han sido asignados con un plano reticular de sílice cristobalita y la segunda corresponde a la estructura gráfica del carbono, los picos intensos

débiles de grafeno especifica la no aparición de una estructura grafítica repetidamente apilada.



**Figura 25. Patrones XRD de la CCA y del grafeno derivado de la CCA por a) Muramatsu et al, 2014 y b) Singh et al, 2017.**

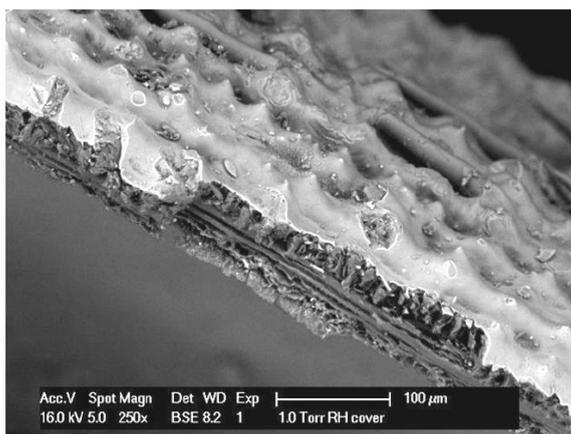
*Fuente a): One-Step One Chemical Synthesis Process of Graphene from Rice Husk for Energy Storage Applications.*

*Fuente b): Rice Husk-Derived Graphene with Nano-Sized Domains and Clean Edges*

### **2.4.2.3 Microscopia electrónica de Barrido (SEM)/ espectroscopia por energía dispersiva de rayos X (EDX)**

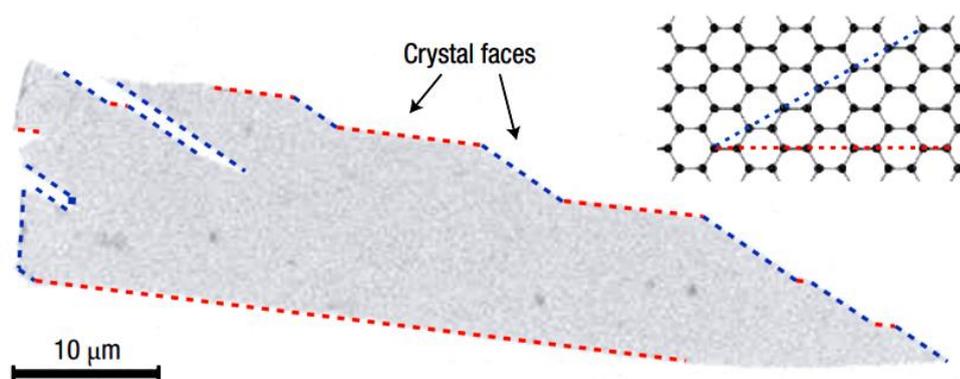
El microscopio electrónico de barrido (SEM) es uno de los instrumentos más versátiles disponibles para el examen y análisis de la morfología de la microestructura y las caracterizaciones de la composición química. La microscopía óptica tiene un límite de resolución de  $\sim 2000 \text{ \AA}$  al ampliar el ángulo visual a través de una lente óptica. Esta se ha desarrollado al reemplazar la fuente de luz con un haz de electrones de alta energía.

El SEM utiliza un haz de electrones enfocado para escanear sistemáticamente la superficie de la muestra, produciendo un gran número de señales. Estas señales de electrones se convierten eventualmente en una señal visual que se muestra en un tubo de rayos catódicos. La formación de imágenes en el SEM depende de la adquisición de señales producidas por el haz de electrones y las interacciones entre muestras (Zhou, Apkarian, Wang, & Joy, 2006).



**Figura 26. Imagen de cáscara de arroz.**

*Fuente: Utilization of Rice husk ash in GeoTechnology Applicability and effect of the burning conditions.*



**Figura 27. Microfotografía electrónica de barrido de un cristal de grafeno relativamente grande, que muestra que la mayoría de las caras del cristal son zigzag y los bordes de la butaca, como se indica con líneas azules y rojas, ilustradas en el recuadro (Geim & Novoselov, 2007).**

*Fuente: The rise of graphene*

La técnica EDX hace uso del espectro de rayos X emitido por una muestra sólida bombardeada con un haz de electrones enfocado para obtener un análisis químico localizado. El análisis cuantitativo (determinación de las concentraciones de los elementos presentes) implica la medición de intensidades de línea para cada elemento en la muestra y para los mismos elementos en patrones de calibración de composición conocida (La Torre, 2017).

Esta técnica se puede aplicar en la determinación de la composición de una muestra como un todo, así como la composición de los

componentes individuales. En lugar de señalar un área de inspección relativamente grande, también se pueden definir y analizar puntos únicos. Se pueden detectar rayos X que tienen energía suficiente para escapar de la superficie del material, lo que da como resultado un espectro con picos en las energías características para los elementos presentes. Las áreas bajo picos seleccionados también se pueden usar para proporcionar información de composición elemental semicuantitativa. Los resultados tabulados proporcionan una vista semicuantitativa de la composición elemental en el campo de inspección en unidades tanto del porcentaje en peso como del porcentaje atómico. El eje Y muestra los recuentos (cantidad de rayos X recibidos y procesados por el detector) y el eje X muestra el nivel de energía de esos recuentos (Hafner, 2006).

#### **2.4.2.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)**

La finalidad de este análisis es obtener información sobre la morfología y el número de capas del grafeno. Las muestras se preparan en dispersión acuosa, sonicada y posteriormente en goteo sobre la rejilla. En la imagen se puede observar un conglomerado de láminas superpuestas y compactas entre sí, que generan opacidad correspondiente al grafeno. (Cid, Argüello, Romano, Flores, & Pérez, 2012)

#### **2.4.2.5 Análisis adicionales para la caracterización del Grafeno**

- 1) **Método de Brunauer-Emmett-Teller (BET):** Técnica utilizada para medir el área superficial.
- 2) **Espectroscopia UV-Vis:** Se utiliza para proporcionar un análisis químico de las dispersiones del grafeno.
- 3) **Espectroscopia de fotoelectrones de Rayos X (XPS):** Analiza la estructura química superficial del grafeno.

**Fuente:** (Morejon, Samya, 2018)

### **2.4.3 Métodos de obtención de grafeno**

Aunque el grafeno es un material que muestra un alto potencial en varios campos, aún no se ha encontrado un método simple, eficiente, y económico para producirlo con superficies totalmente lisas. Los cuatro principales métodos de síntesis para producir grafeno son: deposición química de vapor (CDV), reducción química del óxido de grafeno y exfoliación mecánica y química. (Berger, 2016)

#### **2.4.3.1 Exfoliación mecánica**

La técnica de exfoliación mecánica somete las hojuelas de grafito a ultrasonido o al uso de cinta adhesiva; sin embargo se han obtenido muy bajas producciones debido a que este procedimiento es muy laborioso para el poco rendimiento de sus resultados al no poder producir hojas grandes, aisladas y lisas de grafeno a escala industrial. Debido a que solo permite obtener una muy pequeña cantidad de producto, ésta técnica ha resultado útil para observar las propiedades intrínsecas del grafeno. (Marmisollé et al., 2011)

#### **2.4.3.2 Exfoliación química**

La exfoliación o reducción química de óxidos de grafito ha sido capaz de producir grafeno de manera escalable; sin embargo, el uso de agentes químicos tóxicos (ácidos y desechos) así como el procesamiento complejo han inhibido la ampliación de tales procesos. (Arnedo, 2012)

#### **2.4.3.3 Reducción del óxido de grafeno**

Existen dos métodos de reducción: química y térmica. El primero implica el uso de agentes reductores que permiten la eliminación de los grupos funcionales agregados en la oxidación; y la térmica permite la exfoliación y reducción directamente por la descomposición por la rápida expansión de los gases que ejercen presión sobre las capas provocando la separación de los grupos

funcionales oxigenados. (Cid et al., 2012)

#### **2.4.3.4 Deposición química por vapor**

Este método consiste en el crecimiento epitaxial de las hojas individuales de monocapas de escala oblea de grafeno. Aunque son de mucho interés para la industria electrónica, esta técnica requiere de condiciones de vacío bastante altos o de sistemas a temperaturas mayores a 1500°C con tecnología de alta gama. A pesar que esta técnica garantiza la producción de grandes superficies puras de grafeno, no se ha llevado a cabo la producción a gran escala ya que es un análisis descubierto recientemente y no tiene registros previos significativos de puestas a prueba. (Soltani, Bahrami, Pech-Canul, & González, 2015).

#### **2.4.4 Aplicaciones del grafeno**

El grafeno al poseer una hibridación  $sp^2$  forma una red cristalina hexagonal que le brinda excelentes características de movilidad, alta velocidad, fuerza mecánica y buena conductividad térmica.

Además, las condiciones atómicas intrínsecas del grafeno resultan en cambios significativos de sus propiedades electrónicas, químicas y magnéticas lo que lo hace atractivo para su uso en varias aplicaciones que incluyen transistores de alto rendimiento, supercondensadores, baterías, células solares, sensores y compuestos altamente conductores y robustos. (Castro-Beltrán, Sepúlveda-Guzmán, De La Cruz-Hernández, & Cruz-Silva, 2011)

El grafeno al ser un material tan fino puede ser manipulado para formar estructuras tridimensionales, como el nanotubo, tomando sus propias propiedades de dureza y resistencia para convertirlo en un bienpreciado en la industria de la nanotecnología. (Grafeno, Roche,Iris, 2010)

Las aplicaciones atribuidas al grafeno dependen del tamaño y tipo de este nanomaterial, ya sea que esté en monocapa o múltiples capas. A mayor resistencia de la hoja se pueden obtener productos como pantallas táctiles o inteligentes y con una resistencia inferior se podrían producir materiales sintetizados con polímeros. (Randviir et al. 2014).

#### **2.4.5 Grafeno derivado de cascarilla de arroz**

Últimamente, se han propuesto modos de fabricación ecológica que aplican precursores de biomasa respetuosos con el medio ambiente (por ejemplo, azúcar, quitosano, plantas de alfalfa y otros productos alimenticios). Desafortunadamente, las investigaciones previas que han utilizado precursores verdes no han alcanzado una caracterización sistemática, fundamentalmente a nivel atómico (distribución de defectos, bordes), para analizar las características y aplicaciones intrínsecas del grafeno.

En este desarrollo de investigación, se puede evidenciar que es posible elaborar grandes porcentajes de un nuevo tipo de grafeno por medio de la activación de residuos agrícolas utilizando hidróxido de potasio (KOH) a 1123°K (Muramatsu, Kim, Yang, Cruz-Silva, et al., 2014).

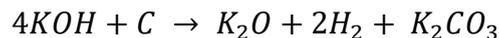
La CCA con proceso simple de síntesis con KOH en activación química, se fundamenta en grafeno cristalino nano-dimensionado y corrugado con superficies y bordes atómicamente lisas. El grafeno cristalino presenta una composición de monocapa o multicapa con bordes limpios, mientras que el corrugado consistía en dominios de escasos nanómetros de tamaño (200-300 átomos de carbono), que expone límites de grano claros y no hexagonales. Con esto, Muramatsu afirma de forma clara que la CCA se puede sintetizar en

grafeno de prominente valor agregado de una forma veloz, escalable, confiable, y rentable.

## 2.5 Reacciones el proceso.

Durante la síntesis se generan diversas reacciones químicas entre el KOH y la CCA que permiten la remoción de la Sílice para dar paso al Carbono en la formación de grafeno.

Chen et al., 2011; Guo et al., 2002; Huang, Ma, & Zhao, 2015; Tay, Ucar, & Karagöz, 2009 descubrieron que el carbono poroso (**Ecuación 1**) derivado de las CA, además de tener una amplia disponibilidad, tiene una cinética rápida y capacidades de adsorción apreciables con una nanoestructura estable.



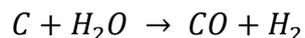
### **Ecuación 1. Estudio de Microporos de Carbón**

Entre las reacciones intermedias tenemos:



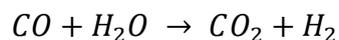
### **Ecuación 2. Deshidratación del hidróxido de potasio colocado en exceso**

**Fuente:** Huang et al., 2015; Wu et al., 2017



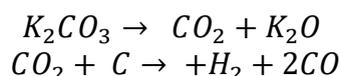
### **Ecuación 3. Reducción del Carbono (C) a Monóxido de Carbono (CO) por presencia de Agua**

**Fuente:** Guo et al., 2002; Wu et al., 2017



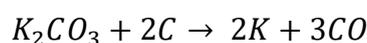
### **Ecuación 4. Reducción del Monóxido de Carbono (CO) a Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>) por la presencia de agua**

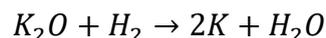
**Fuente:** Guo et al., 2002; Wu et al., 2017



### **Ecuación 5. Descomposición del carbonato potásico**

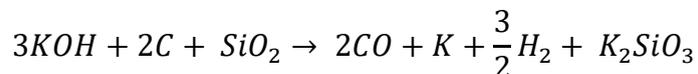
**Fuente:** Chen et al., 2011; Huang et al., 2015; Wu et al., 2017





**Ecuación 6. Reducción a potasio metálico**

Fuente: Tay et al., 2009; Wu et al., 2017



**Ecuación 7. Ecuación Global de Síntesis**

Fuente: Morejón, Samya, 2018

La producción de poros en el carbono de las CCA se debe a la formación del compuesto  $K_2CO_3$ , (Sevilla, Ferrero, & Fuertes, 2017; Tay et al., 2009).

La formación de silicato de potasio por medio de la fundición de la sílice con el  $K_2O$  es una de las reacciones más importantes, ya que constituye alrededor de 90% del contenido de CCA (Krishnarao et al., 2001); por ello es que (Mitome et al., 2013) indica que el compuesto resultante puede ser removido fácilmente en el lavado por su alta solubilidad. El óxido de potasio y el carbonato de potasio también son eliminados en la limpieza del material sintetizado.

Morejón, Samya (2018) afirma que es importante notar que la reacción total de síntesis expresada en la ecuación global sirve para entender la eliminación de la Sílice de las CCA mediante la síntesis con KOH pero no sustenta la formación de carbono en su totalidad; Lo sugerido por Gong et al (2012) es que estaría más asociado a la liberación de los grupos funcionales para mantener enlaces dobles de carbono tipo  $sp^2$ , al liberar moléculas de CO y  $CO_2$ .

# CAPÍTULO 3

## METODOLOGÍA

### 3.1. Etapas del estudio

La CA utilizada en la presente investigación fue proveniente de una piladora ubicada en la vía a Jujan, provincia del Guayas. Para este proceso se emplearan 840 g de CA ecuatoriana.

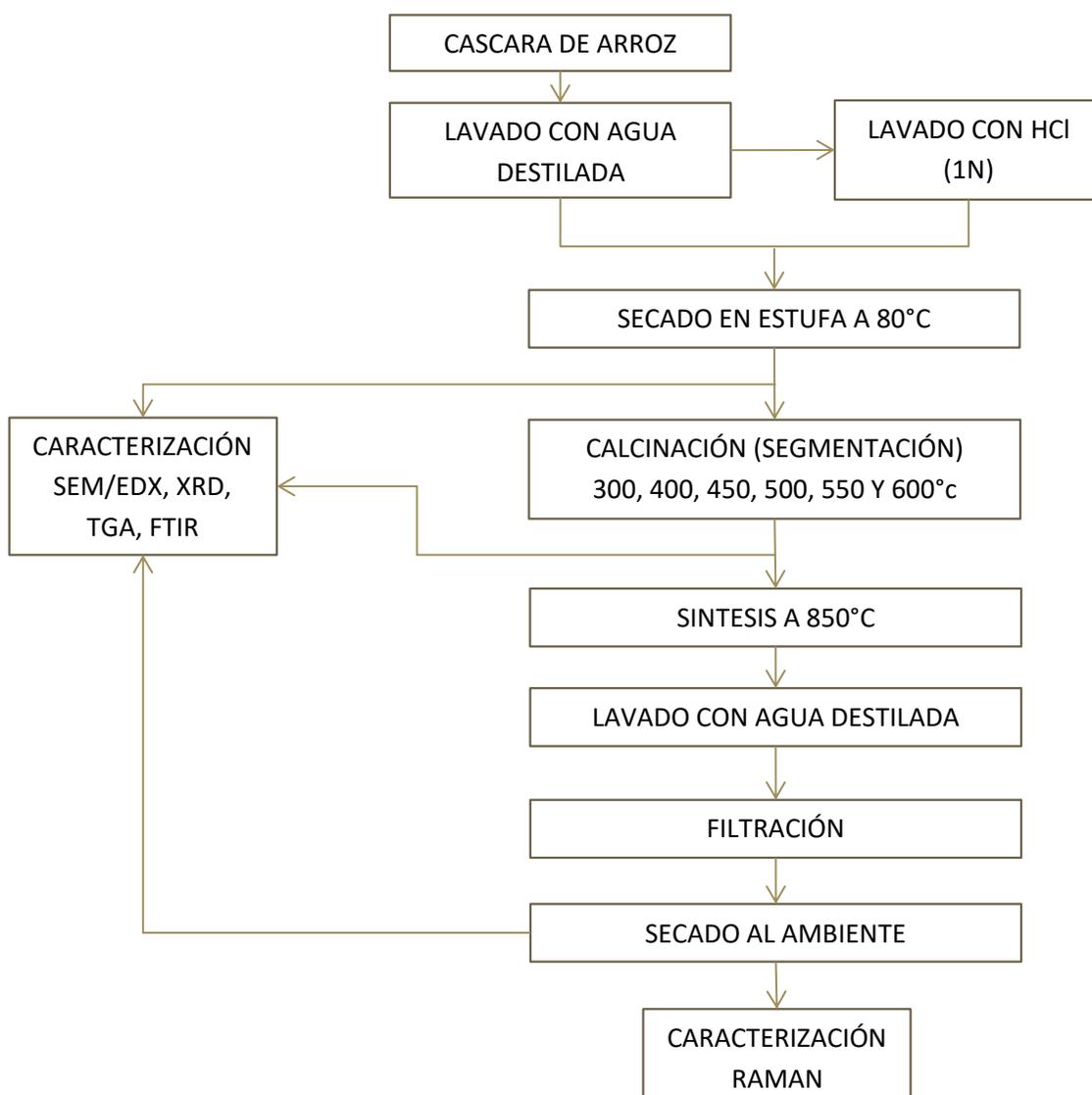


Figura 28. Diagrama del proceso

### **3.1.1. Lavado de Cascarilla**

El tratamiento y proceso se presenta a continuación, así como todas las implicaciones y aspectos claves a tener en cuenta.

#### **3.1.1 Lavado con Agua Destilada**

Se dividieron **840 g** de cascarilla en dos porciones de 420 g cada una. Se colocó cada porción en dos recipientes rectangulares de aluminio de 60X35X12 cm<sup>3</sup>. Se agregó agua destilada en cada una hasta el ras para proceder a moverla manualmente durante 10 minutos, simultáneamente cada muestra.

Con la ayuda de un cedazo se cernió cada porción para retirar el exceso de agua destilada. Este lavado simple se repitió por tres veces consecutivas. En cada ocasión se volvió a completar con agua destilada para lavar la muestra.

#### **3.1.2 Secado**

Se introdujo cada muestra en una estufa Memmert a 80°C durante 72 horas. Al cabo de 24 y de 48 horas se extrajo cada porción para remover manualmente a fin de evitar que quede humedad en la base de la muestra.

Luego del proceso de secado se almacenó cada porción en bolsas plásticas y se las rotuló aleatoriamente como muestra A (con pre tratamiento) y muestra B (control - sin pre tratamiento) (figura 58).

## **3.2 Pre Tratamiento**

### **3.2.1 Lixiviación en solución HCL 1N.**

Para realizar la lixiviación se sumergió la muestra A en 5 litros de solución de HCl 1N durante 2 horas. Luego de este tiempo, se retiró el sobrenadante de solución y se lavó la muestra con agua destilada

frotando la cascarilla durante 10 minutos. Este procedimiento de lavado se repitió 3 veces, consecutivamente a fin de retirar el exceso de ácido.

### **3.2.2 Secado.**

Las muestras lixiviadas y lavadas se dividieron en dos porciones iguales y se colocaron en dos recipientes de aluminio para posteriormente introducir las en la estufa a 80°C durante 48 horas. Después del secado, se almacenó el total de la muestra en una bolsa plástica.

## **3.3 Tratamiento térmico (Calcinación)**

### **3.3.1 Disposición de muestras.**

Se tomaron las muestras A y B, para dividir las en 6 porciones iguales, cada una de 60 gr. Así, se tuvieron 12 sub muestras en total; 6 con pre tratamiento (CCT) y 6 sin pre tratamiento (CST).

A continuación, las sub muestras fueron colocadas en crisoles de carburo de silicio fundido y dispuesto en pares, una del grupo A con una del grupo B (figura 76), para ser luego introducidas en la mufla a 6 temperaturas distintas: 300 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C y 600 °C.

### **3.3.2 Calcinación en Mufla.**

Las muestras fueron colocadas dentro de una mufla con rampa de calentamiento de 12°C/min, a fin de alcanzar las temperaturas ya descritas, por aproximadamente dos horas en cada caso. Luego, se extrajeron las muestras para enfriarse a temperatura ambiente.

Las cenizas resultantes de la calcinación fueron colocadas en envases de vidrio y luego almacenadas en una estufa a 60°C, a fin de impedir la absorción de humedad del ambiente.



**Figura 29 Calcinación. a) Muestras a 500 °C antes de calcinación y b) después de la calcinación.**

### **3.4 Síntesis (Activación Química)**

Para la síntesis se tomó 1 g de cada par de CCA, una con tratamiento y una sin tratamiento, calcinadas a las seis temperaturas propuestas. A cada muestra de 1 g se le agregó 4 g de KOH. Dichas sustancias fueron trituradas por lapso de 5 minutos a fin de homogenizar la mezcla. Este procedimiento se repitió en 5 ocasiones para cada temperatura de calcinación, teniendo al final 60 mezclas por sintetizar.

Las mezclas de CCA y KOH se compactaron en un crisol de alúmina. Este crisol se cubrió con lana de cerámica y se fijó a la vez en un crisol de ladrillo refractario más grande. La parte superior del crisol de ladrillo se cubrió con suficiente cantidad de carbón activado para proporcionar una barrera contra la oxidación a causa del aire a altas temperaturas.

Todas las muestras mezcladas se recocieron a 850 °C durante 2 horas en un horno de mufla.



**Figura 30. Crisoles de alúmina envueltos en lana cerámica dentro de crisoles de ladrillo refractario antes de la síntesis.**

### **3.5 Lavado y Filtración.**

Luego de la síntesis, se procedió a lavar las muestras varias veces con agua destilada a fin de eliminar el exceso de KOH, hasta obtener un pH alcalino (entre 7 y 14), lo cual se corroboró con tirillas medidoras de pH.

Seguido, todas las muestras se filtraron con la ayuda de un embudo de Buchner, papel filtro y una bomba de vacío, para posteriormente secar las muestras a temperatura ambiente y depositarlas dentro de un desecador.



**Figura 31. Equipo de filtración al vacío totalmente ensamblado.**

### **3.6 Caracterización**

La caracterización del material se realizó mediante varias técnicas de análisis que se describen a continuación.

#### **3.6.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

A fin de identificar la morfología de la cascarilla sintetizada, calcinada y posibles diferencias estructurales entre CCT y CST, cada muestra fue observada y analizada por microscopía electrónica de barrido (SEM).

Dicho análisis se llevó a cabo en el laboratorio LEMAT (FIMCP – ESPOL), en el equipo SEM marca FEI, modelo INSPECT S.

Para las muestras A, B y del grupo A1 y B1 (como se indica en el Anexo) se requirió el uso del equipo mostrado en la figura 31 para realizar un recubrimiento y mejorar la visibilidad en el equipo SEM.



**Figura 32. Equipo sellador de oro/paladio con muestras a bajas temperaturas.**

### **3.6.2 Espectroscopia por energía dispersiva de rayos X.**

Como complemento, la caracterización por SEM se acompaña del análisis químico mediante espectroscopia por energía dispersiva de rayos X o EDX (por sus siglas en inglés) en el espectrómetro EDX marca EDAX, acoplado al SEM para la determinación de las principales concentraciones elementales cuantitativas por área o punto. Se emplea la misma muestra situada en el equipo SEM para realizar la lectura en el computador,

El programa que se utiliza para SEM es el xT Microscope Server y xT Microscope Control y para EDX usa el software EDAX Génesis.

### 3.6.3 Difracción de rayos X.

El análisis de difracción de XRD se realizó a todas las muestras sintetizadas, calcinadas e iniciales (Grupo A y B) en un difractómetro de rayos X Panalytical X'Pert (40 kV, 30 mA). Se tomaron exploraciones con un tamaño de paso de  $2\theta$  de 0,017 y un tiempo de conteo por paso de 0,1 s usando una fuente de radiación de Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ ).

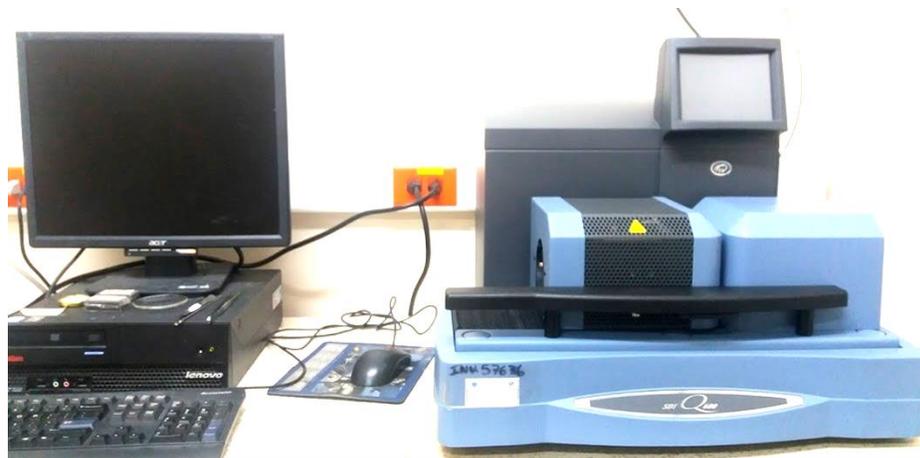
El proceso de análisis comenzó con la preparación de la muestra, colocándola dentro del portamuestra (figura 32b) y luego se la ubica en el receptor del portamuestra en la parte interna del equipo (figura 32a). Finalmente, después de establecer los parámetros de operación se cierra el equipo (figura 32c) y se realiza la lectura para la obtención de los respectivos espectros de rayos X.



**Figura 33. a) Parte interna del difractómetro de rayos X. b) Muestra a 600°C sin tratamiento en preparación para ser insertada en el equipo. c) Parte externa del difractómetro de rayos X.**

### 3.6.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

El analizador térmico por Técnica Diferencial Simultánea modelo Q600 (**Figura 33**) es el equipo utilizado para ésta técnica; los datos obtenidos se procesaron y graficaron en el programa TA Universal Analysis 2000 (versión 4.5A). El dispositivo requiere de nitrógeno altamente puro y crisoles de alúmina como portamuestras.



**Figura 34: Equipo termogravimétrico SDT Q600**

*Fuente: Lemat*

Siguiendo el protocolo de ensayo, se deben tener los crisoles de alúmina totalmente limpios y secos; la limpieza se realiza con alcohol y posteriormente se secan utilizando una llama de mechero de alcohol bunsen.

Se abre la válvula de Nitrógeno en el equipo antes de iniciar su funcionamiento y luego de unos minutos que se estabilice, se procede a tarar las básculas con dos crisoles: uno referencia y el esterilizado; éste paso se realiza unas 3 veces para que la lectura de la muestra a utilizar sea precisa; el crisol esterilizado es sacado de la cámara y con ayuda de una balanza analítica se pesan alrededor de 10 mg de muestra y con ello se lo regresa al dispositivo.

Con el equipo totalmente cerrado, se programa la rampa de calentamiento, la cual fue asignada en 10°C/min hasta 1000°C. El sistema tarda aproximadamente 1 hora y 30 minutos hasta llegar a la temperatura de 1000°C y es cuando se detiene y comienza a enfriarse. Al llegar a los 40°C el flujo de Nitrógeno debe cerrarse y aproximadamente entre los 27°C y 25°C se habilita la cámara para retirar los crisoles.

### 3.6.5 Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier

El laboratorio de Reología en FIMCP utiliza el Espectrofotómetro marca Perkin Elmer modelo Spectrum 100 (**Figura 34**) junto con unos utensilios complementarios para la elaboración de las pastillas requeridas para éste análisis.



**Figura 35: Espectrofotómetro Perkin Elmer**

*Fuente: Lemat*

Para las pastillas, se pesan 198 mg de bromuro de potasio (KBr) y 2 mg de muestra; éstos 200 mg se mezclan y trituran con un mortero y pistilo de ágata hasta obtener una masa homogénea. Con ayuda de los utensilios complementarios, se coloca la muestra en un cilindro metálico con la asistencia de dos discos, cuyas caras lisas tendrán contacto con la masa y finalmente se cierra con otro cilindro haciendo coincidir los dos orificios centrales de cada uno. Luego, todo esto se posiciona en una prensa (**Figura 35**) para comprimir la muestra a 100 kPa durante 5 minutos.



**Figura 36: Equipo para prensar las pastillas**

*Fuente: Lemat*

Finalmente, se remueve la pastilla de la prensa para inspeccionar que presenta un color homogéneo y esté completa.

Para el funcionamiento del Espectrofotómetro, es indispensable hacer un Background del aire contenido en la cámara y, a continuación de ello, se abre cuidadosamente la tapa del equipo para ubicar el comprimido de forma transversal y se la cierra. Después, se inicia la lectura de la muestra con la ayuda de un programa (Spectrum Quant), el cual permite rectificar la curva obtenida y hacerle los ajustes permitidos para una mejor lectura de los datos. Terminada la lectura, se abre la tapa para retirar el comprimido y cambiarlo por la siguiente muestra.

### **3.6.6 Adsorción atómica por llama.**

#### **3.6.6.1 Digestión de Muestras en Microondas Digestor**

Se toma 0,1 g de la CA (Con y Sin tratamiento) cada una en vasos de teflón y se las traslada a una sorbona donde se prosigue con una mezcla de 8 mL de  $\text{HNO}_3$  y 2 mL peróxido de hidrógeno. Luego se sellan los vasos a presión y se los coloca en el soporte giratorio del microondas (Start Microwave Digestion System, **Figura 36**); seguido de

esto, se manda a correr el programa diseñado para el análisis y se procede a esperar 45 minutos. Finalizado el tiempo, se deja enfriar la muestra a temperatura ambiente (o inferiores a 50°C) para poder extraer los vasos y trasvasar la solución a un matraz aforado de 50 mL (con un embudo y papel filtro) y enrasar con agua destilada tipo I; esto garantiza que no se transfieran impurezas en el tubo capilar del espectrofotómetro.



**Figura 37: Start Microwave Digestion System**

*Fuente: Laboratorio de Espectrometría de Espol*

### **3.6.6.2 Preparación de Estándares**

El Equipo trabaja con estándares para realizar una curva de calibración según sea el metal que se vaya a analizar; en éste caso se utilizó el volumen de Potasio (K) a concentración de 1000 ppm y se lo coloca en un matraz de 50 mL para enrasarlo con una solución de HNO<sub>3</sub> al 2%.

Los estándares usados fueron de 0,2, 0,5, 1,0, 1,5 y 2,0 ppm siguiendo el Método AOAC 985.35 para adsorción atómica por flama. (Instituto de Salud Publica, Ministerio de Salud, 2011)

### 3.6.6.3 Equipo de Absorción Atómica

El modelo a utilizar es el Thermo Scientific ICE 3000 SERIES AA Spectrometer (**Figura 37**), equipo que utiliza el software SOOLAR para la interpretación de los estándares y la curva de calibración.

Para el funcionamiento del Espectrofotómetro se procede a verificar la presión del gas y que, tanto el capilar como el quemador, se encuentren limpios.

A continuación se ajusta la configuración óptica para la lámpara de K y se optimiza el flujo de gas y la altura del mechero; seguido a ello, se sumerge el capilar en agua destilada para tener la lectura del BLANCO antes de proseguir con los estándares y las muestras.

Se finaliza cuando el equipo presente la curva de calibración y las concentraciones obtenidas de la lectura de la muestra.



**Figura 38: Thermo Scientific ICE 3000 SERIES AA Spectrometer**

*Fuente: Laboratorio de Espectrometría en Espol*

### **3.6.7 Espectroscopia Raman.**

Esta caracterización fue realizada en Argentina. La muestra se ingresa en el equipo. Éste dispone de un láser de onda continua que transmite la luz por la fibra hasta el cabezal óptico, donde un filtro interferencial descarta las posibles frecuencias interferentes y focaliza sobre la muestra. Dado que la frecuencia Rayleigh no aporta información del material en análisis, el filtro notch, situado en el cabezal, la descarta. La radiación dispersada por este último es captada por el cabezal y, a través de la fibra, llega al monocromador donde se distribuyen espacialmente todas las frecuencias. Los datos llegan a un PC, se registra el espectro final para ser comparado con espectros de referencia, gracias a un software específico

# CAPÍTULO 4

## RESULTADOS

### 4.1 Resultados generales

A continuación se describen los resultados generales obtenidos en la presente investigación.

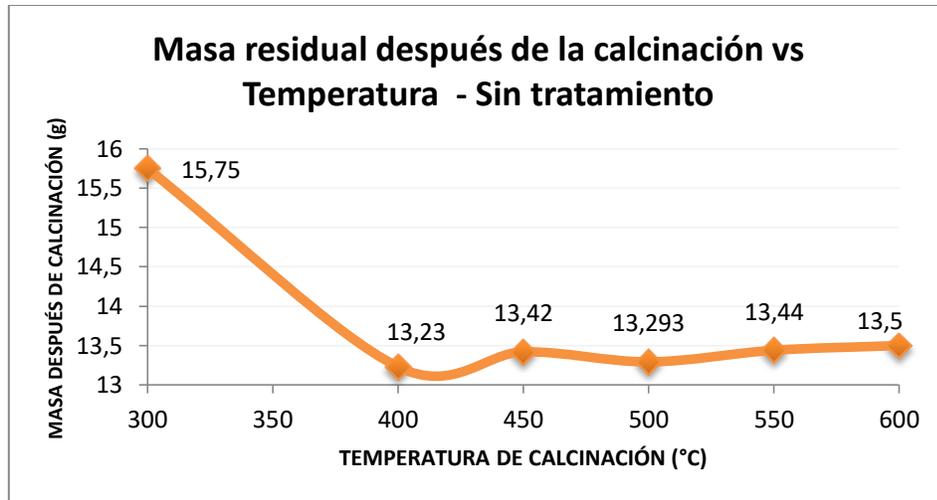
#### Rendimiento del proceso de síntesis

En la Tabla 10 se detalla el peso en gramos de los residuos obtenidos después de la calcinación. Con ellos se procedió a determinar el rendimiento porcentual en masa de cada temperatura de calcinación.

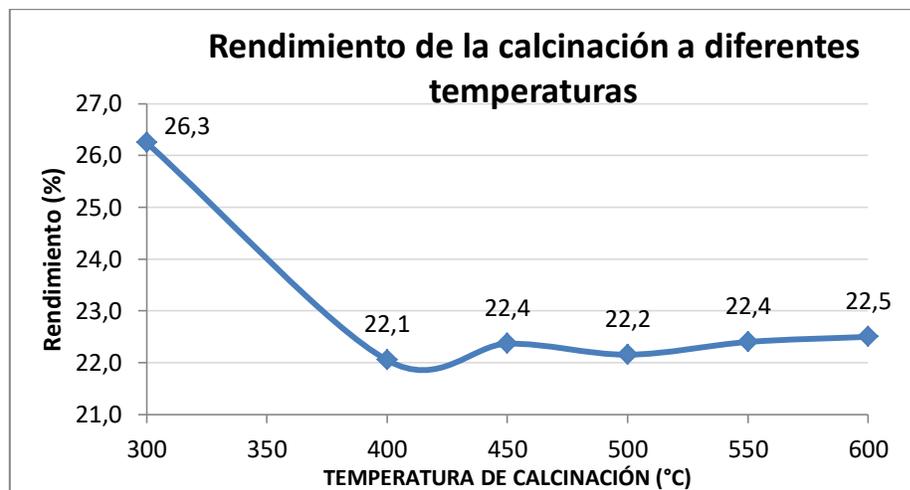
**Tabla 10. Resultados obtenidos de la calcinación sin tratamiento.**

| SIN TRATAMIENTO               |       |       |       |        |       |      |
|-------------------------------|-------|-------|-------|--------|-------|------|
| Temperatura (°C)              | 300   | 400   | 450   | 500    | 550   | 600  |
| Muestra (g)                   | 60    | 60    | 60    | 60     | 60    | 60   |
| Masa Residual Calcinación (g) | 15,75 | 13,23 | 13,42 | 13,293 | 13,44 | 13,5 |
| Rendimiento (%)               | 26,3  | 22,1  | 22,4  | 22,2   | 22,4  | 22,5 |

Los datos calculados se presentan gráficamente en las figuras 38 y 39. Los gráficos muestran la tendencia del contenido residual alrededor del 22% en peso, desde los 400°C hasta los 600°C, en donde una cantidad significativa de compuestos orgánicos ha sido combustionada. No existe una gran variación del peso de la CCA en ese intervalo, pero si se observa el cambio de coloración a tonos grisáceos. A los 300°C todavía se observa que la ceniza es totalmente negra. En esta última no se observan cenizas blancas, debido a la combustión incompleta de las CA.



**Figura 39. Masa residual sin tratamiento después de la calcinación vs la temperatura de calcinación.**



**Figura 40. Rendimiento después de la calcinación sin tratamiento vs la temperatura de calcinación**

Dadas las distintas temperaturas de tratamiento durante el proceso de combustión, se observaron distintas tonalidades en la ceniza de cáscara de arroz desde negras puras, grisáceas con manchas negras, grisáceas completas y grisáceas semi rosadas.



**Figura 41. Cenizas obtenidas con diferentes tonalidades. a) CCA a 300°C ST. b) CCA a 500°C. c) CCA a 550°C ST. d) CCA a 600°C ST.**

Se realizó un total de 84 síntesis, de las cuales se obtuvieron 15 síntesis exitosas, es decir con un producto semejante al grafeno en sus características, tales como su color negro y caracterizaciones descritas más adelante en este apartado. Este número de pruebas exitosas equivale a una probabilidad de 0,18 de pruebas exitosas y una probabilidad de 0,82 de pruebas fallidas.



**Figura 42. Síntesis exitosas correspondientes a las distintas temperaturas.**

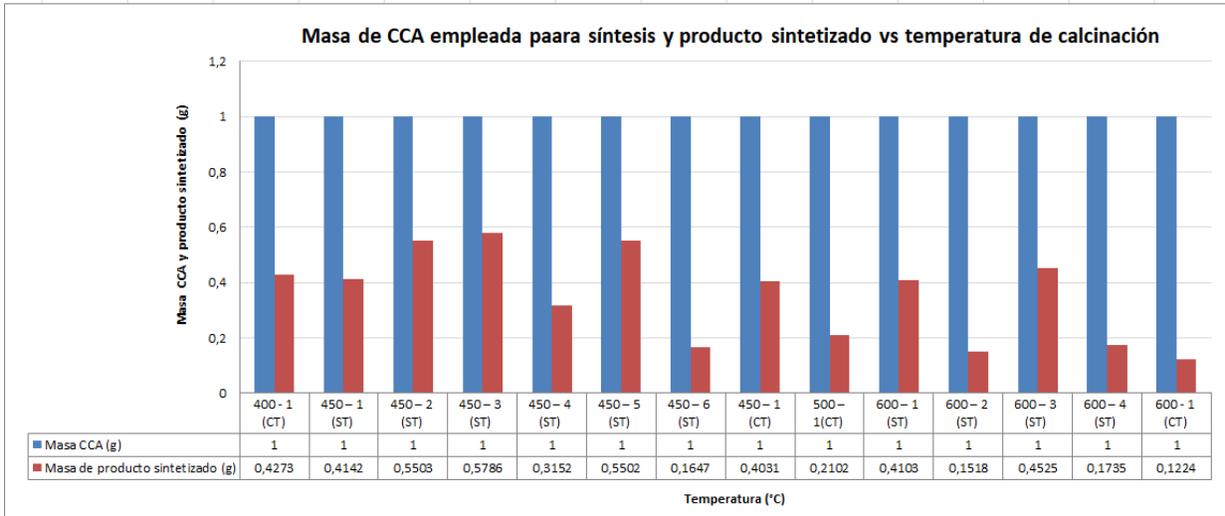
Se obtuvo un rendimiento entre el 15 - 58% en peso de la síntesis a partir de la CCA sin tratamiento y un rendimiento entre 12 – 43% en peso de la síntesis a partir de la CCA con tratamiento.

No se obtuvo producto sintetizado en cantidades significativas provenientes de las cenizas sin tratamiento a 400, 500 y 550 °C y de las cenizas con tratamiento a 550 °C.

**Tabla 11 Tabla de verificación de síntesis exitosas**

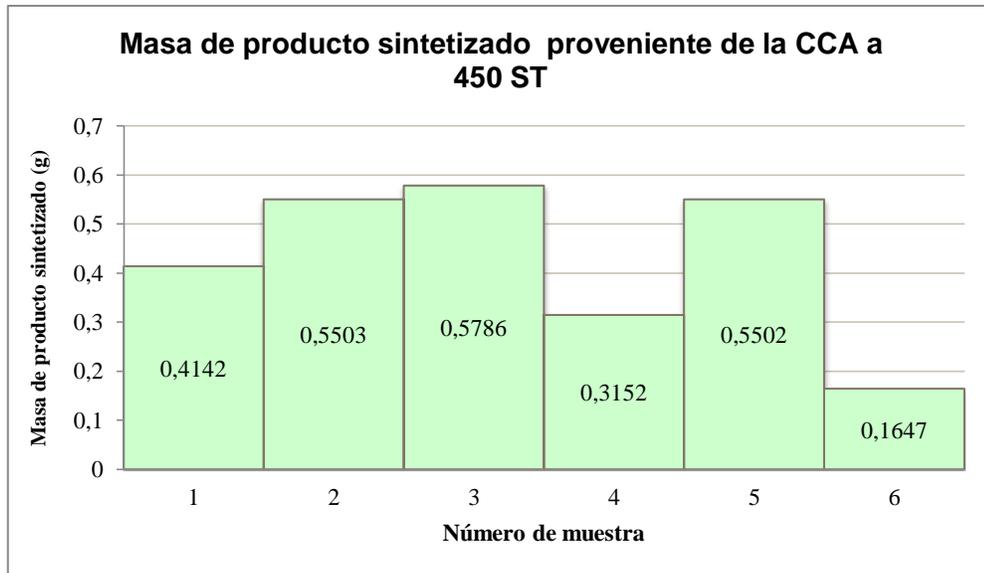
| Hoja de verificación de síntesis exitosas |                              |                  |   |   |   |   |   |   |
|---|------------------------------|------------------|---|---|---|---|---|---|
| Temperaturas de calcinación (°C)          | Tipo de lavado               | Número de ensayo |   |   |   |   |   |   |
|   |                              | 1                | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 300                                       | Agua Destilada               |                  |   |   |   |   |   |   |
|   | Agua Destilada + Lixiviación |                  |   |   |   |   |   |   |
| 400                                       | Agua Destilada               |                  |   |   |   |   |   |   |
|   | Agua Destilada + Lixiviación |                  |   |   | × |   |   |   |
| 450                                       | Agua Destilada               | ×                | × | × | × | × |   | × |
|   | Agua Destilada + Lixiviación |                  |   | × |   |   |   |   |
| 500                                       | Agua Destilada               |                  |   |   |   |   |   |   |
|   | Agua Destilada + Lixiviación |                  |   |   |   |   | × |   |
| 550                                       | Agua Destilada               |                  |   |   |   |   |   |   |
|   | Agua Destilada + Lixiviación |                  |   |   |   |   |   |   |
| 600                                       | Agua Destilada               | ×                | × |   | × |   | × | × |
|   | Agua Destilada + Lixiviación |                  |   |   |   |   | × |   |

Mediante el siguiente gráfico se visualiza la relación entre las masas empleadas de la calcinación en la síntesis y su respectivo peso obtenido.



**Figura 43. Masa inicial de CCA con y sin tratamiento y producto sintetizado vs temperatura de calcinación.**

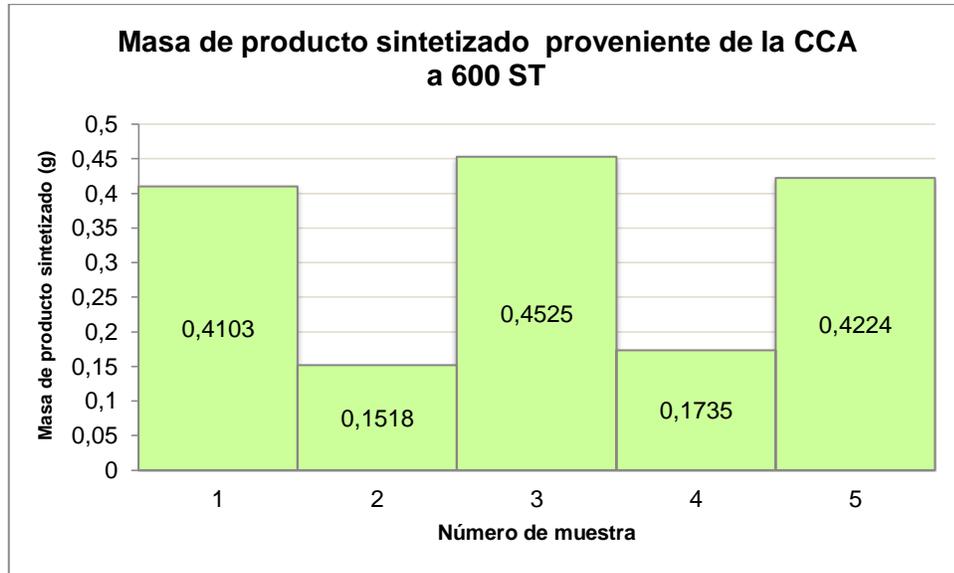
En ellas no se observa un patrón general que relacione la cantidad de material sintetizado por unidad de CCA empleada, en el intervalo trabajado de temperaturas de calcinación. Por esta razón, se procedió a trazar la curva de las temperaturas con mayor número de muestras obtenidas.



**Figura 44 Histograma de la masa de producto sintetizado proveniente de la CCA a 450 ST**

*Fuente: Autor*

En ambos histogramas se observan valores fluctuantes, los cuales no siguen un patrón esperado. Pese a ello, se observa en el primero, que en tres ocasiones se obtuvieron masas similares, alrededor de los 0,5 g. En cambio, en el segundo histograma, se repiten en tres ocasiones masas cercanas a 0,4 g. Esto denota una posible tendencia.



**Figura 45 Histograma de la masa de producto sintetizado proveniente de la CCA a 600 ST**

*Fuente: Autor*

Se tomaron acciones correctivas para solucionar la problemática de la merma del producto dentro de la mufla.

**Tabla 12. Acciones correctivas e intentos variados para solucionar la fuga de producto sintetizado.**

| <b>INTENTOS VARIADOS</b>   |  |
|--|--|
| <p>Se empleó crisoles de mullita sin tapa, disponiendoles uno encima de otro. Para darles estabilidad se les colocó dentro de un crisol de mullita o porcelana más grande.</p> |    |
| <p>Se compró crisoles de mullita con diferentes dimensiones a las de la fotografía anterior (capacidad 5ml) y con sus respectivas tapas.</p>                                   |   |
| <p>A los crisoles alargados se les aplicò un recubrimiento con alambre de cobre para asegurar la tapa sobre el crisol sin que èsta se abra.</p>                                |  |
| <p>Se colocò ladrillo refractario sobre el envoltorio con lana ceràmica aplicado a los crisoles para asegurar un cierre hermético y seguro.</p>                                |  |

Se consiguieron crisoles con tapa para asegurar la retención del material dentro del crisol durante la síntesis, por lo cual se cree que se obtuvieron mejores resultados.

Además, se colocó cubos de ladrillo refractario sobre el recubrimiento con lana cerámica para asegurar la fijación de las tapas sobre los crisoles durante el proceso de síntesis. También se intentó con un alambre de cobre realizar una envoltura que evitase el movimiento de la tapa dentro de la mufla.

Posterior se creyó que el contenido de agua era la principal causa por la cual se abrían las tapas, y para solucionarlo se controló las temperaturas de bulbo seco y húmedo, además del contenido de humedad del laboratorio mediante aire acondicionado, una sorbona y un deshumidificador para que el KOH este lo menor posible rodeado de la humedad del aire durante el tiempo de molienda, pero no se observaron resultados fuertemente positivos, ya que de ese grupo de 5 muestras solo se obtuvo 1 exitosa. Junto a esto, se modificó la rampa de calentamiento con la intervención de una pausa inicial de 30 min a 120°C para facilitar el escape del agua y luego se llevó la muestra a los 850°C.

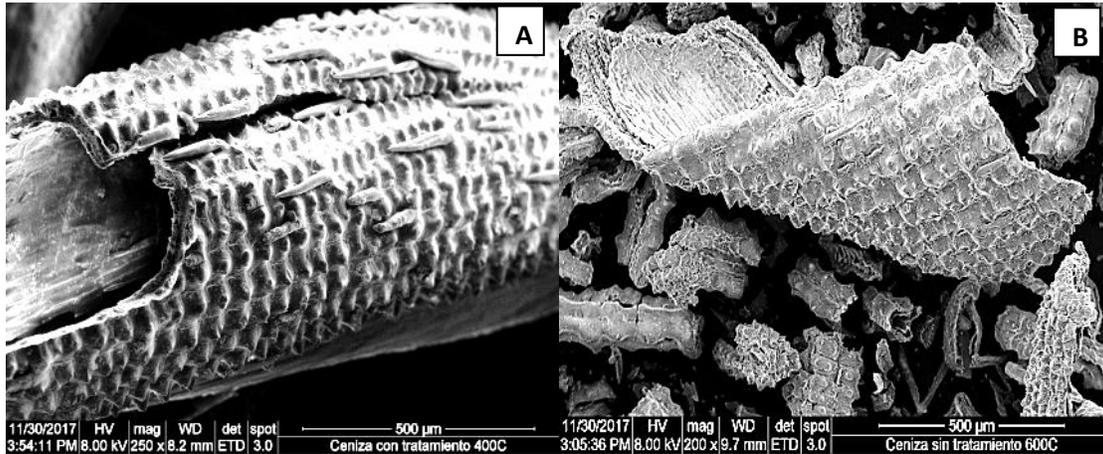
Dado los resultados desfavorables, se intentó metiendo la muestra primero en una estufa por el lapsus de 2 horas y luego repetir los 30 minutos a 120°C para finalmente llevarla a 850°C, pero no dio resultado.

Los resultados parecían ser aleatorios, anómalos y/o confusos, por lo que se consideraron las síntesis exitosas y se observó que la mayor cantidad de síntesis se obtuvieron de los grupos calcinados a 450°C y a 600°C sin tratamiento.

#### **4.2 Análisis por Microscopía Electrónica de barrido**

Del microscopio electrónico de barrido se obtuvieron las microfotografías de cada una de las fases de esta investigación, las cuales se detallan a continuación:

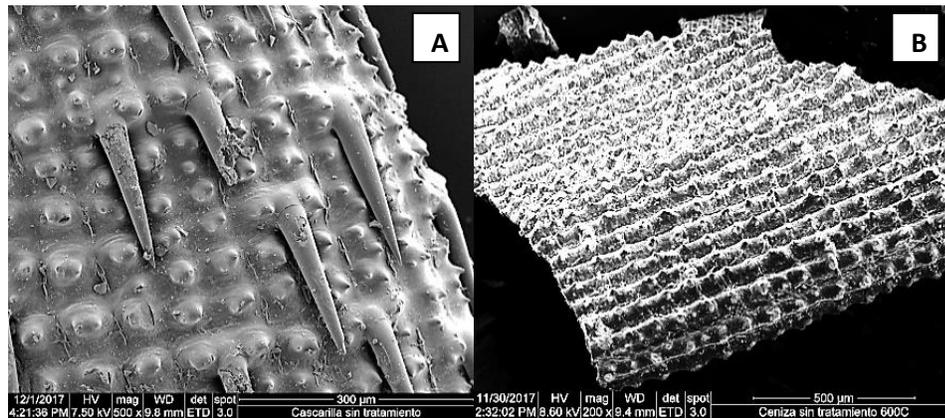
En la figura 45 se observa la forma externa e interna de la CA. En su cara externa o exocarpo se observó macropelos con estructura acicular en ambos grupos A y B con una longitud aproximada de 100 micras. El exocarpo se ve simétrico y con celdas convexas, las cuales se separan por surcos.



**Figura 46. Caracterización SEM, imagen exterior de muestras con tratamiento. A) Cascarilla calcinada a 400°C. B) Cascarilla calcinada a 600°C**

*Fuente: Autor*

No se observa una disminución de pelos producto del tratamiento en los grupos A y B. Se puede apreciar que a medida que aumenta la temperatura en los sub grupos se pierde la forma inicial, producto de la combustión.

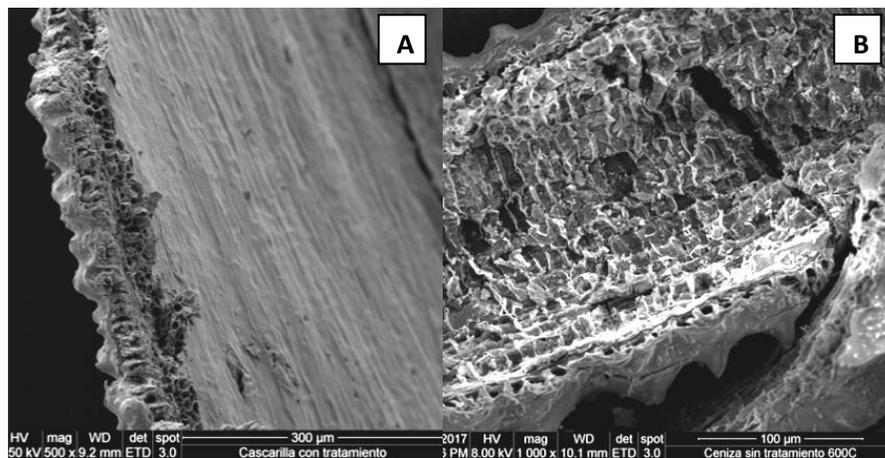


**Figura 47. Caracterización SEM, imagen exterior de muestras sin tratamiento. A) Cascarilla. B) Cascarilla calcinada a 600°C.**

*Fuente: Autor*

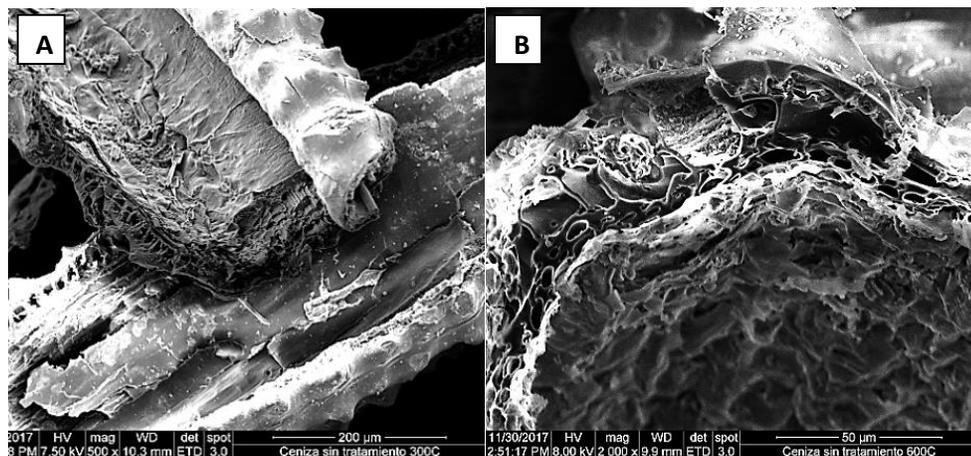
En los grupos iniciales se observa que la parte interna o endocarpo es lisa y con pocos poros, mientras que la parte externa posee además de pelos, surcos (véase figura 45a). En los grupos de calcinación, la capa interna se separa o fracciona de la cascarilla. Esta separación aumenta a medida que aumenta la temperatura.

El grado de ataque del HCl (1 N) al grupo lixiviado es más visible a las temperaturas más altas, en ellas se vislumbran orificios dentro de los orificios. Esto se puede observar en la siguiente figura.



**Figura 48. Caracterización SEM de la parte interna, con tratamiento. A) Cascarilla. B) Calcinada a 600°C.**

*Fuente: Autor*



**Figura 49. Caracterización SEM de la parte interna después de la calcinación sin tratamiento. A) a 300°C. B) a 600°C.**

Fuente: Autor

Las imágenes de SEM del producto sintetizado con éxito mediante el tratamiento de activación de CCA utilizando KOH se muestran en la Figura 48. A partir de este análisis morfológico, se pueden observar láminas, de lo que se cree puede ser grafeno con nano partículas de sílice. La microestructura presenta poros en su cara frontal que a su vez constituyen conductos que atraviesan el material, asemejándose a un panal de abeja. Las imágenes a continuación muestran un producto con pocas capas con textura de papel corrugado.

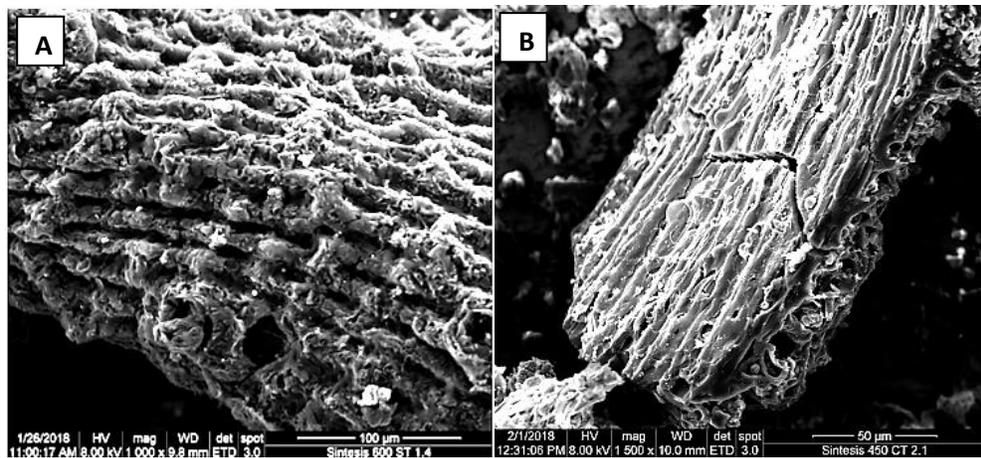
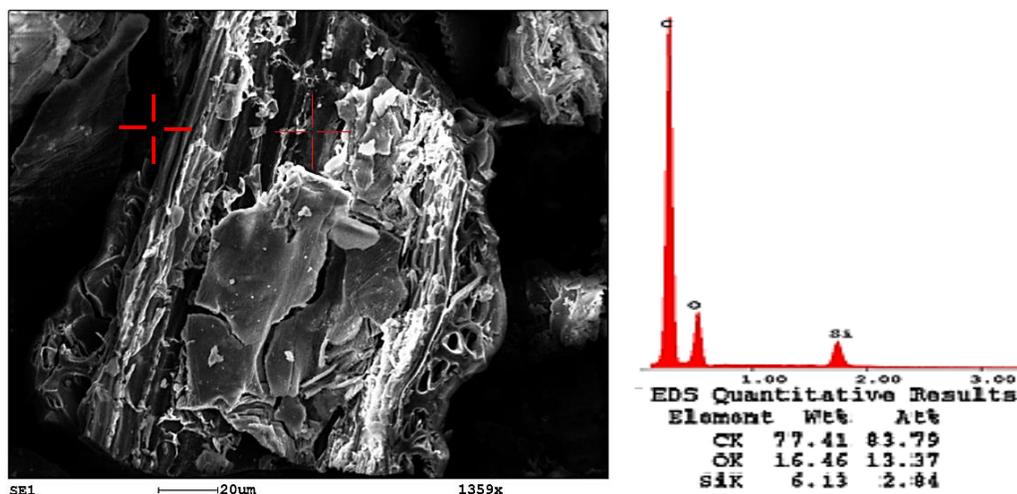


Figura 50. Microfotografía SEM de las síntesis a 850 °C . A) Grupo B6. B) Grupo A3.

Fuente: Autor

#### 4.3 Análisis por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X: EDX

Se presentan a continuación los principales componentes encontrados en la CCA mediante el espectrómetro por energía dispersiva de rayos X.



**Figura 51 Caracterización EDX puntual a la muestra calcinada de 500°C sin tratamiento.**

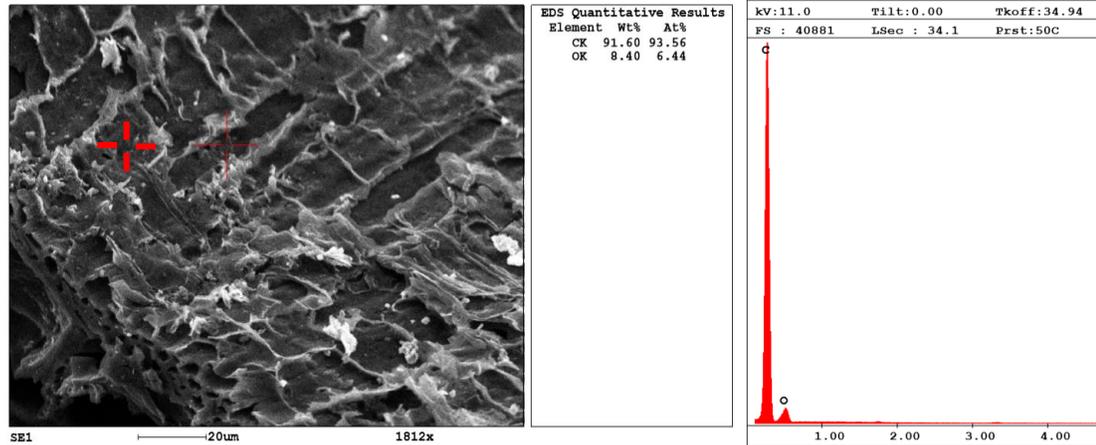
*Fuente: Autor*

A través del EDX se identificó que la sílice presente en la CA está presente principalmente en la epidermis externa, pero se concentra en las protuberancias y los pelos. Las áreas restantes se inclinan entre sílice o son ricas en materia orgánica.

Existe un alto contenido de carbono principalmente en la parte interna de la CCA. En los resultados de EDX de la misma, las impurezas pasaron casi desapercibidas, a excepción del aluminio que fue visible en concentraciones casi insignificantes.

Esta prueba también se realizó a los grupos A2, A3, B3 y B6 sometidos a la síntesis a 850°C, y se extrajo las composiciones puntuales.

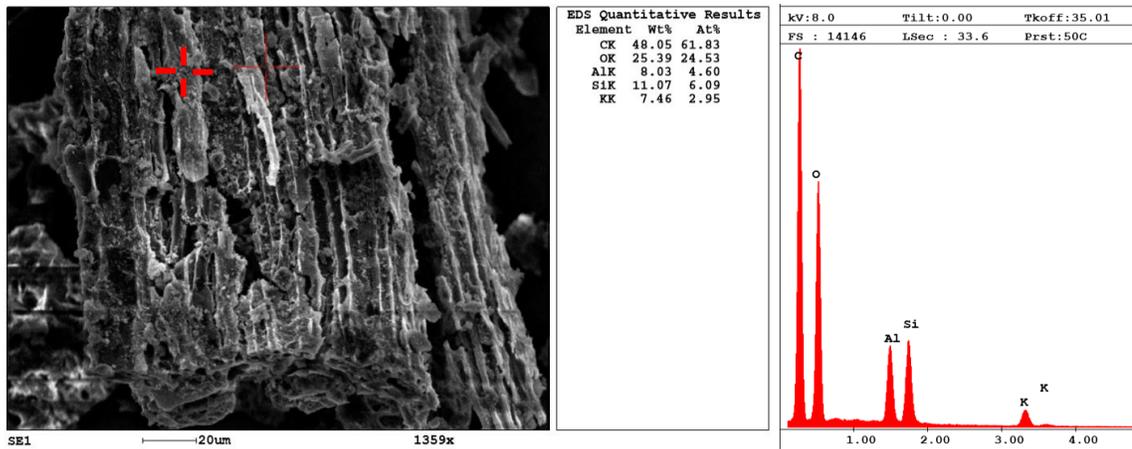
Se registró un alto contenido de carbono, alrededor del 90%, en todas las muestras, principalmente de los grupos sintetizados proveniente de B6, A3 y B3.



**Figura 52. Caracterización EDX puntual a la muestra sintetizada del grupo B6.**

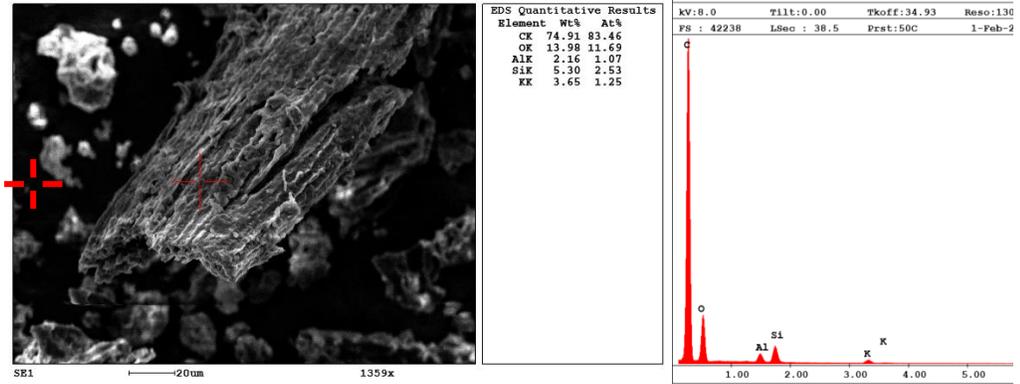
*Fuente: Autor*

No obstante, también se encontró la presencia de otros compuesto, entre ellos: Al, Si, K, Fe y hasta Mg; Estos compuestos fueron más comunes a temperaturas más bajas, tales como 400 °C y 450 °C sin tratamiento con HCl (1N) (véase figura 50 y 51). En las muestras con tratamiento no se observan impurezas como Mg y Fe (véase figura 49).



**Figura 53. Caracterización EDX puntual a la muestra sintetizada del grupo A2.**

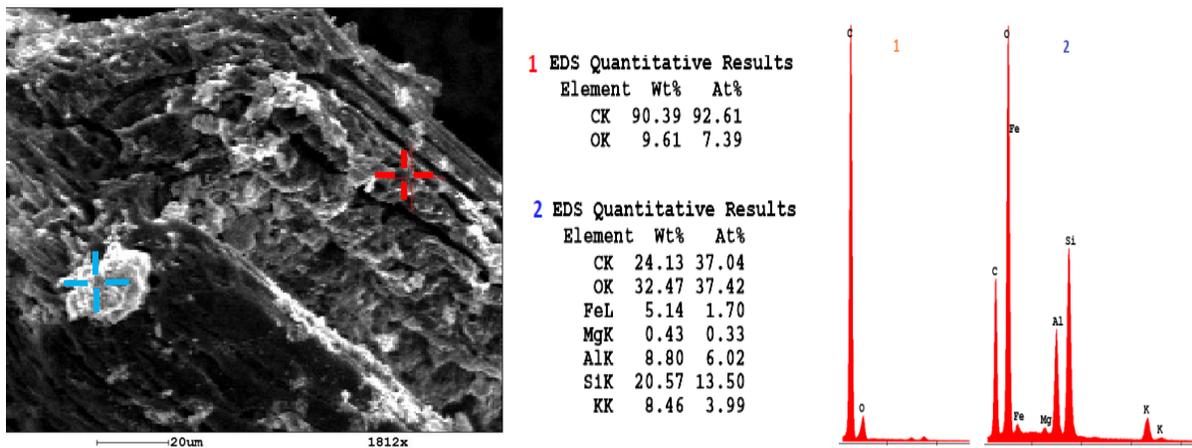
*Fuente: Autor*



**Figura 54. Caracterización EDX puntual a la muestra sintetizada del grupo A3.**

*Fuente: Autor*

A continuación se presenta dos puntos de la misma partícula que revelan los lugares en los cuales se encuentran situados con más frecuencia el carbono y las impurezas. Estas últimas suelen caracterizarse por una coloración blanca y estructuras esféricas y cuboidales.

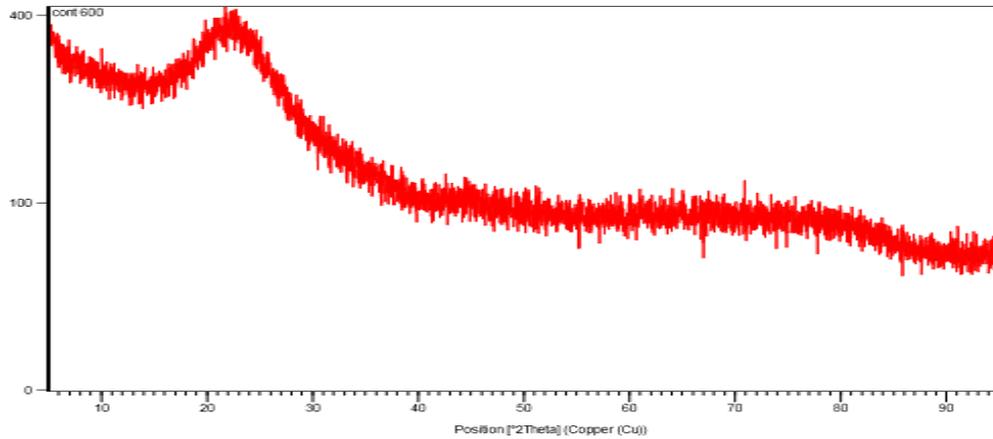


**Figura 55. Caracterización EDX puntual en dos sitios de la misma muestra sintetizada del grupo B3.**

*Fuente: Autor*

#### 4.4 Análisis por difracción de rayos X: X-RD

Mediante este análisis se obtuvieron los difractogramas mostrados en las siguientes figuras.

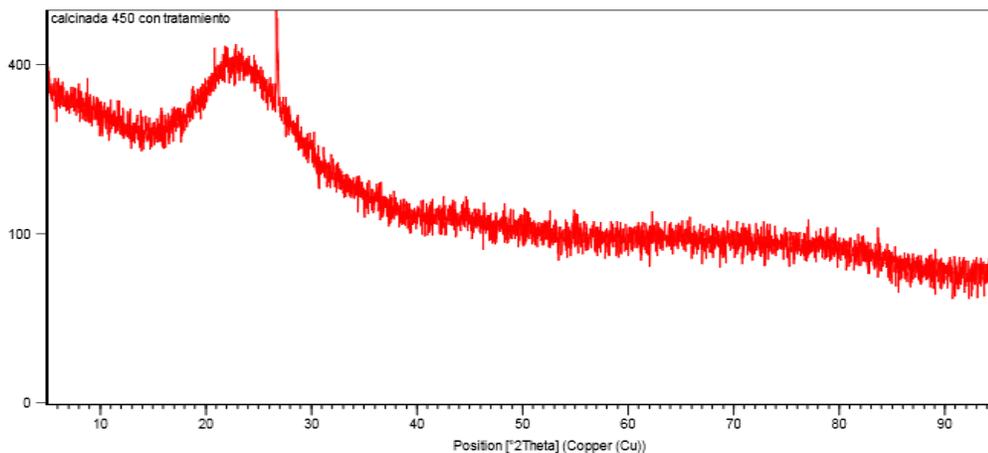


**Figura 56. Caracterización XRD de la muestra calcinada a 600°C con tratamiento**

*Fuente: Autor*

Al igual que en la Figura 56, la sílice en todas las muestras calcinadas está en un estado amorfo, independientemente de la temperatura y el tipo de lavado.

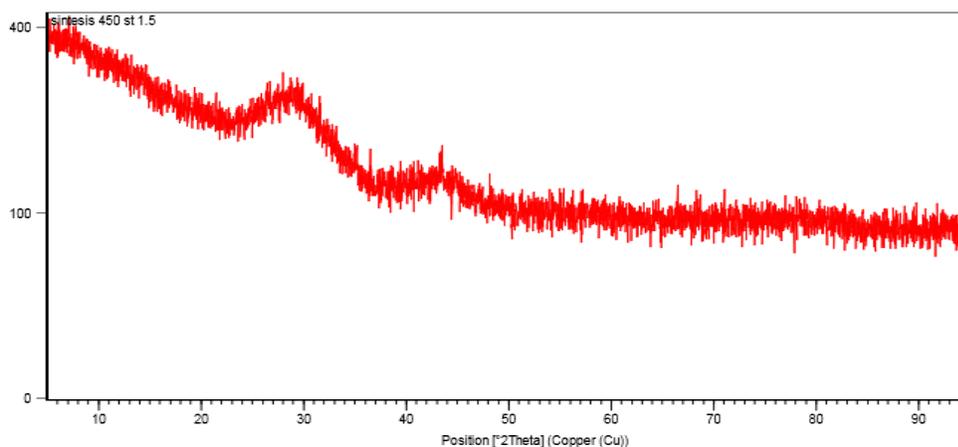
No se observan diferencias en los patrones XRD de la mayoría de muestras calcinadas, a excepción de los subgrupos A3 y B3, como se observa en la siguiente figura. En ella se observa un pico adicional en el ángulo de 27°. No se observa la aparición de la sílice cristalina en forma de cristobalita o tridimita.



**Figura 57. Caracterización XRD de la muestra calcinada a 450°C con tratamiento**

*Fuente: Autor*

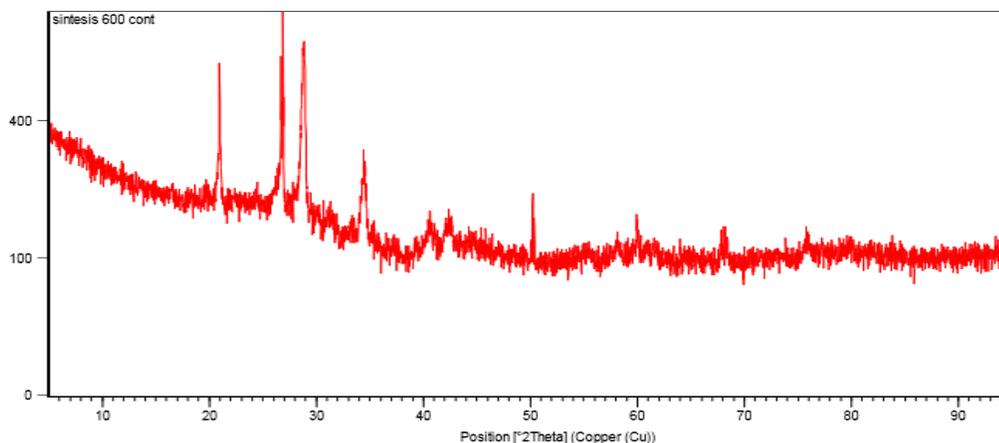
Los siguientes difractogramas pertenecen a las muestras sintetizadas. Se observa un pico alrededor de 27°, el cual ha sido asignado a la sílice y el pico alrededor de 44° a la estructura gráfica del carbono, los picos intensos son débiles.



**Figura 58. Difractograma de síntesis proveniente de la CCA a 450°C sin tratamiento.**

*Fuente: Autor*

En la siguiente figura se observan otros picos adicionales alrededor de 28°, 34°, 38° y 43°. En la tabla 15 se anexaron las demás curvas. Estas varían un poco en la longitud, número y ubicación de los distintos picos adicionales que registró el equipo. Esta variación en los picos indica que las muestras pudieron contaminarse con el entorno. Parte de esos picos se asemejan a los de la mullita y la lana cerámica (silicato de aluminio). La mullita presenta picos alrededor de 19°, 31°, 43° y 50°, y el silicato de aluminio presenta picos en 32° y 34°. Pero estos dos compuestos no incluyen todos los picos obtenidos, por esto se cree que pueden ser compuestos formados por las impurezas, tal como la hematita.



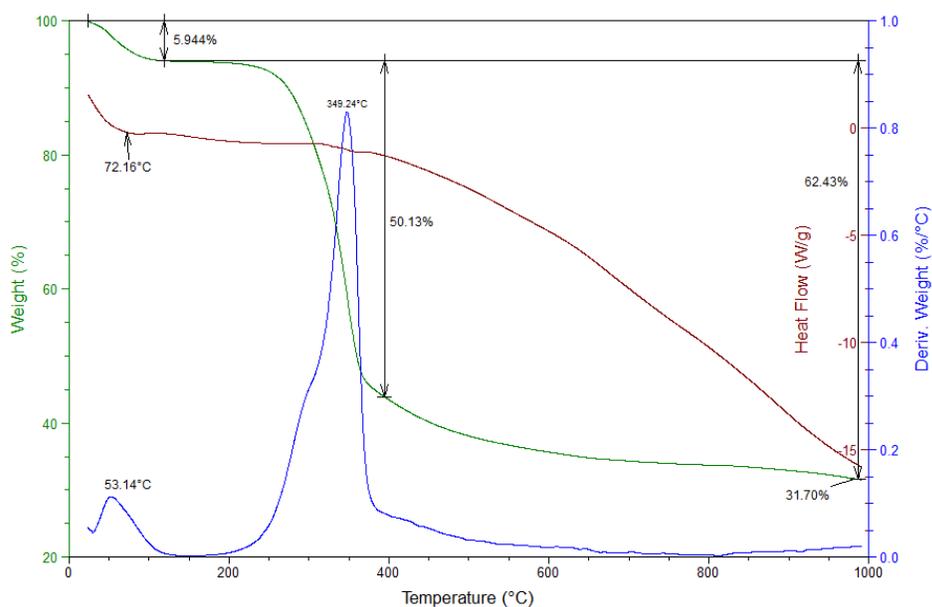
**Figura 59. Difractograma de la síntesis proveniente de la CCA a 600°C con tratamiento**

*Fuente: Autor*

#### 4.5 Análisis termogravimétrico y de calorimetría diferencia: TGA/DSC

El resultado del TGA de la CA es la curva verde presentada en la Figura 47, donde se observa la pérdida de peso del 5,94% en el rango de 50°C a 140°C, que corresponde a la humedad presente, ya que la CA por su porosidad retiene agua en su estructura.

Los componentes volátiles representan el 62,43%, siendo la descomposición térmica la responsable de la pérdida del 50,13%. Con esto se puede determinar el contenido de cenizas residuales que están constituidas en su mayoría por sílice y representan un 31,70%.



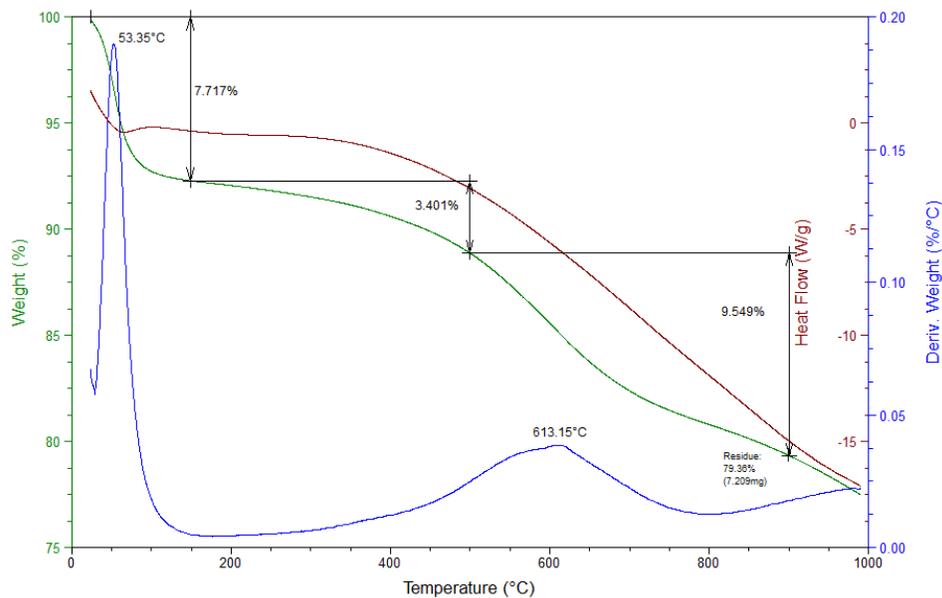
**Figura 60: Curvas TGA de la cascarilla de arroz**

*Fuente: Autor*

Para las CCA a diferentes temperaturas (con y sin tratamiento químico) también se les realizó TGA, obteniendo como resultado las siguientes curvas:

**CCA sin Tratamiento (ST)**

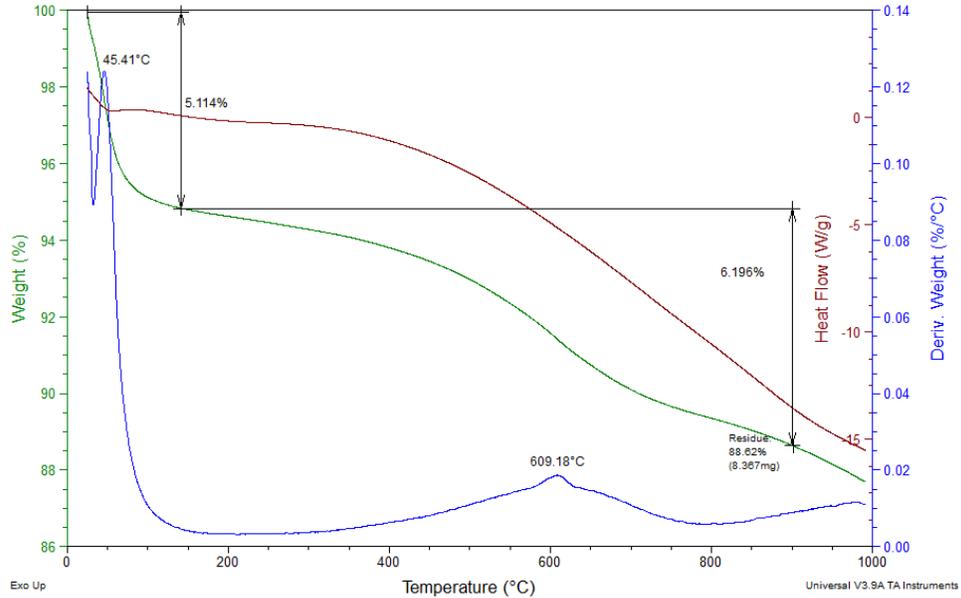
En la **Figura 60** se presentan los resultados para la CCA a 400°C ST; se observa que la humedad sigue presente con un 7,72% y cuya evaporización adquiere rapidez a los 53°C. Así mismo, el contenido de compuestos volátiles tiene un 9,54% hasta los 900°C; éste rango de temperatura fue definido debido a que la Sílice se cristaliza a partir de ese punto.



**Figura 61: Curvas de TGA para CCA a 400°C ST**

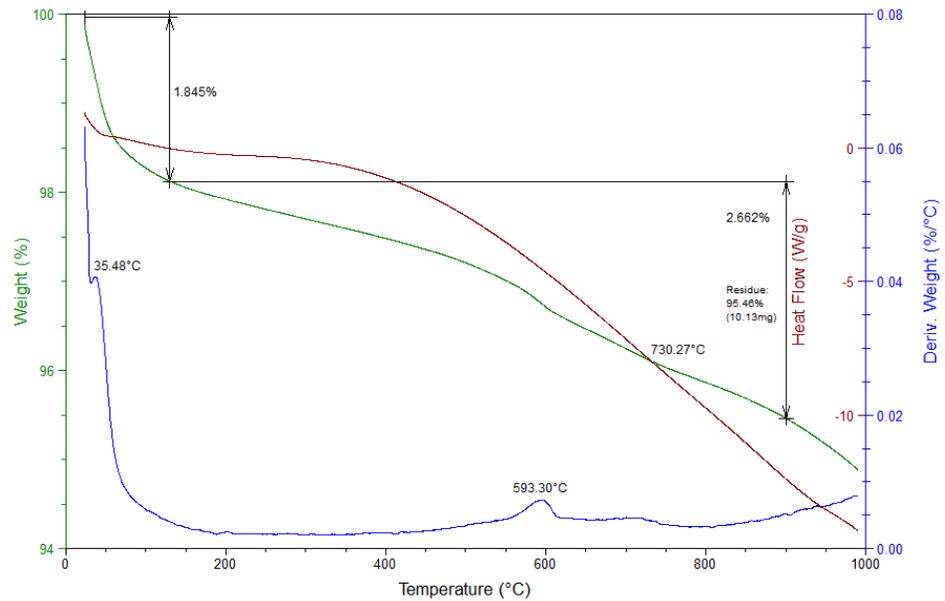
*Fuente: Autor*

Para la CCA a 500°C ST; la humedad se redujo a un 5,11% y la temperatura de evaporización fue a los 45°C. El contenido de compuestos volátiles tuvo una disminución de casi el 3% (6,19% de contenido).



**Figura 62: Curvas de TGA para CCA a 500°C ST**  
*Fuente: Autor*

En la CCA a 600°C ST; la humedad obtuvo un 1,85% y la temperatura de evaporización de 35°C. El contenido de compuestos fue del 2,66% y cabe recalcar que los resultados del residuo fueron de casi un 96% siendo así la temperatura de calcinación con mayor cantidad de ceniza.



**Figura 63: Curvas de TGA para CCA a 600°C ST**

Fuente: Autor

### CCA con Tratamiento (CT)

La CCA a 400°C CT tiene una humedad 3,86% y cuya evaporización se manifiesta a los 43°C. El contenido de compuestos volátiles tiene un 6,15% y el residuo de cenizas un 90%.

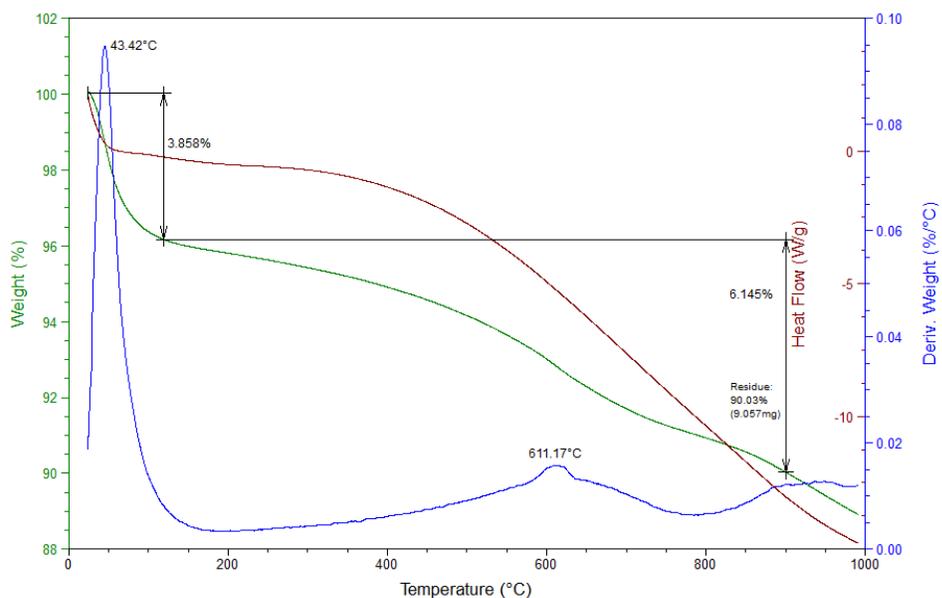
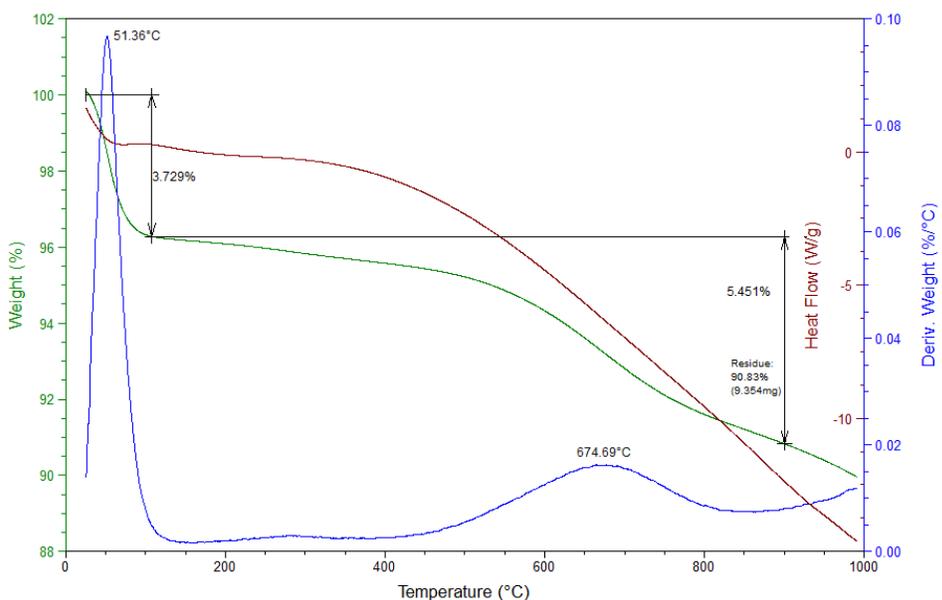


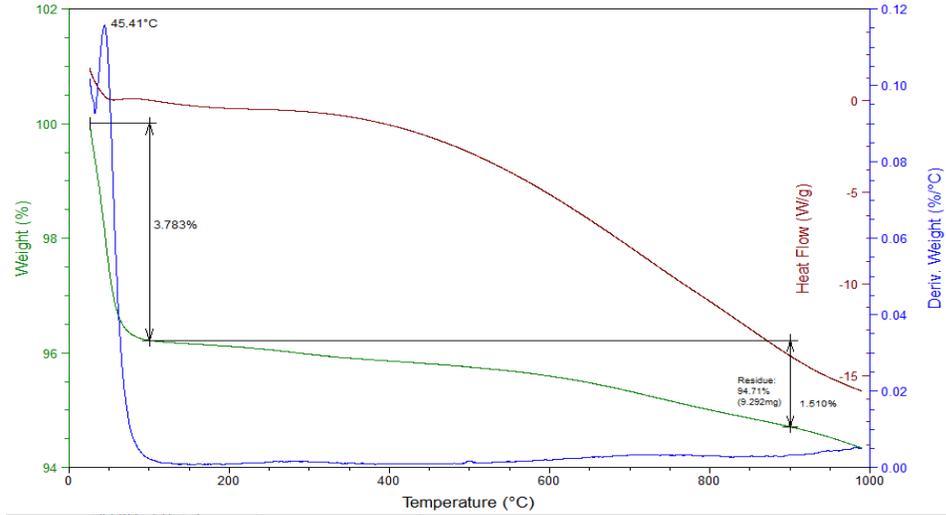
Figura 64: Curvas de TGA para CCA a 400°C CT

Fuente: Autor



**Figura 65: Curvas de TGA para CCA a 500°C CT**

Fuente: Autor

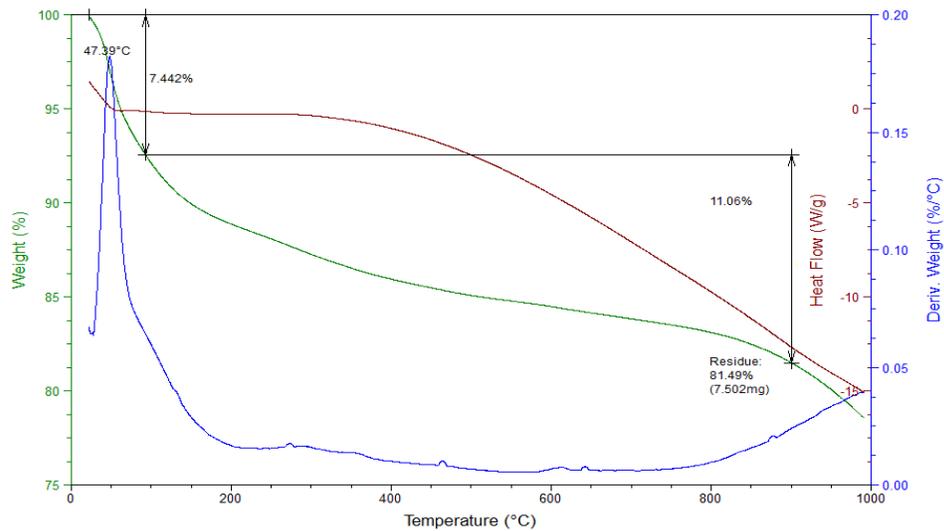


**Figura 66: Curvas de TGA para CCA a 600°C CT**

Fuente: Autor

En los resultados de a CCA a 500°C CT (figura 62) y 600°C CT no presenta una variación significativa en la humedad (3,7% y 3,8% respectivamente) pero para 500°C la evaporización se manifestó en 51°C mientras que en 600°C fue en 45°C. El contenido de compuestos volátiles si presentó una diferencia de aproximadamente un 4% entre las temperaturas y el residuo de cenizas tuvo mayor porcentaje en 600°C con un resultado de 94,71%.

### CCA sintetizada (ST)



**Figura 67: Curvas de TGA de muestra sintetizada proveniente de la CCA a 450°C ST**

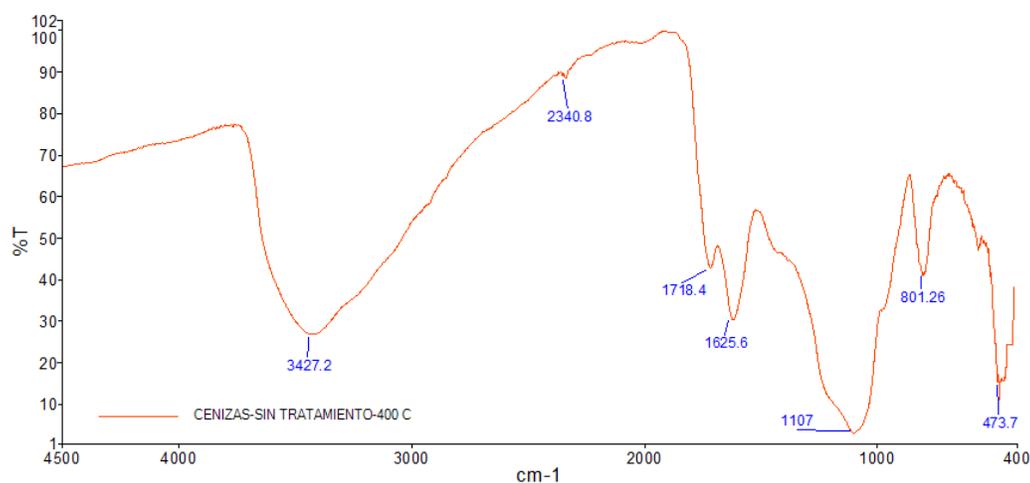
Fuente: Autor

En la CCA sintetizada a 450°C ST se observa un contenido de agua del 7,4%, la cual se evapora con rapidez a los 47°C. Los componentes volátiles hasta 900°C representan el 11% y los residuos un 81,5%

#### 4.6 Análisis por infrarrojo con transformada de Fourier: FTIR

Los resultados para los espectros de FTIR se muestran en la Figura 67.

##### CCA sin Tratamiento (ST)

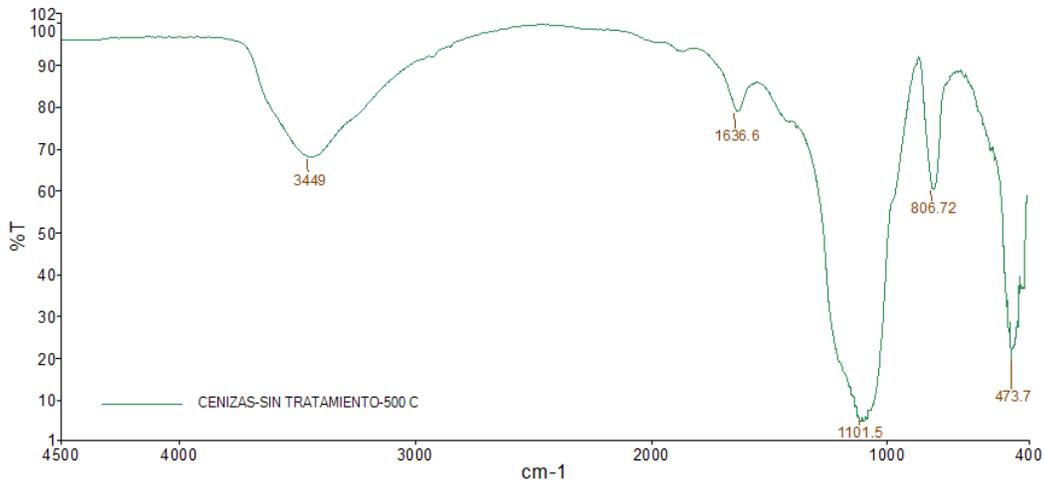


**Figura 68: FTIR de CCA ST a 400°C**

Fuente: Autor

- En 3427,2 cm<sup>-1</sup> tenemos la presencia del Grupo Funcional de banda ancha correspondiente a la vibración de tensión  $\nu$ (-OH) perteneciente a la presencia de agua, posteriormente en 2351,7 cm<sup>-1</sup>  $\nu$ (C=C) (alargamiento)
- 1625,6 cm<sup>-1</sup> tenemos la presencia de Vibraciones Aromáticas  $\nu$ (C=C) activadas por grupos de oxígeno vecinos cuya banda es de Intensidad variable.

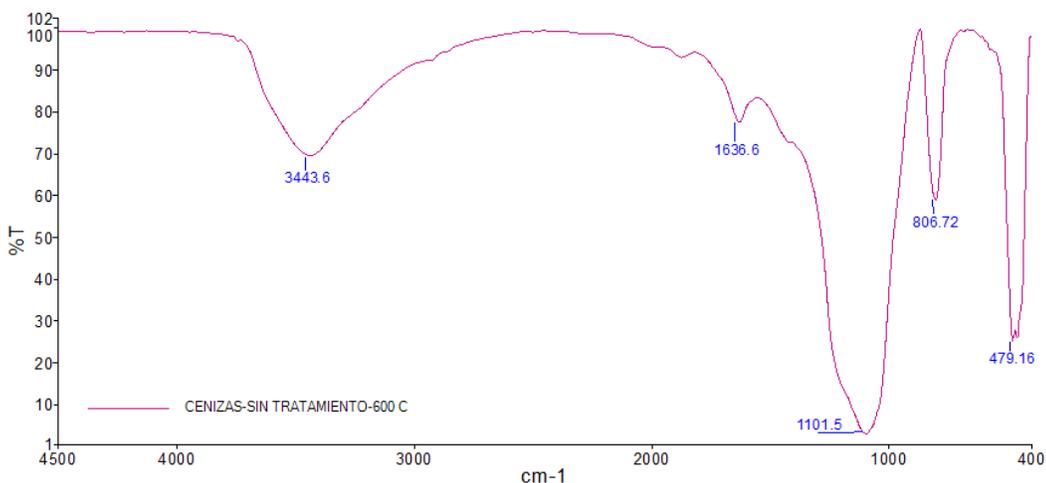
- 1429  $\text{cm}^{-1}$  deformación de  $\nu(\text{C-H})$
- 1107  $\text{cm}^{-1}$  tenemos la presencia del Grupo Funcional Si-O
- 801,26  $\text{cm}^{-1}$  tenemos los enlaces Si-C característicos empiezan a aparecer junto a las vibraciones Si-O.
- 566,51  $\text{cm}^{-1}$  y 457,32  $\text{cm}^{-1}$  enlaces Si-O característicos.



**Figura 69: FTIR de CCA ST a 500°C**

*Fuente: Autor*

- En 3449  $\text{cm}^{-1}$  continúa la presencia de la banda de tensión  $\nu(\text{-OH})$  perteneciente al agua.
- 1636,6  $\text{cm}^{-1}$  empieza a notarse la vibración de tensión  $\nu(\text{C=O})$  en lo cual indica la presencia de la parte orgánica de la CCA (lignina, celulosa y hemicelulosa).
- 1101,1  $\text{cm}^{-1}$  tenemos la extensión del Grupo Funcional Si-O
- 806.72  $\text{cm}^{-1}$  tenemos el estiramiento antisimétrico de Si-C
- 473,7  $\text{cm}^{-1}$  enlaces Si-H característicos.

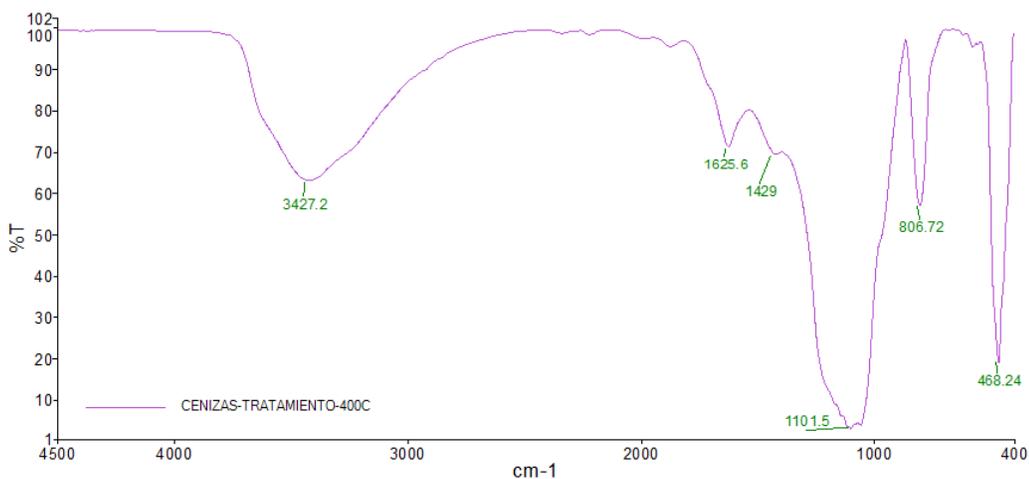


**Figura 70: FTIR de CCA ST a 600°C**

*Fuente: Autor*

El Espectro de la CCA ST a 600°C mantiene la banda de vibración de tensión  $\nu(\text{OH})$  que indica la presencia de agua en  $3443,6 \text{ cm}^{-1}$  y en  $1636 \text{ cm}^{-1}$  la vibración de tensión  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ; esto pertenece a la parte orgánica de la CCA (lignina, celulosa y hemicelulosa). Una banda que corresponde a la vibración del grupo Si-O-Si se distingue en  $1110 \text{ cm}^{-1}$  y por último en  $806 \text{ cm}^{-1}$  y  $479,16 \text{ cm}^{-1}$  se observan dos bandas correspondientes a las vibraciones de tensión de los enlaces Si-C y Si-H.

### CCA con Tratamiento (CT)



**Figura 71: FTIR de CCA CT a 400°C**

Fuente: Autor

- En  $3427\text{ cm}^{-1}$  continúa la presencia de la banda de tensión  $\nu(-\text{OH})$  perteneciente al agua.
- $1625,6\text{ cm}^{-1}$  presencia de Vibraciones Aromáticas  $\nu(\text{C}=\text{C})$  activadas por grupos de oxígeno vecinos cuya banda es de Intensidad variable.
- $1429\text{ cm}^{-1}$  deformación de  $\nu(\text{C}-\text{H})$ .
- $1101,5\text{ cm}^{-1}$  tenemos la extensión del Grupo Funcional Si-O.
- $806,72\text{ cm}^{-1}$  tenemos el estiramiento antisimétrico de Si-C.
- $468,24\text{ cm}^{-1}$  enlaces Si-H característicos.

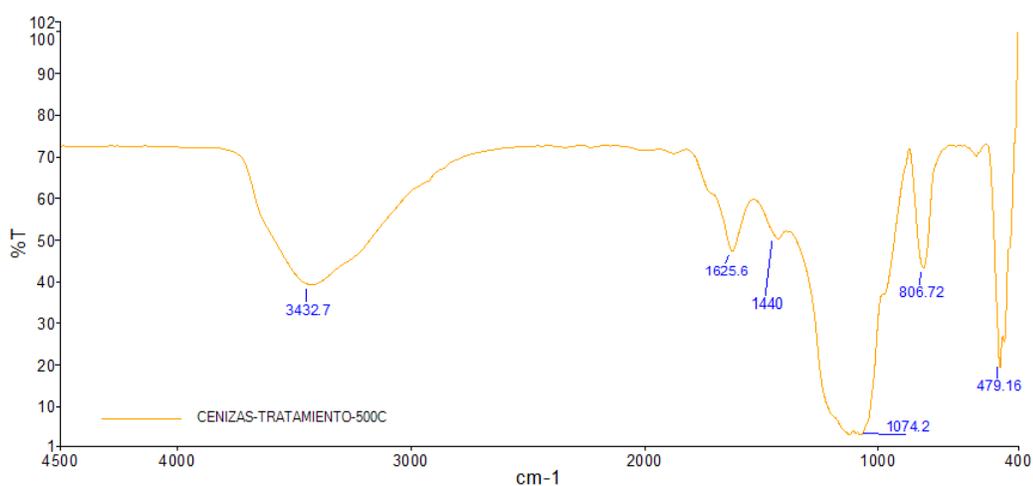
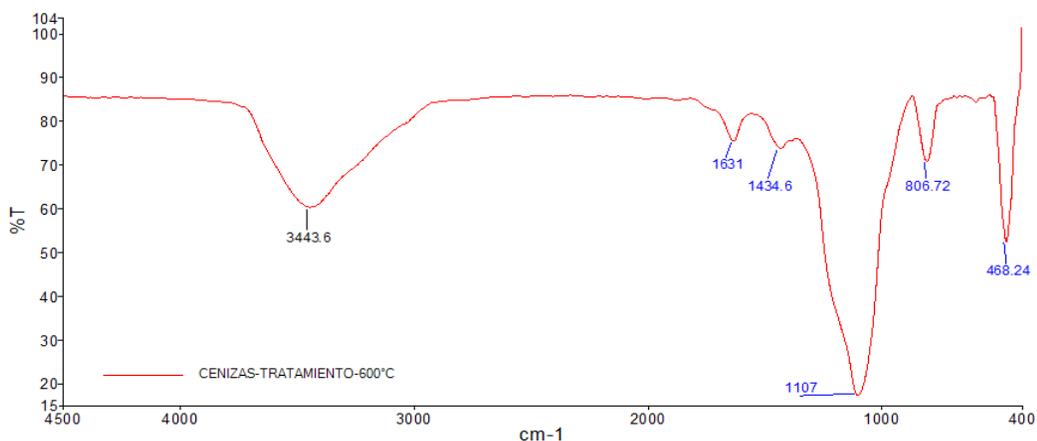


Figura 72: FTIR de CCA CT a  $500^{\circ}\text{C}$

Fuente: Autor

- En  $3427\text{ cm}^{-1}$  continúa la presencia de la banda de tensión  $\nu(-\text{OH})$  perteneciente al agua.
- $1625,6\text{ cm}^{-1}$  presencia de Vibraciones Aromáticas  $\nu(\text{C}=\text{C})$  activadas por grupos de oxígeno vecinos cuya banda es de Intensidad variable.
- $1440\text{ cm}^{-1}$  deformación de  $\nu(\text{C}-\text{H})$ .
- $1074,2\text{ cm}^{-1}$  tenemos la extensión del Grupo Funcional Si-O.
- $806,72\text{ cm}^{-1}$  tenemos el estiramiento antisimétrico de Si-C.
- $479,16\text{ cm}^{-1}$  enlaces Si-H característicos.



**Figura 73: FTIR de CCA CT a 600°C**

*Fuente: Autor*

- En 3443,6  $\text{cm}^{-1}$  continúa la presencia de la banda de tensión  $\nu(-\text{OH})$  perteneciente al agua.
- 1631  $\text{cm}^{-1}$  presencia de la vibración de tensión  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ; esto pertenece a la parte orgánica de la CCA (lignina, celulosa y hemicelulosa).
- 1434,6  $\text{cm}^{-1}$  deformación de  $\nu(\text{C}-\text{H})$ .
- 1107  $\text{cm}^{-1}$  tenemos la extensión del Grupo Funcional Si-O.
- 806,72  $\text{cm}^{-1}$  tenemos el estiramiento antisimétrico de Si-C.
- 468,24  $\text{cm}^{-1}$  enlaces Si-H característicos.

### CCA sintetizada con Tratamiento (CT)



**Figura 74: FTIR de la muestra sintetizada proveniente de la CCA CT 600°C**

Fuente: Autor

El espectro FTIR de la CCA CT sintetizada a 600°C no presenta bandas características de grupos funcionales a observar, al no darse a notar variaciones significativas.

#### 4.7 Adsorción atómica.

Los resultados de la CA sometida a adsorción fueron: 0,0586 ppm de K mientras que de la CA con tratamiento fue 0,0458 ppm; esto nos indica que hubo una reducción de un 22% de contenido de K por el pre tratamiento con HCl (1N) por 2 horas.

**Tabla 13. Resultado obtenidos mediante adsorción atómica del contenido de potasio antes y después de la lixiviación.**

|                                       |            |
|---------------------------------------|------------|
| <b>Contenido de K en CA lavada</b>    | 0,0586 ppm |
| <b>Contenido de K en CA lixiviada</b> | 0,0458 ppm |
| <b>Cantidad de K removida</b>         | 0,0128 ppm |
| <b>Porcentaje removido de K</b>       | 22%        |

# CAPÍTULO 5

## ANÁLISIS DE RESULTADOS

En esta sección se presenta la discusión de los resultados obtenidos de la caracterización del material sintetizado tomando en consideración las referencias bibliográficas de la CA, CCA y GCA, en conjunto con los análisis realizados a las muestras utilizadas además, del estudio de causa-efecto del problema suscitado durante el desarrollo de la metodología.

### 5.1 RESULTADOS DE LA CALCINACIÓN

No se obtuvo producto sintetizado en cantidades significativas de las cenizas sin tratamiento a 400, 500 y 550 °C y de las cenizas con tratamiento a 550 °C; se desconocen las causas de la desaparición de los productos provenientes de CCA a estas temperaturas, pero se intuye que la reacción de síntesis produjo dióxido y monóxido de carbono. Este resultado puede estar ligado al contenido de materia orgánica volátil residual en las cenizas.

Se obtuvo un rendimiento entre el 15 - 58% en peso de la síntesis a partir de la CCA sin tratamiento y un rendimiento entre 12 – 43% en peso de la síntesis a partir de la CCA con tratamiento. La pérdida de peso se atribuye a la eliminación de sílice en la reacción e impurezas presentes en la CCA, inclusive la eliminación de carbono desordenado como consecuencia de su interacción con KOH en la reacción. Hay un mayor rendimiento en las muestras sintetizadas sin tratamiento, en comparación a las que poseen tratamiento. También se desconocen los factores determinantes por los que surgen estos resultados, pero se sabe, que cantidad de ese porcentaje extra corresponde a las impurezas no removidas por ausencia de tratamiento.

Las distintas tonalidades en la ceniza de cáscara de arroz se deben a su contenido de carbono, siendo las de bajas temperaturas ricas en carbono, las de temperaturas intermedias bajas en carbono y las cenizas rosadas y blancas con contenido de carbono insignificante, es decir va menguando a medida que aumenta la temperatura.

La diferencia del tratamiento químico se hace notorio a medida que aumenta la temperatura de calcinación. La diferencia inicial no es visible en ciertas caracterizaciones, pero se ha demostrado que comienzan a pronunciarse en el contenido de carbono de las cenizas y en su grado de pureza, pese a que no fue posible realizar una prueba que determine su contenido porcentual en peso de carbono global.

La probabilidad de pruebas exitosas revela una de las causas por la que esta metodología sigue siendo estudiada y no se ha establecido definitivamente para la producción a gran escala de grafeno.

Las acciones correctivas tomadas mediante Ishikawa han descartado posibles causas por las que la probabilidad de síntesis exitosa es muy baja, tales como presencia de agua adsorbida por el KOH, falta de control en el % de humedad del ambiente, falta de capas de lana cerámica sobre el crisol, entre otras ya mencionadas en el pasado apartado.

La aleatoriedad de los resultados, permitió descartarlos y enfocar la atención en los que poseen una probabilidad de éxitos individual mayor. Estos grupos son: muestras sintetizadas provenientes de la calcinación a 450°C ST y 600°C ST. Ambas temperaturas han presentado efectividad y mayor certeza de éxito.

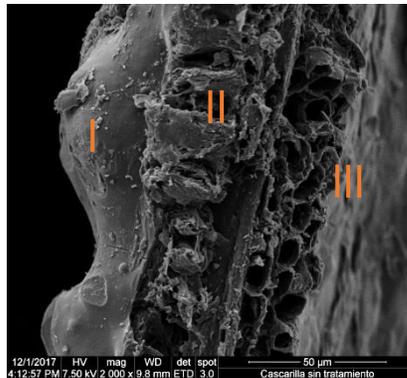
Este intervalo de calcinación es descrito por (Pham, 2012) como efectivo para producir ceniza muy reactiva, pero mantienen un carácter anómalo debido a la ineficacia en los grupos B4 y B5, los cuales están dentro de ese rango.

Otra inquietud en los resultados, está ligada a los pesos variados obtenidos en las síntesis bajo condiciones idénticas. Es probable que con más repeticiones

puede ser más notorio un patrón, ya que la mayoría se inclina a un valor repetido.

### 5.1.1 SEM/EDX

A través del EDX se identificó que la sílice presente en la CA está presente principalmente en la epidermis externa, pero se concentra en las protuberancias y los pelos. Las áreas restantes se inclinan entre sílice o son ricas en materia orgánica. Esto es dependiente de la estructura propia de la CA.



**Figura 75. Microfotografía de los tejidos de la cascarilla de arroz inicial sin tratamiento.**

En la figura 74 se puede observar la microfotografía de la estructura interna desde un plano sagital de las tres zonas, obtenida con microscopía óptica, de la CA que no fue sometida a ningún tratamiento químico o térmico. En ella se reconocen tres tipos de tejido: el tejido de la superficie interna o endocarpo, región III, que es un tejido uniestratificado con células delgadas y alargadas; el tejido intermedio o mesocarpo, región II, tejido biestratificado con células de pared gruesa en la mayor parte y por último, la superficie externa o exocarpo, región I, que presenta un tejido uniestratificado con proyecciones epidérmicas papiliformes (Arcos et al., 2007).

El grado de ataque del HCl (1 N) en las cenizas del grupo lixiviado es más visible en las temperaturas más altas de calcinación, en ellas se observan

orificios dentro de los orificios, los cuales se creen que además de ser producto de la combustión, quedaron con superficies más frágiles por el tratamiento químico, que facilita la eliminación de los compuestos orgánicos.

Por otro lado, mediante los espectros EDX se revela la presencia de la sílice y la materia orgánica presente bajo la forma de C en las muestras analizadas por área y por puntos específicos tanto en el endocarpo como en el exocarpo. Como indica la figura 40, el C es más abundante en el endocarpo de la CA, mientras que el mayor porcentaje de  $\text{SiO}_2$  se presenta en el exocarpo.

Entre las pruebas que se hicieron se encontraron impurezas mínimas de aluminio en la cara interna o espesor de una muestra no lixiviada. Esto se debe a las impurezas no removidas por el agua destilada.

### **5.1.2 XRD**

No se observan diferencias en los patrones XRD de la mayoría de muestras calcinadas, a excepción de los subgrupos A3 y B3. La sílice en todas las muestras está en un estado amorfo, no se ha cristalizado debido principalmente al intervalo de temperatura de calcinación y al bajo contenido de potasio. Por otro lado, para los grupos de calcinación a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  se observa un pico adicional en el ángulo de  $27^\circ$ , el cual es causado por la presencia de grafito en la CCA.

No se observa la aparición de la sílice cristalina en forma de cristobalita o tridimita a las temperaturas de calcinación, por tanto, la amorficidad de la sílice no se vió modificada.

### **5.1.3 Adsorción Atómica**

El análisis de adsorción atómica del K, la principal impureza en la CA, indicó un contenido inicial de K de 0,0586 ppm, lo cual es un contenido relativamente

insignificante. El efecto de la lixiviación dio como resultado la reducción de un 22% en la CA. Éstos resultados coinciden con autores como Della, Hotza (2006), Feng (2003, 2004) y Tzong-Horng (2004), que han profundizado en el estudio del pre-tratamiento con HCl, indicando que este método en particular permite eliminar las impurezas presentes en la CA derivadas principalmente de Sodio y Potasio.

La cantidad de impurezas absorbidas de esta CA depende de las características y condiciones del suelo donde fue plantada y del uso exagerado de fertilizantes, pesticidas o abonos con concentraciones químicas muy fuertes (Sensale, 2013).

#### **5.1.4 FTIR**

Los espectros de los Grupos Funcionales nos aportaban información con respecto al tipo de compuestos obteníamos; en el caso de ambas cenizas (CT y ST), éstos se repetían con frecuencia y la diferencia radicaba en la intensidad de la banda y en la desaparición de algunos de ellos, como es el caso de los enlaces Si-O que pierden intensidad con el aumento de la temperatura.

La presencia de agua que corresponde a la vibración de tensión  $\nu(\text{OH})$  estuvo en todos los espectros de cada temperatura; esto es por el contenido de humedad en cada muestra y a la gran energía de activación que la CCA necesita para liberarla.

La materia orgánica no se ha descompuesto del todo en la estructura y esto lo evidencian los grupos funcionales carbonilos, esterres y carboxílicos entre 1625 y 1640 correspondientes a la lignina, celulosa y hemicelulosa.

Acorde con Arcos et al., 2007 el efecto más importante es el aumento en la intensidad de las bandas relacionadas con el  $\text{SiO}_2$  si se compara con el

espectro de la CA; éstas se comienzan a desplazar al momento de aumentar la temperatura ya que a partir de los 900°C se cristaliza.

### **5.1.5 TGA**

El análisis de TG para la CCA con y sin tratamiento reveló que ambas cenizas contienen humedad, sin embargo para la CCA a 400°C CT, ésta se redujo notablemente en comparación con la de ST y también se minimizó la liberación de la materia volátil. Esto no ocurre a los 600°C en la CCA ST, donde el contenido de humedad es prácticamente despreciable y el porcentaje de residuo de cenizas se eleva a casi un 96%

Los picos exotérmicos (curva azul) en la CCA ST se presentaron en 613°C, 609°C y 593°C (**figuras 52, 53 y 54**), mientras que en la CCA CT aparecen en 611°C y 674°C (**figuras 55 y 56**); éstos corresponden al proceso de combustión, el cual involucra a la pérdida de masa del material por descomposición térmica y de materia orgánica y a la presencia de la formación de enlaces Si-O y Si-C. (Chakraverty et al., 1988).

La materia volátil liberada de la CCA ST está en el rango de 215-350°C, mientras que la CCA CT está en el rango de 225-375°C.

Con respecto a los cambios de fases (curva roja), se puede distinguir que la cristalización de la sílice que se ha desplazado a temperaturas superiores a 1000°C permaneciendo en estado amorfo en rangos inferiores.

## **5.2 RESULTADOS DE LA SÍNTESIS**

### **5.2.1 SEM**

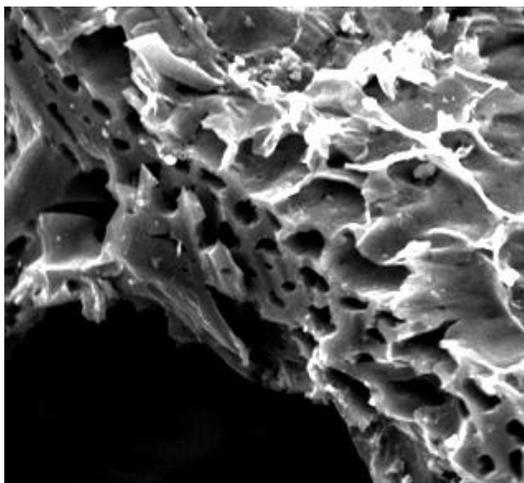
A partir de este análisis morfológico, se pueden observar láminas, de lo que se cree puede ser grafeno con nano partículas de sílice. Aquí, la función dual de KOH es: eliminación de carbono amorfo y separación de la lámina de grafeno

individual por intercalación de átomos de potasio. Las microfotografías presentan textura de papel corrugado con múltiples capas y con bordes hexagonales.

Según (Rhee, Kim, Shin, Kim, & Muramatsu, 2015) las imágenes SEM típicas de grafeno derivados de CA exhiben una morfología tipo panal y tipo raíz de loto y su resultado composicional muestra que el grafeno derivado de cáscara de arroz consiste principalmente en átomos de carbono, semejante a los resultados de esta investigación obtenidos por SEM.

La microestructura presenta poros en su cara frontal que a su vez constituyen conductos que atraviesan el material, asemejándose a una raíz de loto. El diámetro de los poros es de tamaños inferiores a 3  $\mu\text{m}$ .

El producto de síntesis posee gran tamaño pero con pocas capas con textura de papel corrugado. En base a la observación SEM, la muestra sintetizada exhibió una morfología similar a partículas con agujeros de gran tamaño, que es muy similar a la de los carbones activados convencionales.



**Figura 76. SEM del producto de síntesis del grupo B6.**

### 5.2.2 XRD

Los resultados del difractograma XRD del producto de la activación de CCA usando KOH a 850°C se muestran en la tabla 15. Según el apartado 2.3.3.2 del presente proyecto a partir del análisis XRD, el pico de difracción alrededor de 20° ha sido asignado con un plano reticular de sílice cristobalita y el pico alrededor de 43° corresponde a la estructura gráfica del carbono, los picos intensos débiles del grafeno especifican la no aparición de una estructura gráfica repetidamente apilada.

Se observan en todos los difractogramas de la tabla 15 la aparición de ambos pico, pero algunos distan por la existencia de impurezas que han ido acumulándose a medida que se elimina la materia orgánica y por efecto del KOH se elimina la sílice. Estas impurezas son provenientes posiblemente del crisol, la lana cerámica, impurezas en la cascarilla, entre otras.

La figura 47 exhibe el difractograma más semejante al que obtuvieron Muramatsu et al. (2014) y Singh et al. (2017) en sus investigaciones a partir de CA. Para sustentar esta observación, en el anexo se adjuntó el difractograma de la mullita (compuesto principal del crisol), el cual se asemeja un poco a los picos adicionales que aparecen en los difractogramas. Se considera esta posibilidad, ya que se observó pedazos del crisol que se desprendieron después de la síntesis. La mullita presenta picos alrededor de 19°, 31°, 41° y 50°.

Por otro lado, también puede ser trazas grafito; en la figura 18 se observa su respectivo difractograma, el cual posee un pico alto y muy pronunciado en 28°

### 5.2.3 EDX

Los resultados arrojados de este análisis son un poco variados dependiendo de la temperatura y el pre-tratamiento del-material.

Un buen indicio característico del grafeno es su alto contenido en carbono, lo cual es semejante en la mayoría de muestras sintetizadas, especialmente a las temperaturas de 450°C y 600°C.

La ausencia de impurezas como Mg y Fe en las muestras CT, se cree que se deben a su remoción eficaz. El potasio en las muestras puede estar relacionado por el exceso de KOH en la activación química, más que la remoción incompleta del mismo con agua destilada; y el silicio residual debido a restos de sílice de la CCA.

Como se mencionó en los resultados de EDX de la CCA, las impurezas casi pasaron desapercibidas, pero en la síntesis se hicieron muy notorias, principalmente en el grupo B. Esto se debe a que las impurezas se ubican en la capa intermedia de la cascarilla en los espacios huecos que existen a lo largo del espesor, y para poder exponerlas la capa interna debe ser retirada.

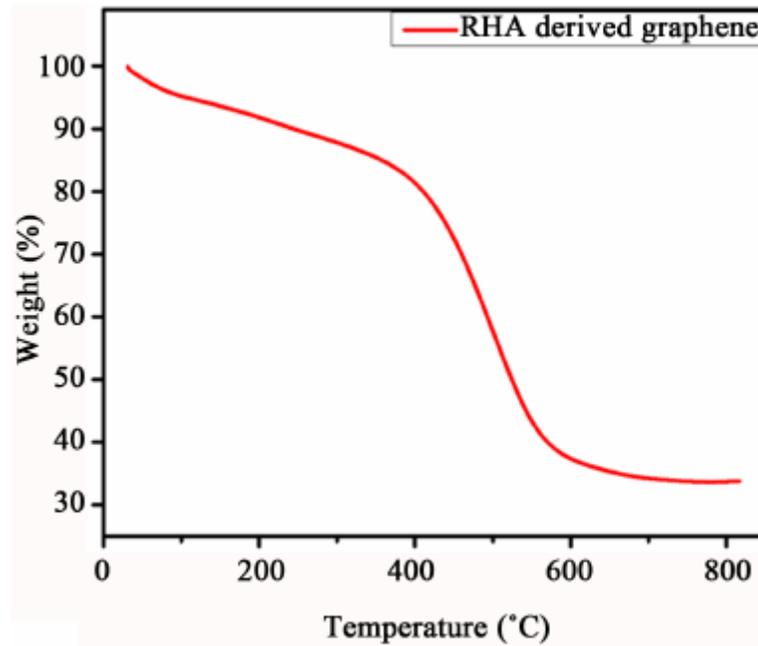
El material recocido permite la volatilización de ciertas impurezas presentes, reduciéndolas en ciertos casos y hasta eliminándolas por completo, en otros. Adicionalmente, cuando ya se ha eliminado la mayor cantidad de materia orgánica, las impurezas que permanecen se concentran en las cenizas y eso facilita su detección en el análisis por EDX.

#### **5.2.4 TGA**

El análisis TGA en la síntesis de la CCA que fue sometida a 450°C ST (**figura 58**) indica que esta posee aproximadamente 7,4% de humedad y 11% de material volátil; La sílice también se desplaza a temperaturas mayores a 1000°C para su cristalización y a diferencia de las otras muestras, no presenta picos exotérmicos relacionados al proceso de combustión.

Los componentes eliminados hasta 900°C representan el material orgánico no sintetizado, probablemente por las impurezas que se encontraban en la capa intermedia de la CCA y que no se volatilizaron en la síntesis.

Acorde a Konios et al., 2014 las CCA sintetizadas muestran una característica semejante al grafeno obtenido de óxidos de grafeno que señala la estabilidad térmica (**Figura 76, curva roja**) derivada de la desoxigenación del proceso de síntesis por el decremento de bandas como C=O y C-O.

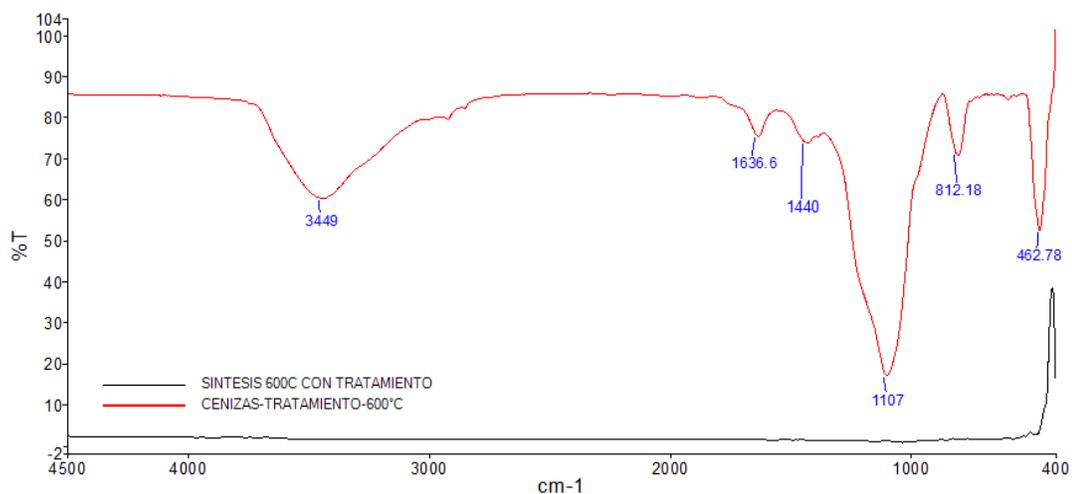


**Figura 77: TGA de Grafeno de CCA sintetizada**

Fuente: (Singh et al., 2017)

### 5.2.5 FTIR

El análisis de FTIR para grafeno, no es una técnica precisa que garantice y corrobore la presencia genuina del material; La baja sensibilidad de los espectros y la no aparición de bandas de grupos funcionales característicos dificultan interpretar la existencia de monocapas ya que acorde al libro de Peter, R Larkin (2011) los materiales con módulos vibracionales de baja frecuencia son difíciles de analizar con ésta técnica.



**Figura 78: Comparación de FTIR de CCA a 600°C CT vs su respectiva síntesis a 850°C**

*Fuente: Autor*

En la **Figura 78**, se puede apreciar la reducción significativa de los Grupos Funcionales de la CCA en la curva de las cenizas sintetizadas; los grupos carbonilo y otros picos relacionados con el oxígeno desaparecen en la síntesis con la activación química. (Rao et al. (2013))

## 5.2.6 DISCUSIÓN GENERAL

La primera hipótesis se corroboró en este proyecto mediante la técnica EDX, la cual se encargó de identificar los componentes presentes en el producto, donde es notorio la efectividad del tratamiento químico con HCl 1 N, debido a que en las muestras con este tratamiento hubo una remoción de impurezas tales como Fe, Mg, Al, entre otras. Las muestras más puras se obtuvieron del grupo con tratamiento, es decir, el grado de pureza de los productos que se lixivian antes de la calcinación es superior al grupo que fue lavado solo con agua destilada. Pese a esto, cabe recalcar, que el grado de pureza del producto no está directamente ligado con la cantidad producida del mismo.

Con respecto a la segunda hipótesis, pese a las dificultades en la síntesis del producto deseado destacaron dos grupos con buenos resultados: B3 y B6. Por el lado cuantitativo hubo mejores resultados en el grupo B3 (6 síntesis exitosas

de 7, una probabilidad de 0,86) siguiéndole el grupo B6 (5 síntesis exitosas de 7, una probabilidad de 0,71); mediante XRD se observa el difractograma más parecido a la bibliografía, el perteneciente al grupo B3, y le sigue el grupo B6 con pequeñas diferencias. Por otro lado, mediante SEM/EDX se observan poros más grandes en el grupo B6 y muy semejantes a la literatura, inclusive estructuras hexagonales más perceptibles; además, que su contenido en peso lo caracteriza en un 92% el carbono, mientras que el grupo B3 presenta conjuntamente al carbono, impurezas de Al, K, Mg, Fe, entre otros.

En términos cuantitativos se recomienda el grupo B3, pero en términos de calidad se recomienda el grupo B6.

# CAPÍTULO 6

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### CONCLUSIONES

Mediante la evaluación de los parámetros de tratamiento químico y térmico en el producto final se concluye lo siguiente:

El tratamiento químico o lixiviación influye en la calidad del producto final, lo cual se corrobora mediante su morfología semejante a un panal de abeja en sus poros y a papel arrugado en zonas externas. Esta lixiviación con HCl repercute en el tamaño de sus poros y en la estructura definida del mismo. Este tratamiento ácido de la cáscara no afectó la amorficidad de la sílice.

El tratamiento químico es eficaz para la remoción de impurezas, tales como: hierro, magnesio, aluminio y potasio. El potasio presente en las muestras sintetizadas se atribuye al KOH proveniente de la activación química de la CCA.

La lixiviación de la cascarilla con HCl (1N) es efectiva para reducir las impurezas de potasio en un 22% del contenido inicial, esto también se vio reflejado en el material sintetizado al poseer estabilidad térmica y no tener compuestos relacionados al potasio para su descomposición.

Las muestras no lixiviadas tienen mayor influencia en la cantidad de masa de producto sintetizado, es decir, se obtuvieron más muestras sintetizadas exitosas del grupo que fue lavado, solamente, con agua destilada.

El tratamiento térmico también influye en la calidad del producto. A mayor temperatura se espera mejores superficies hexagonales con bordes limpios. Además, la probabilidad de obtención de síntesis exitosas es mayor a temperaturas de calcinación entre los 450 y 600°C.

Los tratamientos: térmico y químico, no son factores eminentes que determinen y aseguren el éxito de la síntesis, pero si están ligados o forman parte de ella.

Todas las caracterizaciones realizadas solo dan buenos indicios de la presencia de grafeno en las muestras sintetizadas, debido a la semejanza en las propiedades resultantes obtenidas del mismo, en este trabajo. Sin embargo, para verificar que el material sintetizado es grafeno, se debe realizar las técnicas de: Microscopía Electrónica por Transmisión y Espectroscopia Raman, que darán la certeza de los resultados. Por esta razón, el material sintetizado fue enviado a Argentina para verificar la presencia o ausencia de grafeno, mediante la espectroscopia Raman; debido a esto, el proyecto no se pudo concluir en su totalidad ya que la importancia de éstos análisis infieren en el veredicto final del resultado obtenido, ésta es una limitación por el tiempo de espera que requiere la llegada de las respuestas de éstas caracterizaciones.

Las dos hipótesis planteadas fueron aceptadas debido a que se corroboró que el pre tratamiento químico lograba remover las impurezas contenidas en la CA para brindarle una mejor pureza al producto obtenido y que luego de variar la temperatura de calcinación, la mayor cantidad de síntesis se obtuvieron de los grupos calcinados a 450°C y a 600°C sin tratamiento. Se propone que se indague en estas dos temperaturas y se experimente en producción en plantas pilotos.

La falta de un mejor cierre hermético por la tapa de los crisoles nos impidió corroborar la cantidad real de cenizas sintetizadas que se podría obtener por cada variación de temperatura que se realizó.

En términos cuantitativos se recomienda el grupo B3, pero en términos de calidad se recomienda el grupo B6.

Uno de los beneficios de esta investigación es la propuesta de valor que se le brinda a la CA ecuatoriana por medio de la constatación de su capacidad para

producir nuevos materiales, evitando su quema y desperdicio, sin mencionar el impacto negativo al ambiente.

Con el presente trabajo se está aportando con los resultados obtenidos de las variaciones de los parámetros de lixiviación y temperaturas de calcinación en el proceso de obtención de grafeno a bajos costos y para producción a gran escala de futuras investigaciones.

## **RECOMENDACIONES**

En términos medio ambientales, es recomendable evitar el uso de tratamientos que empleen reactivos tóxicos, pero en términos de efectividad y costos es prescindible su uso para la obtención de un material derivado de carbono con mayor grado de pureza.

Para la remoción eficaz de las impurezas se recomienda un lavado más profundo que solo agua destilada, como lo es la lixiviación mediante HCl (1N) por un mínimo de 3 horas.

Para tener la certeza de la presencia de grafeno se necesita emplear las técnicas: Microscopía Electrónica por Transmisión y Espectroscopia Raman, que darán la última palabra en los resultados

Sería beneficioso adquirir crisoles de alúmina cuya tapa tenga un cierre hermético enroscable, para evitar que se escape material durante la interacción en la síntesis.

Se debe controlar los parámetros de humedad en el ambiente del laboratorio, ya que éstos influyen en la adsorción de agua en las muestras y en el KOH.

Kasinath et al, (2017) indica que existen varios productos químicos como KOH,

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, etc., que se utilizan para la activación química de materiales de carbono. Se recomienda intentar con otros reactivos para estudiar sus efectos en la obtención de grafeno.

# CAPÍTULO 7

## REFERENCIAS

- . A. G., . H. K., . H. O., . M. G., . A. M. A., . M. A., & . M. (2007). Synergic Effect of Wheat Straw Ash and Rice-Husk Ash on Strength Properties of Mortar. *Journal of Applied Sciences*, 7(21), 3256–3261. <https://doi.org/10.3923/jas.2007.3256.3261>
- Amésquita, F. de J., & Mendoza, D. (2011). Interpretación de Espectros de la Región Infrarroja.
- Ang, T. N., Ngoh, G. C., & Chua, A. S. M. (2013). Comparative study of various pretreatment reagents on rice husk and structural changes assessment of the optimized pretreated rice husk. *Bioresource Technology*, 135, 116–119. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.09.045>
- Ángel, J. D. M., Vásquez, T. G. P., Zapata, J. P. L., & Vélez, M. B. (2010). Experimentos de combustión con cascarilla de arroz en lecho fluidizado para la producción de ceniza rica en sílice. *Revista Facultad de Ingeniería*, (51), 97–104.
- Arcos, C., Macías, D., & Rodríguez, J. (2007). La cascarilla de arroz como fuente de SiO<sub>2</sub>. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 41, 7–20. Retrieved from [http://www.scielo.org.co/scielo.php?pid=S0120-62302007000300001&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.org.co/scielo.php?pid=S0120-62302007000300001&script=sci_arttext)
- Arnedo, A. (2012). El grafeno: propiedades, características y aplicaciones. Seas. Retrieved from <http://www.seas.es/blog/automatizacion/el-grafeno-propiedades-caracteristicas-y-aplicaciones/>
- Blamey y otros. (2015). Seguridad y salud en el trabajo con nanomateriales. *Blamey Y Otros*, 2, 36–59.
- Carmona, V. B., Oliveira, R. M., Silva, W. T. L., Mattoso, L. H. C., & Marconcini, J. M.

- (2013). Nanosilica from rice husk: Extraction and characterization. *Industrial Crops and Products*, 43(1), 291–296. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.06.050>
- Carvalho, C. (2017). Thermal and Chemical Treatments to Rice Husk Valorization.
- Castro-Beltrán, A., Sepúlveda-Guzmán, S., De La Cruz-Hernández, W. J., & Cruz-Silva, R. (2011). Obtención de grafeno mediante la reducción química del óxido de grafito. *Ingenierías*, XIV(52), 34–42.
- Chakraverty, A., Mishra, P., & Banerjee, H. D. (1988). Investigation of combustion of raw and acid-leached rice husk for production of pure amorphous white silica. *Journal of Materials Science*, 23(1), 21–24. <https://doi.org/10.1007/BF01174029>
- Cid, H. E. A., Argüello, L. A. A., Romano, A. A., Flores, C. A., & Pérez, M. A. (2012). Síntesis y Caracterización de Grafeno.
- De, S., King, P. J., Lotya, M., O'Neill, A., Doherty, E. M., Hernandez, Y., ... Coleman, J. N. (2010a). Flexible, Transparent, Conducting Films of Randomly Stacked Graphene from Surfactant-Stabilized, Oxide-Free Graphene Dispersions. *Small*, 6(3), 458–464. <https://doi.org/10.1002/sml.200901162>
- Echeverría C., M. A., & López M., O. A. (2010). Caracterización energética de la cascarilla de arroz para su aplicación en la generación de energía termoeléctrica, 1–17.
- EOT, alcaldía municipal, Altamira, M. (2013). Tabla de contenido, (c), 1–51.
- Ferrari, A. C. (2007). Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 143(1–2), 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052>
- Geim, A. K., & Novoselov, K. S. (2007). The rise of graphene. *Nat Mater*, 6(3), 183–191. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1849>
- Grafeno, E. L. (n.d.). No Title, 1–39.
- Hafner, B. (2006). Energy Dispersive Spectroscopy on the SEM: A Primer. *Characterization Facility, University of Minnesota*, 7–10. Retrieved from

<http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Energy+Dispersive+Spectroscopy+on+the+SEM+:#8>

Instituto de Salud Pública, Ministerio de Salud, G. D. C. (2011). Procedimiento para determinación de Sodio, Potasio y Calcio en alimentos. PRT-711.02.012.

Integradora, I. D. E. M. (2018). ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas Departamento de Ciencias Químicas y Ambientales “ OBTENCIÓN DE GRAFENO A PARTIR DE CASCARILLA DE ARROZ ECUATORIANA ” PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE : INGENIERA QUÍM.

Kaduku, T., Daramola, M. O., Obazu, F. O., & Iyuke, S. E. (2015). Synthesis of sodium silicate from South African coal fly ash and its use as an extender in oil well cement applications. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 115(12), 1175–1182. <https://doi.org/10.17159/2411-9717/2015/v115n12a5>

Krishnarao, R. V, Subrahmanyam, J., & Kumar, T. J. (2001). Studies on the Formation of Black Particles in Rice Husk Silica Ash. *Journal of European Ceramic Society*, 21, 99–104.

Kumar, A., & Kumar, D. (2012). Propiedades y Aplicaciones Industriales de la cáscara de arroz : Una revisión, 86–90.

La Torre, A. (2017). Introduction to Energy Dispersive X-Ray Spectrometry (EDS). *Science*, 3, 2300–2340. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1590/S0104-66322011000100011>

Lanning, F. C. (1963). Plant Constituents, Silicon in Rice. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 11(5), 435–437. <https://doi.org/10.1021/jf60129a024>

Liou, T. H. (2004). Evolution of chemistry and morphology during the carbonization and combustion of rice husk. *Carbon*, 42(4), 785–794. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.050>

Mahmud, A., Megat-Yusoff, P. S. M., Ahmad, F., & Farezzuan, A. A. (2016). Acid leaching as efficient chemical treatment for rice husk in production of amorphous

silica nanoparticles. *ARNP Journal of Engineering and Applied Sciences*, 11(22), 13384–13388.

María, G., Herrera, D., Anaguano, A. H., & Suarez, D. G. (n.d.). arroz modificada como adsorbente alternativo y eficiente para la remoción de Cr ( VI ) en solución Structural characterization of the husks from modified rice as an alternative absorbant and effective for the removal of Cr ( VI ) in solution Caracterizaçã, (Vi), 21–29.

Marmisollé, W. A., Florit, M. I., & Posadas, D. (2011). A formal representation of the anodic voltammetric response of polyaniline. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 655(1), 17–22. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.02.019>

Milena Rodríguez, Y., Paola Salinas, L., Alberto Ríos, C., & Yolanda Vargas, L. (2012a). Adsorbentes A Base De Cascarilla De arroz En La Retención De Cromo De Efluentes De La Industria De Curtiembres. *Biotecnología En El Sector Agropecuario Y Agroindustrial*, 1(1), 146 . 156.

Mohiuddin, T. M. G., Lombardo, A., Nair, R. R., Bonetti, A., Savini, G., Jalil, R., ... Ferrari, A. C. (2009). Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy:  $G$  peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation. *Physical Review B*, 79(20), 205433. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.205433>

Muramatsu, H., Kim, Y. A., Yang, K., Cruz-Silva, R., Toda, I., Yamada, T., ... Saitoh, H. (2014). Rice Husk-Derived Graphene with Nano-Sized Domains and Clean Edges. *Small*, 10(14), 2766–2770. <https://doi.org/10.1002/sml.201400017>

Musić, S., Filipović-Vinceković, N., & Sekovanić, L. (2011). Precipitation of amorphous SiO<sub>2</sub> particules and their properties. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 28(1), 89–94. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322011000100011>

Park, J. S., Reina, A., Saito, R., Kong, J., Dresselhaus, G., & Dresselhaus, M. S. (2009).  $\sigma$   $\rightarrow$   $\sigma^*$  transition in graphene. *Physical Review Letters*, 103(18), 187401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.187401>

xmlns:xs="http://www.w3.org/2001/XMLSchema"  
xmlns:xsi="http://www.w3.org/2001/XMLSchema-instance"  
xmlns="http://www.elsevier.com/xml/ja/dtd" x. *Carbon*, 47(5), 1303–1310.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.01.009>

Patel, M., Karera, A., & Prasanna, P. (1987). Effect of thermal and chemical treatments on carbon and silica contents in rice husk. *Journal of Materials Science*, 22(7), 2457–2464. <https://doi.org/10.1007/BF01082130>

Pham, V. (2012). Utilization of Rice husk ash in GeoTechnology Utilization of Rice husk ash in GeoTechnology Applicability and effect of the burning conditions, (July).

Pode, R. (2016). Potential applications of rice husk ash waste from rice husk biomass power plant. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53, 1468–1485. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.051>

Reddy, D. V. (2006). MAT050\_Reddy.

Reservas, C. De, & Veta, D. (2013). ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL Facultad de Ingeniería en Ciencias de la Tierra Previo a la obtención del Título de : INGENIERO EN GEOLOGÍA.

Rhee, I., Kim, Y. A., Shin, G.-O., Kim, J. H., & Muramatsu, H. (2015). Compressive strength sensitivity of cement mortar using rice husk-derived graphene with a high specific surface area. *Construction and Building Materials*, 96, 189–197. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.08.016>

Rivas, A., Vera, G., Palacios, V., Rigail, A., & Cornejo Martínez, M. H. (2016). Characterization of Rice Husk and the Crystallization Process of Amorphous Silica from Rice Husk Ash. In *Proceedings of the 14th LACCEI International Multi-Conference for Engineering, Education, and Technology: "Engineering Innovations for Global Sustainability"* (pp. 20–22). Latin American and Caribbean Consortium of Engineering Institutions. <https://doi.org/10.18687/LACCEI2016.1.1.093>

Rocha Castro, E. (2000). Espectrometría de absorción atómica. *Facultad de Ciencias Químicas*, 123–203.

- Salavagione, H., & Martínez, G. (2011). Nanocompuestos poliméricos de grafeno: preparación y propiedades. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 12(1), 53–63.
- SARRIA BIENVENIDO, M. J. V. A. (2007). Análisis comparativo de las características fisicoquímicas de la cascarilla de arroz. *Scientia et Technica*, (37), 6. Retrieved from <http://revistas.utp.edu.co/index.php/revistaciencia/article/viewFile/4055/2213>
- Singh, P., Bahadur, J., & Pal, K. (2017). One-Step One Chemical Synthesis Process of Graphene from Rice Husk for Energy Storage Applications. *Graphene*, 6(3), 61–71. <https://doi.org/10.4236/graphene.2017.63005>
- Soltani, N., Bahrami, A., Pech-Canul, M. I., & González, L. A. (2015a). Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials. *Chemical Engineering Journal*, 264(December), 899–935. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.056>
- Stanjek, H., & Häusler, W. (2004). Basics of X-ray Diffraction. *Hyperfine Interactions*, 154(1–4), 107–119. <https://doi.org/10.1023/B:HYPE.0000032028.60546.38>
- Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., ... Ruoff, R. S. (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45(7), 1558–1565. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034>
- Umeda, J., Kondoh, K., & Michiura, Y. (2007). Process Parameters Optimization in Preparing High-Purity Amorphous Silica Originated from Rice Husks. *MATERIALS TRANSACTIONS*, 48(12), 3095–3100. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MK200715>
- Urquiza, J., Acero, H., & Rodríguez, J. (2009). REEMPLAZAR EL USO DE DIESEL POR CASCARILLA DE ARROZ Resumen. *Revista Tecnológica ESPOL*, 63, 29–32.
- Willemse, C. M., Tihomelang, K., Jahed, N., Baker, P. G., & Iwuoha, E. I. (2011). Metallo-Graphene Nanocomposite Electrocatalytic Platform for the Determination of Toxic Metal Ions. *Sensors*, 11(12), 3970–3987. <https://doi.org/10.3390/s110403970>

- Xiong, L., Sekiya, E. H., Sujaridworakun, P., Wada, S., & Saito, K. (2009). Burning Temperature Dependence of Rice Husk Ashes in Structure and Property. *Journal of Metals, Materilas and Minerals*, 19(2), 95–99.
- Zhang M.H., M. V. M. (1996). High performance concrete incorporating rice husk ash as a supplementary cementing materials. *ACI Materials Journal*, 93(6)(93), 629–636.
- Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z. L., & Joy, D. (2006). Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM). In *Scanning Microscopy for Nanotechnology* (pp. 1–40). New York, NY: Springer New York. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0\\_1](https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0_1)

## GLOSARIO DE TÉRMINOS

**Acicular:** Que tiene forma de aguja.

**Activación química:** parte de la energía requerida para una reacción es proporcionada por una reacción química exotérmica precedente.

**Adsorbente:** sustancia, generalmente sólida y de estructura porosa, con una gran capacidad de adsorción.

**Alúmina:** Óxido de aluminio que junto con la sílice es el componente más importante en la constitución de las arcillas.

**Amorfo:** dicho de un cuerpo sólido: no cristalino.

**Banda:** espectro electromagnético que ocupa el rango de frecuencia.

**Cascarilla de Arroz:** Subproducto derivado de la molienda de la cosecha del arroz.

**Calcinar:** someter al calor un cuerpo para eliminar las sustancias volátiles que pueda contener.

**Carbón activado:** es carbón poroso que atrapa compuestos, principalmente orgánicos, presentes en un gas o en un líquido.

**Carbonilo:** radical formado por un átomo de carbono y otro de oxígeno. **Carboxilo:** grupo funcional de los ácidos orgánicos, formado por un átomo de carbono unido a uno de oxígeno y a un grupo hidroxilo.

**Catalizador:** que acelera o retarda una reacción química sin participar en ella.

**Celulosa:** polisacárido que forma la pared de las células vegetales y es el componente fundamental del papel.

**Covalencia:** enlace químico entre dos átomos por el que comparten un par de electrones.

**Cristobalita:** Anhídrido silícico que se presenta en forma de pequeños cristales

blancos y translúcidos.

**Difracción:** desviación de una onda al chocar con el borde de un cuerpo opaco o al atravesar una abertura.

**Difractómetro:** es un instrumento utilizado para medir la difracción de un haz de radiación incidente sobre una muestra de un material.

**Espectrofotómetro:** Equipo utilizado para medir la intensidad de luz adsorbida después de pasar a través de una solución muestra.

**Espectroscopia:** conjunto de métodos empleados para estudiar en un espectro las radiaciones de los cuerpos incandescentes.

**Esteres:** son compuestos que se forman por la unión de ácidos con alcoholes, generando agua como subproducto.

**Exfoliación:** división o separación en escamas o láminas.

**Escisión:** División de algo material o inmaterial en dos o más partes.

**Fonones:** Cuasipartícula o modo cuantizado vibratorio que se halla en redes cristalinas.

**Grafeno:** material laminar de átomos de carbono, obtenido del grafito, duro, flexible y conductor del calor y la electricidad, con grandes posibilidades de aplicaciones tecnológicas.

**Grafito:** mineral untuoso, de color negro y lustre metálico, constituido por carbono cristalizado, que se puede producir artificialmente y se usa en la fabricación de lapiceros y en otras aplicaciones industriales.

**Grupo Funcional:** átomo o conjunto de átomos unidos a una cadena carbonada.

**Hermético:** que se cierra de tal modo que no deja pasar el aire u otros fluidos.

**Hibridación:** asociación de dos moléculas con cierto grado de complementariedad.

**Infrarrojo:** dicho de la radiación del espectro electromagnético: de mayor longitud de onda que el rojo y de alto poder calorífico.

**Ladrillo refractario:** Material cerámico de paredes lisas que resiste altas temperaturas.

**Lana de Cerámica:** Material que se utiliza para aislamientos en altas temperaturas que contiene fibras cerámicas refractarias.

**Lignina:** sustancia que aparece en los tejidos leñosos de los vegetales y que mantiene unidas las fibras de celulosa que los componen.

**Lixiviación:** Extracción de la materia soluble de una mezcla mediante la acción de un disolvente líquido.

**Materia Orgánica:** Componente principal de los cuerpos susceptible de toda clase de formas y de sufrir cambios que se caracterizan por un conjunto de propiedades físicas o químicas.

**Microscopia:** conjunto de métodos para la investigación por medio del microscopio.

**Molienda:** acción de moler, especialmente el grano.

**Monocapa:** Una sola capa.

**Morfología:** parte de la biología que trata de la forma de los seres orgánicos y de las modificaciones o transformaciones que experimenta.

**Mufla:** hornillo semicilíndrico o en forma de copa, que se coloca dentro de un horno para reconcentrar el calor y conseguir la fusión de diversos cuerpos.

**Mullita:** Material usada en la fabricación de cerámicas, es considerada como el material sintético que soporta altas temperaturas.

**Nanómetro:** Medida de longitud equivalente a la mil millonésima parte del metro.

**Óxidos:** Compuesto formado por al menos un átomo de oxígeno y un átomo de cualquier otro elemento.

**Papiliforme:** Con forma de papila.

**Poros:** espacio que hay entre las moléculas de los cuerpos.

**Pristino:** Material que se mantiene inalterado, puro como su forma original.

**Protuberancias:** Elevación que sobresalen de la superficie.

**Quarzo:** Óxido de Silicio que se presenta en cristales hexagonales o compactas.

**Residuos:** Materia inservible que resulta de la descomposición o destrucción de una cosa.

**Sílice:** mineral formado por silicio y oxígeno. Si es anhídrido, forma el cuarzo, y si está hidratado, el ópalo.

**Sonicación:** Proporciona la energía para que ciertas reacciones químicas puedan continuar.

**Surcos:** señal o hendidura prolongada que deja una cosa que pasa sobre otra.

**Tangible:** que se puede percibir de manera clara y precisa.

**Termogravimetría:** análisis de la variación del peso de una sustancia que se calienta o enfría a velocidad controlada, utilizado para determinar su composición.

**Tridimita:** Poliformo del  $\text{SiO}_2$  y se encuentra en dos formas: tridimita alfa o beta.

**Uniestratificado:** Composición de una sola capa o estrato de células.

**Vaporización:** acción de vaporizar.

**Vibración:** es la propagación de ondas elásticas produciendo deformaciones y tensiones sobre un medio continuo o posición de equilibrio.

**Volátil:** dicho de un líquido: que se transforma espontáneamente en vapor

## ANEXOS

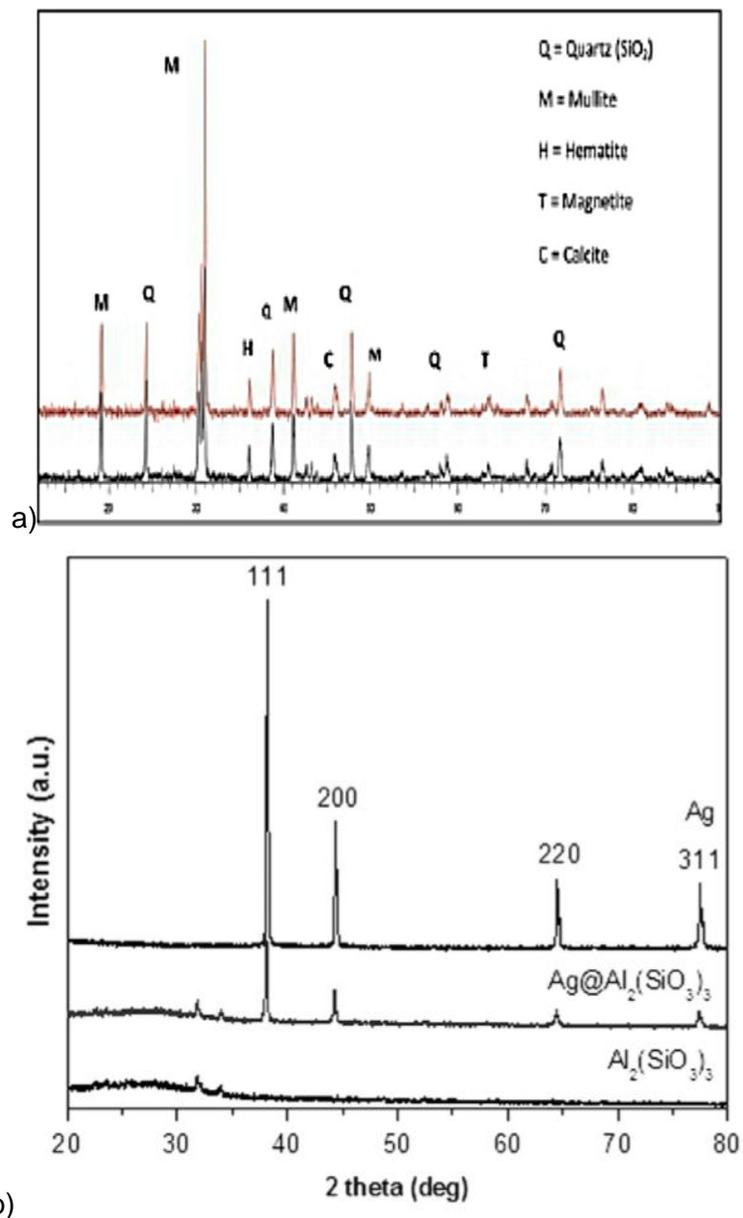
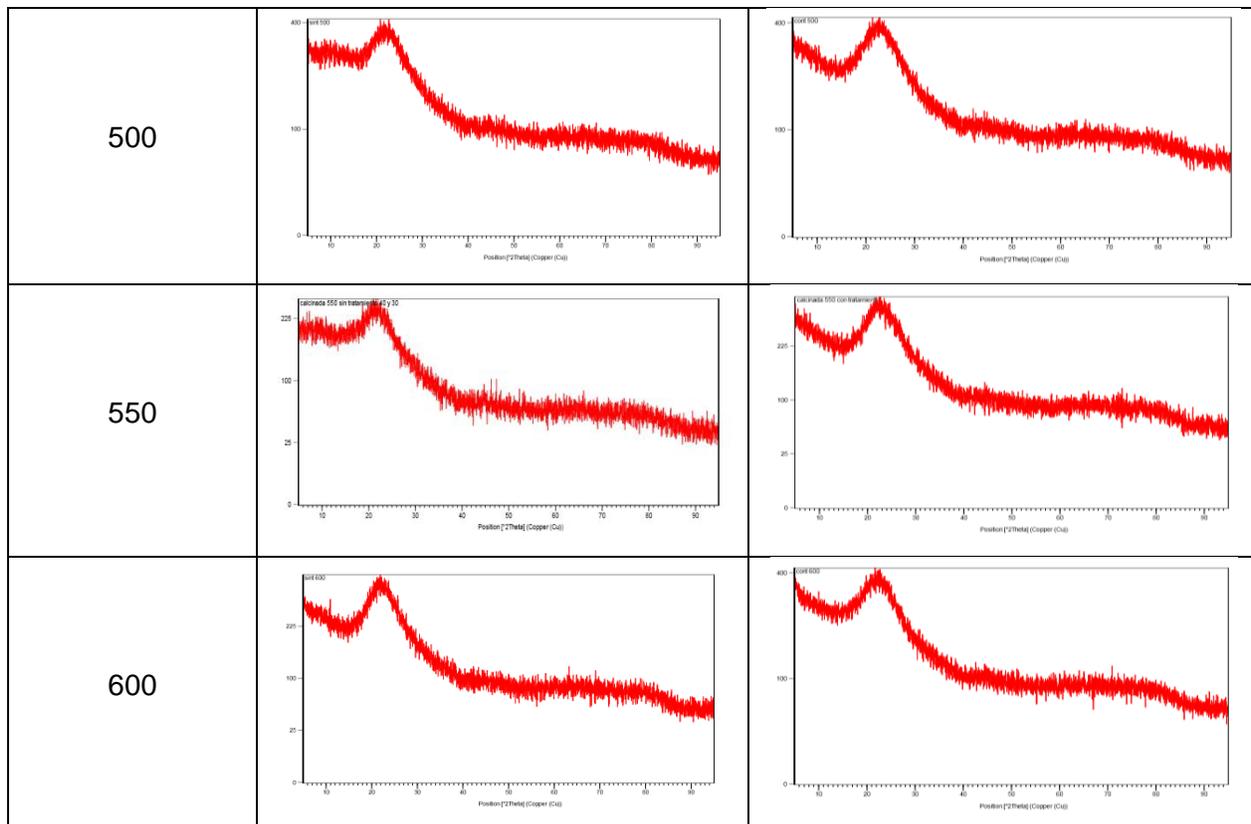


Figura 79. Difractograma XRD para a) dos muestras de cenizas volantes de carbón y b)  $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$

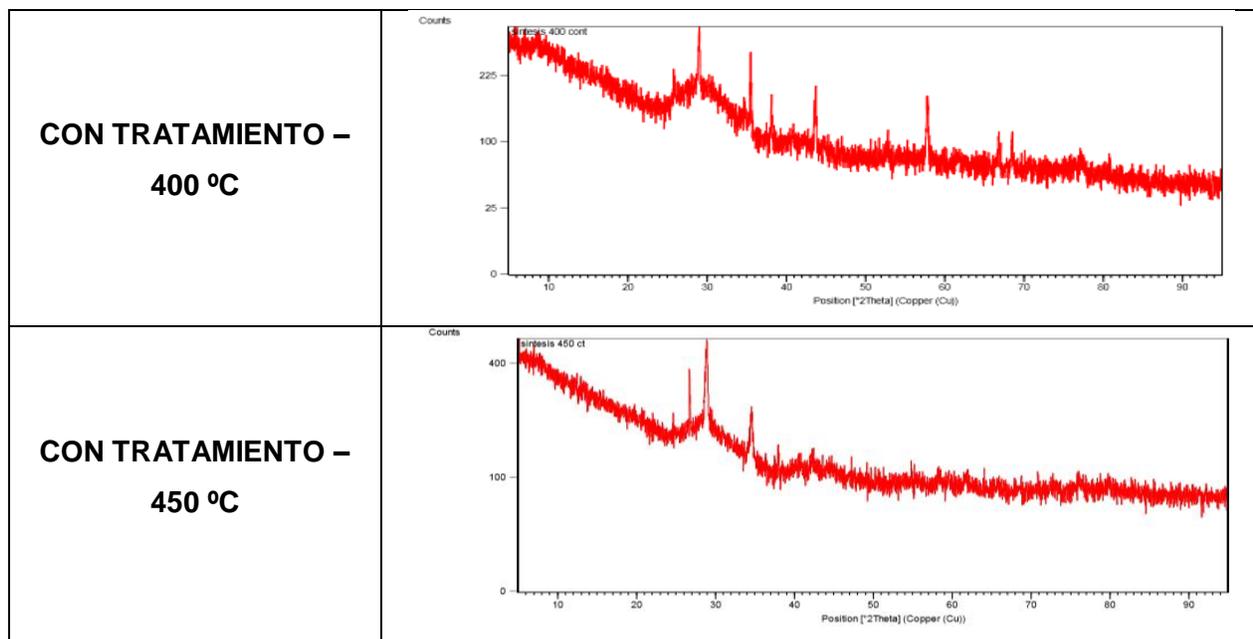
Fuente: *Synthesis of sodium silicate from South African coal fly ash and its use as an extender in oil well cement applications (Kaduku, Daramola, Obazu, & Iyuke, 2015).*

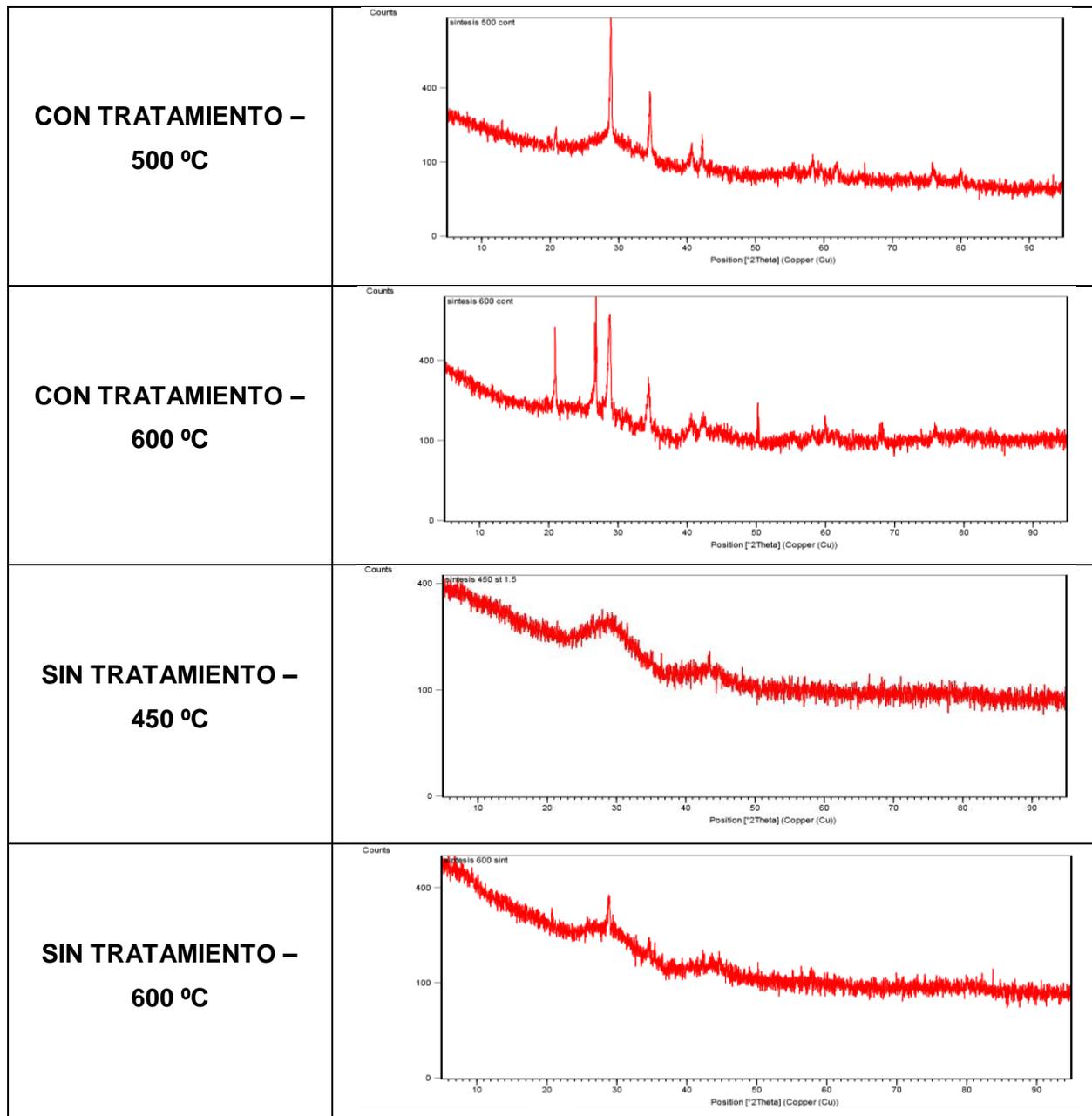
**Tabla 14. XRD de las muestras calcinadas con y sin tratamiento a diferentes temperaturas.**

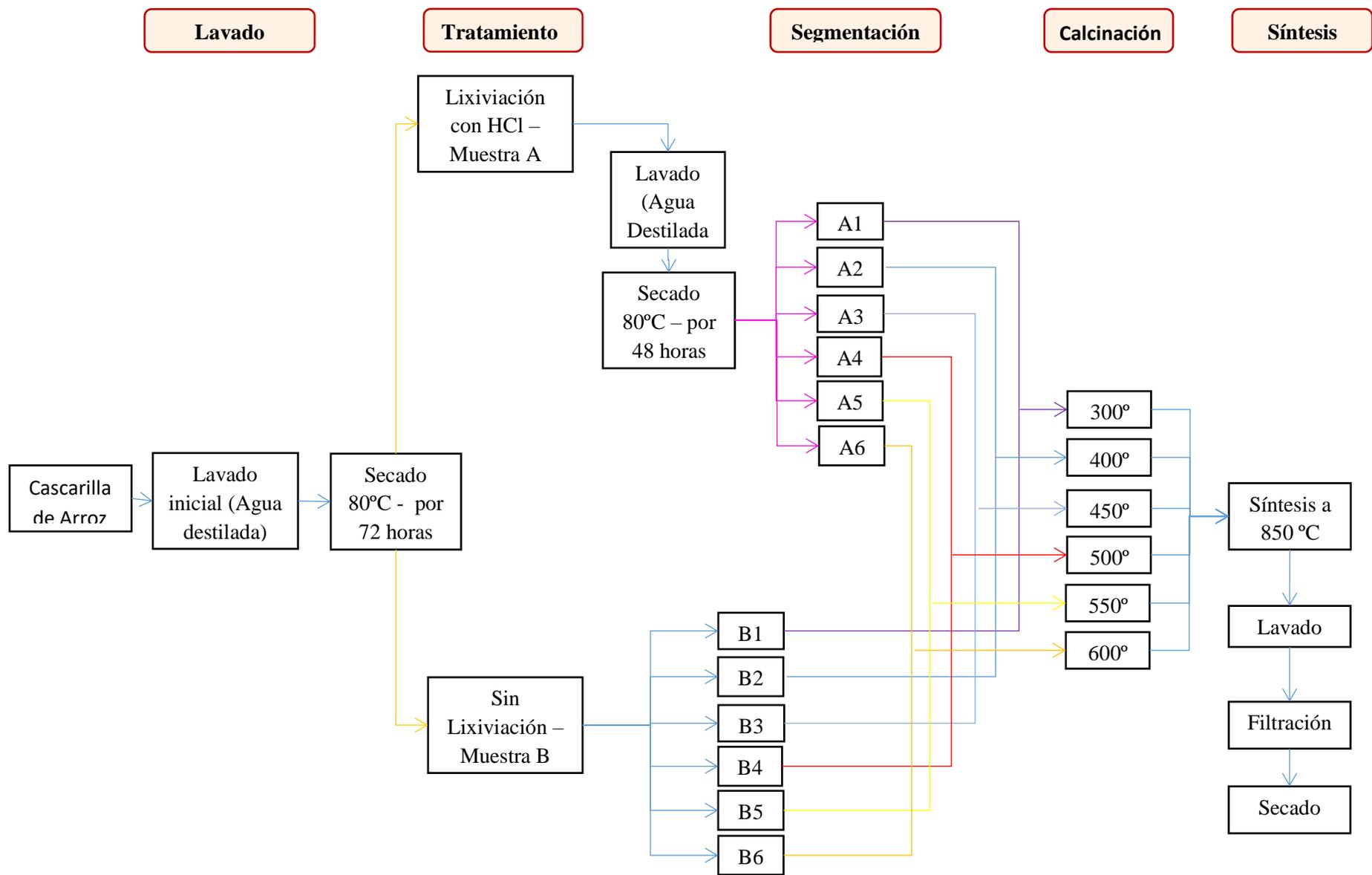
| CALCINACIÓN – XRD |                 |                 |
|-------------------|-----------------|-----------------|
| CON TRATAMIENTO   |                 |                 |
| TEMPERATURA (°C)  | SIN TRATAMIENTO | CON TRATAMIENTO |
| INICIAL           |                 |                 |
| 300               |                 |                 |
| 400               |                 |                 |
| 450               |                 |                 |



**Tabla 15. XRD de las muestras sintetizadas con y sin tratamiento a diferentes temperaturas**







**Figura 80. Esquema de la metodología.**

*Fuente: Autor*

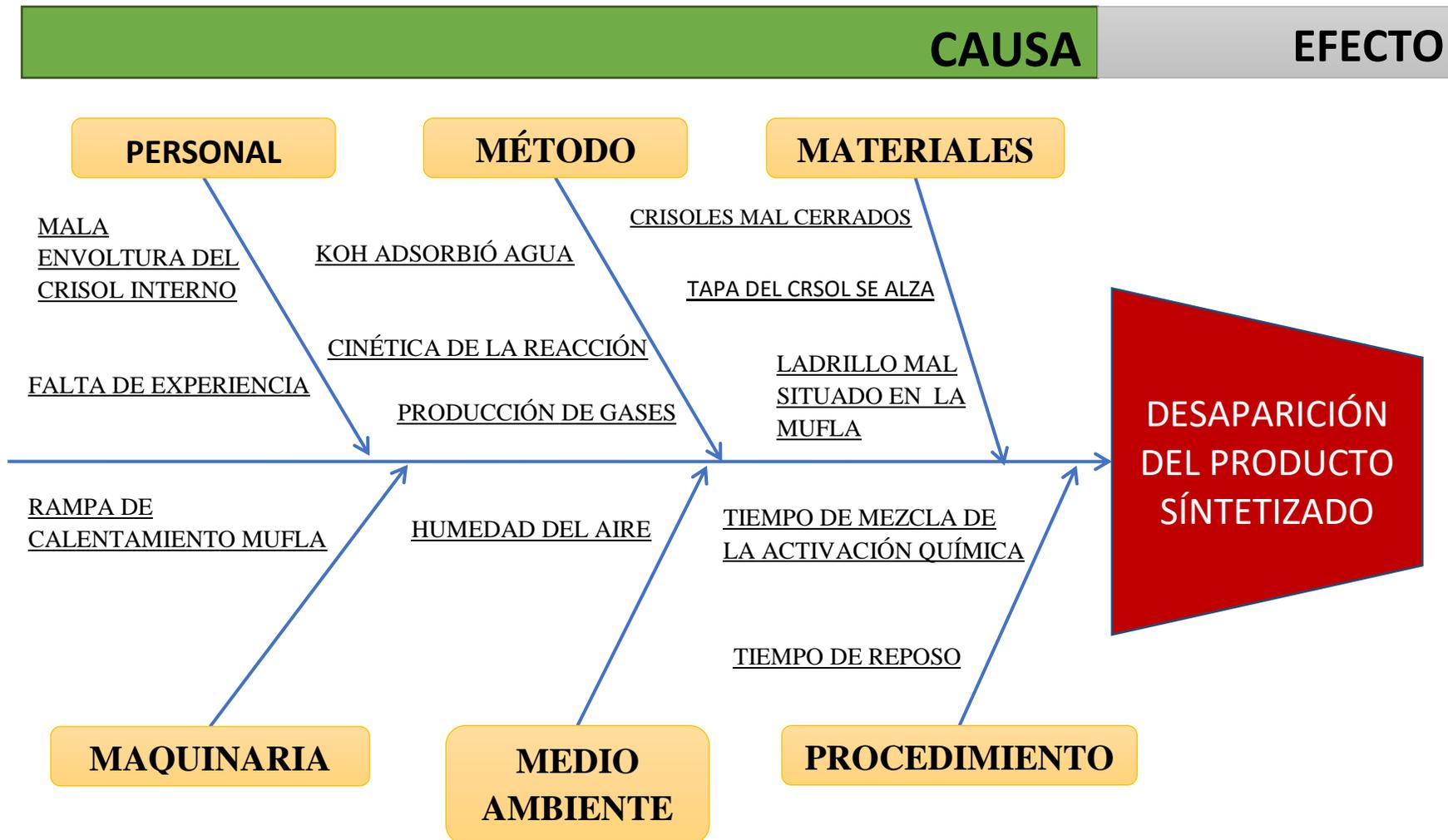


Figura 81. Diagrama Ishikawa sobre la desaparición del producto sintetizado.

Fuente: Autor