

# USO DEL SiO<sub>2</sub> OBTENIDO DE LA CASCARILLA DE ARROZ EN LA SÍNTESIS DE SILICATOS DE CALCIO

por

L.M. Ahumada & J.E. Rodríguez-Páez<sup>1</sup>

## Resumen

**Ahumada, L.M. & J.E. Rodríguez-Páez:** Uso del SiO<sub>2</sub> obtenido de la cascarilla de arroz en la síntesis de silicatos de calcio. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **30** (117): 581-594, 2006. ISSN 0370-3908.

La cascarilla de arroz es un desecho agro-industrial que se produce en altos volúmenes en zonas donde se siembra y se procesa la planta de arroz; este desecho se puede utilizar como fuente de silicio para la obtención de silicatos de calcio. Los silicatos de calcio se utilizan en la fabricación de ladrillos de cal y arena, en la industria del cemento, como material de relleno en las industrias de pinturas y plásticos y en la fabricación de porcelanas dieléctricas, entre otros múltiples usos. Muy recientemente se han comenzado a utilizar en la fabricación de vidrios bioactivos. En este trabajo se empleó el método de precipitación controlada para sintetizar silicatos de calcio. Se determinaron las condiciones óptimas de síntesis para obtener silicatos de calcio con una cierta composición y distribución de tamaño de partícula. Se analizaron los fenómenos fisicoquímicos que ocurren durante el proceso de síntesis y se estudio el efecto de ciertos parámetros del proceso tales como la concentración de los precursores, naturaleza del precipitante y la temperatura sobre las fases cristalinas que se obtienen al final del proceso. Se estudio la evolución de las fases cristalinas del compuesto al ser sometido a tratamientos térmicos; para ello se utilizó difracción de rayos X (DRX). Además se empleo análisis térmico (ATD/TG) para conocer el comportamiento del sólido ante tratamientos térmicos y Microscopia Electrónica de Transmisión (MET) para determinar la morfología y el tamaño de las partículas sintetizadas.

**Palabras clave:** Síntesis, silicatos de calcio, cascarilla de arroz, precipitación controlada.

## Abstract

The rice husk is an agroindustrial waste which is produced in large amounts where rice industry is established. The ash of rice husk can be used as a source of silicon to produce calcium silicates. These compounds are used to make bricks of lime and sand. In the cement industry, as filler material in paint and polymers industry and also to produce dielectric porcelain.

Recently, the calcium silicates have been used to manufacture bioactive glasses. In this work, the controlled precipitation method was used to synthesize calcium silicates. The best conditions of synthesis were determined to obtain compounds with a certain composition and distribution of particle

<sup>1</sup> Grupo CYTEMAC. Departamento de Física- FACNED. Universidad del Cauca. Calle 5 No. 4-70 Popayán - Cauca/Colombia

size. Moreover, It was analyzed the different physical-chemical phenomena that occur during the synthesis processes. Besides, It was studied the effects on certain conditions of the process such as precursors concentrations, nature of precipitant and temperature effect on the crystalline phases obtained at the end of the process. The evolution of crystalline phases during the thermal treatment was studied with X-ray diffraction (XRD). Other techniques of characterization used were the thermal analyses (DTA/TG) to know the evolution of the powers on thermal treatment and transmission electronic microscopy (TEM), to determine the morphology and the size of the synthesized particles.

**Key words:** Synthesis, calcium silicates, rice husk, controlled precipitation.

## 1. Introducción

La planta de arroz, científicamente denominada *Orizac sativa* y perteneciente a la familia de las gramíneas, está constituida por cuatro componentes principales: a) el germen, la parte más rica en nutrientes, ácidos grasos, aminoácidos y enzimas, y que se constituye en la parte germinal que da lugar al crecimiento del grano; b) el endospermo, que representa alrededor del 70% del volumen del grano y constituye al final del proceso el producto denominado arroz blanco; c) la cutícula o polvillo, el cual alcanza un 6.8% en volumen en el grano de arroz, utilizado como alimento para animales por su alto contenido de grasas y d) la cáscara o pajilla, que constituye aproximadamente 20% en peso del grano y que es separado en el proceso de pilado formándose verdaderas montañas de cascarilla al costado de los molinos, lo que ocasiona problemas de espacio por la acumulación de este desecho (Gutiérrez R., 1998). Normalmente, la cascarilla se incinera para reducir su volumen generando humos contaminantes. Como combustible genera calor, debido a su valor calorífico (aproximadamente 16720 kJ/kg), y la ceniza resultante contiene un porcentaje en sílice superior al 90%, lo cual la hace una potencial fuente de sílice. Las principales impurezas que contiene esta sílice son: calcio, potasio, magnesio y manganeso y como secundarias aluminio, hierro (10-20ppm), boro y fósforo. (1-40 ppm) (Rodríguez, J.E. et al., 1992); para obtener sílice de alta pureza es necesario eliminar estas impurezas.

Por otro lado, los silicatos de calcio son compuestos del sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O entre los que se destaca la wollastonita, la cual se origina principalmente de procesos hidrotermales de sedimentos de calizas mezcladas con sílice (Chen, Jeffrey et al., 2004, Kurczyk, H.G. et al., 1978). Otros compuestos de interés son el silicato dicálcico (SiO<sub>2</sub>.2CaO o C<sub>2</sub>S) y el tricálcico (SiO<sub>2</sub>.3CaO o C<sub>3</sub>S) que son fases importantes del cemento. El primero puede presentar cuatro formas polimórficas α, α', β y γ y las transformaciones entre ellas ocurren a temperaturas determinadas tal como se indican en la literatura (Older I. 2000). La fase γ-C<sub>2</sub>S (trigonal) es termodinámicamente

estable a temperatura ambiente, mientras que las modificaciones α, α'H, α'L (ortorrómbico) y la β- (monoclínico) son inestables termodinámicamente a cualquier temperatura. El β-C<sub>2</sub>S se genera durante el enfriamiento y es metaestable con relación al γ-C<sub>2</sub>S; la transformación β → γ puede ocurrir a una temperatura por debajo de 500°C. Para estabilizar la fase β del silicato dicálcico (C<sub>2</sub>S) se utilizan ciertos óxidos destacándose el MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O y K<sub>2</sub>O (Kurczyk H.G. et al., 1978, Older I. 2000, Goves G.W. 1983). El C<sub>3</sub>S puro presenta una estructura cristalina triclinica pero en solución sólida, cuando contiene pequeñas cantidades de óxidos como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO y/o CaO, puede transformarse a monoclinica o trigonal. El silicato tricálcico es termodinámicamente estable entre 1250°C y 2150°C y funde incongruentemente por encima de esta última temperatura (Taylor H.F. 1978); por debajo de 1250°C, el C<sub>3</sub>S es termodinámicamente inestable con relación al C<sub>2</sub>S y al CaO y en contacto con el agua se hidrata produciendo un silicato de calcio amorfo hidratado, fase C-S-H, e hidróxido de calcio como producto de hidratación (Rivera G.A. 1992).

Las aplicaciones más importantes de los silicatos de calcio se encuentran en la industria cerámica, fabricación de cerámicas tenaces y biocerámicas, en fundiciones metalúrgicas como aditivo fundente o simplemente como carga o recubrimiento, en la fabricación de porcelanas dieléctricas, en las pinturas, en la conformación de vidrios bioactivos (Kotsis I. et al., 1989), producción de resinas y plásticos (poliéster, polivinilo, nylon y polipropileno), como material reforzante mejorando las propiedades físicas, químicas y eléctricas del producto acabado (Taylor H.F. 1978). Los silicatos de calcio se han obtenido principalmente por reacción en estado sólido (Kurczyk H.G. et al., 1978, Kotsis I. et al., 1989, Ibáñez A. et al., 1993) mezclando homogéneamente limo y finos granos de sílice a una temperatura entre 700 y 800 °C, método hidrotermal (Chen J. et al., 2004, Kurczyk H.G. et al., 1978, Ibáñez A. et al., 1993, Tsunematsu S. et al., 2004) sometiendo a presión una solución acuosa; procedimiento vitrocerámico (Kurczyk H.G. et al., 1978, Ibáñez A. et al., 1993) fusionando una mezcla homogé-

nea de materias primas, cuarzo y carbonato de calcio, a temperaturas mayores de 1500°C y enfriando bruscamente el fundido; método Sol-Gel (Messing G. *et al.*, 1995) utilizando como precursor el tetraetil ortosilicato, TEOS, mezclándolo con una disolución acuosa de nitrato de calcio en presencia de ácido acético y de 2-propanol y síntesis a partir de sales fundidas (Kurczyk H.G. *et al.*, 1978, Ibáñez A. *et al.*, 1993) mediante reacciones de intercambio. En este trabajo se utilizó la sílice de la cascarilla de arroz para, a través del método de precipitación controlada, sintetizar silicatos de calcio. Los polvos cerámicos obtenidos se caracterizaron utilizando DRX para observar la evolución de fases durante las diferentes etapas del proceso, MET para determinar el tamaño y morfología de las partículas y ATD/TG para definir el comportamiento del polvo obtenido frente a tratamientos térmicos.

## 2. Procedimiento experimental

El SiO<sub>2</sub> que se utilizó en el presente proyecto se obtuvo de la cascarilla de arroz a través del proceso que se describe en la literatura (Chakraverty, A. *et al.*, 1988, Arcos C. 2004, Ahumada L.M. 2005). Se tomaron 4.20g de SiO<sub>2</sub> y se dispersaron en una solución acuosa sin y con HNO<sub>3</sub>, agitando el sistema a 400 r.p.m. Posteriormente se adicionaron a la solución 16.37g de acetato de calcio, Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (Analyticals), para formar una solución de acetato con una concentración de 0.05M, manteniendo el sistema en continua agitación. Se procedió a la adición de una base con el fin de favorecer la hidrólisis del Ca<sup>2+</sup>; para ello se utilizó el hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH Marca Mallinckrodt). El seguimiento de la variación del pH del sistema se realizó utilizando un pHmetro marca Metrohm 744.

### 2.1 Valoración potenciométrica

Este ensayo permitió determinar las principales etapas del proceso de síntesis, durante la adición de hidróxido de amonio, y establecer un medio de control para garantizar la reproducibilidad del método. El comportamiento de la curva de valoración potenciométrica, obtenida al adicionar el NH<sub>4</sub>OH al sistema, se determinó para diferentes relaciones CaO/SiO<sub>2</sub>. La curva de valoración potenciométrica se obtuvo utilizando un Dosimat marca Methrom 712, que permitió la adición controlada de la base, y un pH-metro para medir la variación del pH del sistema. El hidróxido de amonio concentrado se adicionó lentamente a la suspensión de SiO<sub>2</sub> con ácido, 0.1N de HNO<sub>3</sub>, o sin ácido que contenía el Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> en solución. Las relaciones porcentuales de silicio y calcio empleadas se escogieron con base en el diagrama de fases binario CaO-SiO<sub>2</sub> (Taylor H.F., 1978). Considerando la

síntesis de silicatos de calcio de interés tecnológico, que se encuentra reportados en la literatura (Treviño B. *et al.*, 2002), se eligieron los porcentajes 58/42, 70/30 y 75/25 en peso, para las relaciones CaO/SiO<sub>2</sub> (tabla 1), ya que con estas proporciones se podrían obtener las fases cristalinas β-C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>S y CS (wollastonita o parawollstonita) (Taylor H.F. 1978). Las muestras se referenciaron como A1S, A2S y A3S para composiciones 58/42, 70/30 y 75/25 respectivamente, sin ácido, y como A1C, A2C y A3C para las mismas composiciones pero utilizando ácido en el sistema durante su síntesis.

### 2.2 Obtención de la fase sólida

Para estudiar la síntesis de los silicatos de calcio se tomaron como variables: la concentración de los precursores, presencia o no de HNO<sub>3</sub> en el sistema, pH del sistema (entre 9-12) y temperatura (60°C). La suspensión final se dejó en reposo unas horas, se decantó y finalmente se secó en una estufa a 60°C con el fin de obtener un polvo cerámico; el sólido obtenido y molido se caracterizó con DRX, ATD/ TG y MET. El polvo cerámico sintetizado se sometió a tratamientos térmicos a 500°C, 1000°C y 1100°C durante dos horas a una velocidad de calentamiento de 5°C/min; estas muestras se caracterizaron utilizando DRX.

## 3. Resultados y análisis

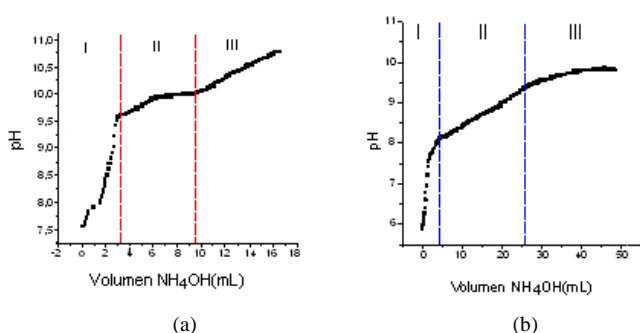
### 3.1 Valoración potenciométrica

En la curva de valoración potenciométrica de la figura 1, obtenida para el sistema 75/25 sin ácido, se observan tres regiones bien definidas si se considera su cambio de pendiente. En la primera región se presenta un aumento progresivo del pH, hasta pH 9.5, enriqueciéndose el sistema con especies OH<sup>-</sup> en solución. En la región II, a partir de un pH > 9.5, se deberían formar los pares iónicos CaOH<sup>+</sup> y otros complejos de calcio. Finalmente, en la región III, ocurre la precipitación de un compuesto de calcio, a un pH > 10.5, proceso que se evidenció por la formación de un sedimento en el fondo del recipiente. Para determinar el efecto del ácido, sobre el comportamiento del sistema

**Tabla 1.** Cantidad en gramos de los precursores de acetato de calcio y sílice, empleadas en la síntesis para las diferentes relaciones de CaO/SiO<sub>2</sub>

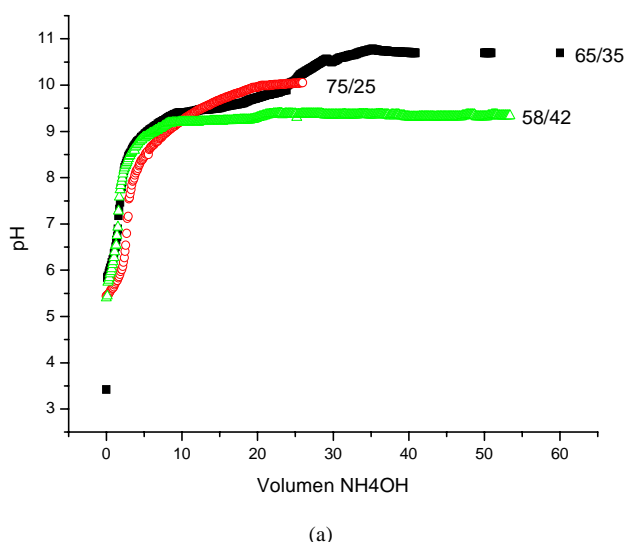
CaO/SiO <sub>2</sub> , % p/p*	58/42	65/35	70/30	75/25
Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> /g	16.37 g	18.35 g	19.79 g	21.17 g
SiO <sub>2</sub> /g	4.20 g	3.50 g	3.01 g	2.50 g

\* Indica el porcentaje peso a peso para obtener 10 g del producto final.



**Figura 1.** Curvas de valoración potenciométrica del sistema 75/25 CaO/SiO<sub>2</sub> sin ácido (a) y con HNO<sub>3</sub> 0.1M (b).

SiO<sub>2</sub>-Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, se adicionó HNO<sub>3</sub> a las soluciones. La curva de valoración potenciométrica, figura 1(b), presenta inicialmente un cambio abrupto, un aumento del pH de 5.5 a 7.5, con la adición de 0.7 mL de hidróxido de amonio. Este incremento se puede deber, principalmente, a la formación de CH<sub>3</sub>COOH en el sistema debido a la reacción de los iones H<sup>+</sup> presentes en solución y el CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> procedente de la disociación del acetato de calcio. Posteriormente, el pH aumenta lentamente hasta un pH 10 comportamiento que se puede justificar considerando la adsorción del OH<sup>-</sup> sobre la superficie de la sílice y la conformación de especies de calcio, CaOH<sup>+</sup> y Ca(OH)<sub>2</sub> principalmente; a un pH mayor a 10 deberían precipitarse compuestos de calcio. En la figura 2 se observan las curvas de valoración potenciométrica para diferentes concentraciones de los precursores de silicio y calcio. Para estos sistemas, las curvas de valoración potenciométricas, figura 2(a), son

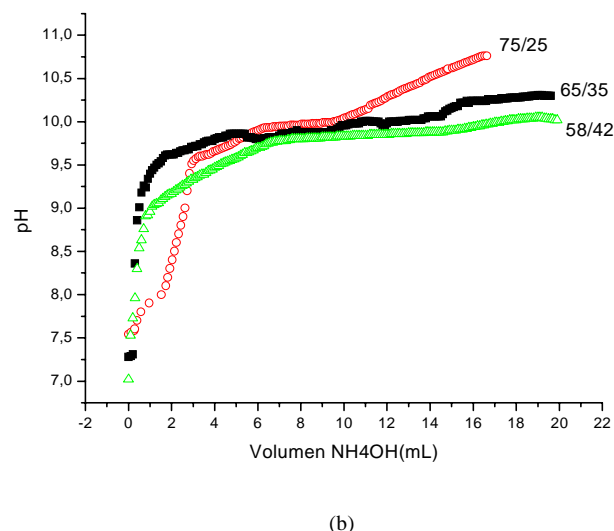


similares a la indicada en la figura 1(a), independiente de la relación CaO/SiO<sub>2</sub> utilizada; presentan un incremento abrupto en el pH al adicionar una poca cantidad de base. Las curvas potenciométricas para sistemas con ácido, figura 2(b), también son similares a la de la figura 1(b); el pH inicial tiene un valor mayor a 6.0 y presentan un apreciable incremento de este parámetro al adicionar pequeños volúmenes de NH<sub>4</sub>OH.

### 3.2 Principales reacciones que ocurren en el sistema SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> durante la adición del NH<sub>4</sub>OH

Con base en las curvas de valoración potenciométrica, la información bibliográfica y las observaciones de lo que sucedió durante la síntesis de los silicatos, se proponen algunas reacciones que permitirían justificar fenómenos fisicoquímicos que ocurren en el sistema.

Inicialmente se tiene en el sistema SiO<sub>2</sub> suspendido en agua, o en agua con HNO<sub>3</sub>, y acetato de calcio disuelto. Uno de los procesos que debe ocurrir, aún antes de la adición de la base, es la disolución de la sílice “amorfa” en el solvente. La sílice amorfa, proveniente de la cascarilla de arroz, no se solubiliza completamente (Cotton F.A., 1986); la solubilidad de la sílice amorfa, a valores de pH menores de 8, está en el rango de los 100 a 150 ppm a 20°C, y se incrementa con la temperatura (Iler R., 1979). La disolución del SiO<sub>2</sub> ocurre a través de reacciones de hidratación por medio de las cuales se forma el monómero ácido silícico, Si(OH)<sub>4</sub>, u otra especie soluble de sílice; esta reacción requiere de la presencia de OH<sup>-</sup> como catalizador

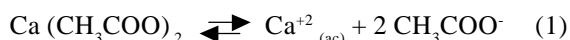


**Figura 2.** Curvas potenciométricas del sistema CaO/SiO<sub>2</sub> para distintas relaciones de SiO<sub>2</sub>/CaO 58/42, 65/35 y 75/25, precipitadas con hidróxido de amonio: (a) sin ácido y (b) con HNO<sub>3</sub> 0.1M en el sistema.

para favorecer la formación de los monómeros (Otterstedt, J.E. *et al.*, 1998).

Los OH<sup>-</sup> químisorbidos sobre los coloides de SiO<sub>2</sub> amorfo incrementan el número de coordinación del átomo de silicio superficial en más de cuatro, ocasionando que el enlace Si-O en la superficie se debilite y se desprenda un ion silicato, Si(OH)<sub>5</sub><sup>-</sup>. De acuerdo con la literatura (Otterstedt, J.E. *et al.*, 1998), para valores de pH < 3, la disolución del SiO<sub>2</sub> es poca porque la concentración de OH<sup>-</sup> es muy baja; al incrementar la cantidad de OH<sup>-</sup> en el sistema, por la adición de la base, se aumentaría la disolución de la sílice amorfa, siempre que no se dificulte la salida del Si(OH)<sub>5</sub><sup>-</sup> así como la adsorción del OH<sup>-</sup> al aumentar la carga superficial del SiO<sub>2</sub> por el incremento del pH en el sistema. Lo anterior se pudo comprobar experimentalmente ya que al disociarse el H<sub>2</sub>O, en iones H<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup>, los hidróxilos se adsorbieron sobre la superficie de las partículas de sílice quedando los H<sup>+</sup> en solución ocasionando una disminución en el pH del sistema acuoso. Para el sistema estudiado, el pH final de la suspensión que contenía el SiO<sub>2</sub> disperso fue de 4.48 diferente al ~ pH 7 correspondiente al agua destilada que se utilizó como solvente.

Al adicionar el acetato de calcio a la dispersión de SiO<sub>2</sub> se produjo un aumento del pH, alcanzándose un valor de 7.48, debido al carácter iónico que presenta esta sal (Manku J., 1992). Una reacción que ocurre previamente, antes de comenzar el suministro del NH<sub>4</sub>OH, es la disociación del acetato de calcio:



Debido a la alta concentración de acetato de calcio, 2.5M, se presentó el mencionado aumento apreciable del pH debido a la reacción del CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> con el agua y el aumento de la concentración de hidróxilos en el sistema:



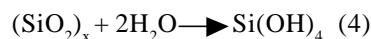
Dadas las características fisicoquímicas del calcio, carga efectiva baja y radio iónico grande, tienen muy baja probabilidad de ocurrencia las reacciones de hidrólisis de este catión; la literatura reporta como posible reacción durante la hidrólisis del calcio la siguiente (Baes C. *et al.*, 1976):



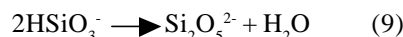
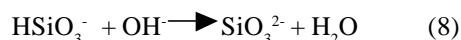
Por otro lado, el diagrama de carga formal Z en función del pH indica que la hidrólisis de cationes con valencias bajas (z<4) producen compuestos acuo, hidroxido o complejos acuo-hidroxido dependiendo del pH del siste-

ma (Greenwood N. N. *et al.*, 1995, Jolivet, 2000). De ahí que en la solución de calcio, catión con valencia +2, se debería presentar en todo el rango de pH el complejo acuo como especie predominante y solo a valores de pH mayores de 10 se podría esperar algún complejo acuo-hidroxido de calcio. Las reacciones 1, 2 y 3 ocurrirían simultáneamente con la disolución de la sílice.

Durante la adición de NH<sub>4</sub>OH, el hidróxido se disocia produciendo especies OH<sup>-</sup> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Observando la curva de valoración potenciométrica de la figura 1(a), inicialmente se presenta una variación abrupta del pH, de 7.5 a 8.0 región donde la sílice presenta su mínima solubilidad (Otterstedt, J.E. *et al.*, 1998), lo que indica una baja adsorción de OH<sup>-</sup> por parte del SiO<sub>2</sub> quedando muchos hidroxilos en solución. Por otro lado, los iones NH<sub>4</sub><sup>+</sup> provenientes del precipitante pueden reaccionar con el ion acetato existente en el sistema para formar NH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>COO. A un pH entre 8 y 9.5 todo el OH<sup>-</sup> suministrado a través del precipitante estaría en solución favoreciéndose la disolución de la sílice y por lo tanto el desprendimiento de Si(OH)<sub>4</sub>; este proceso se incrementaría al alcanzar el sistema un valor de pH entre 9.5 y 10.75 donde es muy importante la siguiente reacción (Otterstedt, J.E. *et al.*, 1998):



Considerando el producto de la reacción anterior, es posible que se conformen otros iones silicato a través de las siguientes reacciones (Iler R., 1979):

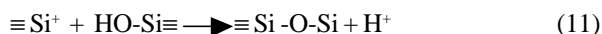
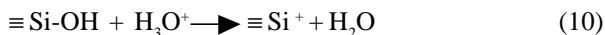


Por lo tanto, para altos valores de pH, las especies de silicio presentes en la solución serían: Si(OH)<sub>4</sub>, Si(OH)<sub>5</sub><sup>-</sup>, Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup> y SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Al tener un sistema silicio – calcio, como en el presente caso, el Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup> (ion disilicato) promovería la formación de complejos de iones disilicato en los cuales los enlaces Si-O-Ca estarían involucrados (Iler R., 1979).

### 3.3 Reacciones que ocurren en el sistema SiO<sub>2</sub> – HNO<sub>3</sub> - Ca(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> durante la adición del NH<sub>4</sub>OH

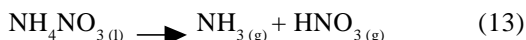
Se tiene en solución SiO<sub>2</sub> y HNO<sub>3</sub> 0.1M por lo que era de esperar que la solubilidad de la sílice amorfa disminuyera por la presencia del ácido nítrico tal como lo indica la literatura (Otterstedt, J.E. *et al.*, 1998), pero debido a

la baja concentración de ácido que se utilizó el efecto no fue tan marcado, razón por la cual el comportamiento de este sistema debe ser muy parecido al de  $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2$  descrito anteriormente. Según la literatura (Iler R., 1979), cuando se disuelve la sílice en ácido en un rango de pH de 1.5-2, se presenta una reacción catalizada por el ácido donde el ion  $\text{Si}^+$  se comporta como una especie intermedia:



La reacción entre la sílice y el ácido nítrico ocurriría con la liberación de protones hacia la solución, generando una disminución del pH.

Al adicionar hidróxido de amonio al sistema, los iones  $\text{H}^+$  existentes en solución neutralizan los  $\text{OH}^-$  provenientes de la base, además se requiere poca cantidad de  $\text{OH}^-$  para neutralizar el 0.02M de ácido y formar especies como  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , la cual se volatiliza a temperaturas moderadas entre 60 y 70°C como las utilizadas en el presente trabajo, condición que permitiría el desarrollo de las siguientes reacciones (Cotton F.A. et al., 1986) y la posterior volatilización del amoníaco y del ácido nítrico:



En la primera región de la curva potenciométrica, figura 2(a), no se consumen muchos  $\text{OH}^-$  quedando gran parte de estos en solución ocasionando un incremento abrupto del pH en la curva.

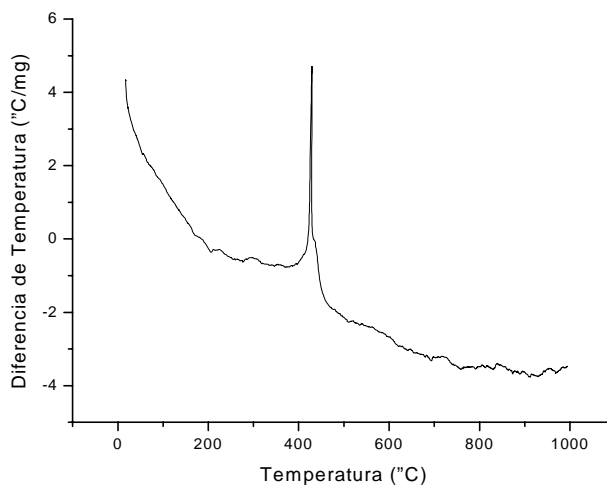
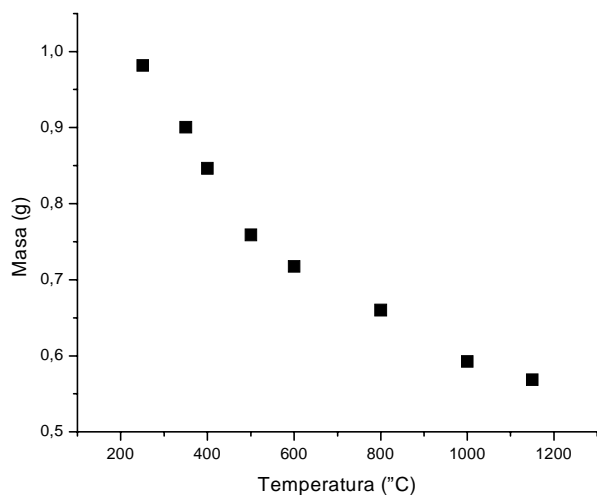


Figura 3. Análisis térmico de la muestra AIS: (a) curva de TG y (b) curva de ATD.

### 3.4 Caracterización de los polvos obtenidos

#### 3.4.1 Análisis térmico

Con el fin de determinar el efecto de los tratamientos térmicos sobre las muestras sólidas del sistema  $\text{CaO-SiO}_2$  sin y con  $\text{HNO}_3$ , con composiciones 58/42 y 75/25 precipitadas con  $\text{NH}_4\text{OH}$ , se realizaron ensayos de TG y ATD (figuras 3 y 4).

En la curva de TG para la muestra AIS, figura 3 (a), se observa que en todo el intervalo de duración del programa de calentamiento la muestra pierde peso; la mayor pérdida de peso ocurre entre 200 y 500°C. En la curva de ATD, figura 3 (b), el pico exotérmico a 429°C representa la descomposición del  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  que existe aún en la muestra secada a 60°C, como lo indican los resultados de DRX que se muestran más adelante. Muy cerca de este pico exotérmico, a continuación del mismo, hay un pequeño hombro que debe contener información de las transformaciones de fase que pueden ocurrir en la muestra AIS.

En la curva de TG de la muestra AIC, figura 4(a), se observa una gran pérdida de peso entre 250 y 500°C y por encima de esta temperatura la muestra continúa perdiendo peso a una menor velocidad; a partir de los 800°C el peso de la muestra es aproximadamente constante. La curva de ATD correspondiente a la muestra AIC, figura 4 (b), presenta un pico exotérmico, muy bien definido, a 438°C. Este pico contiene información tanto de la descomposición del acetato, que aún existe en la muestra secada a 60°C, así como de las transformaciones de fase que puede presentar la muestra durante su calentamiento. Aproximadamente a 670°C se observa una pequeña variación de la

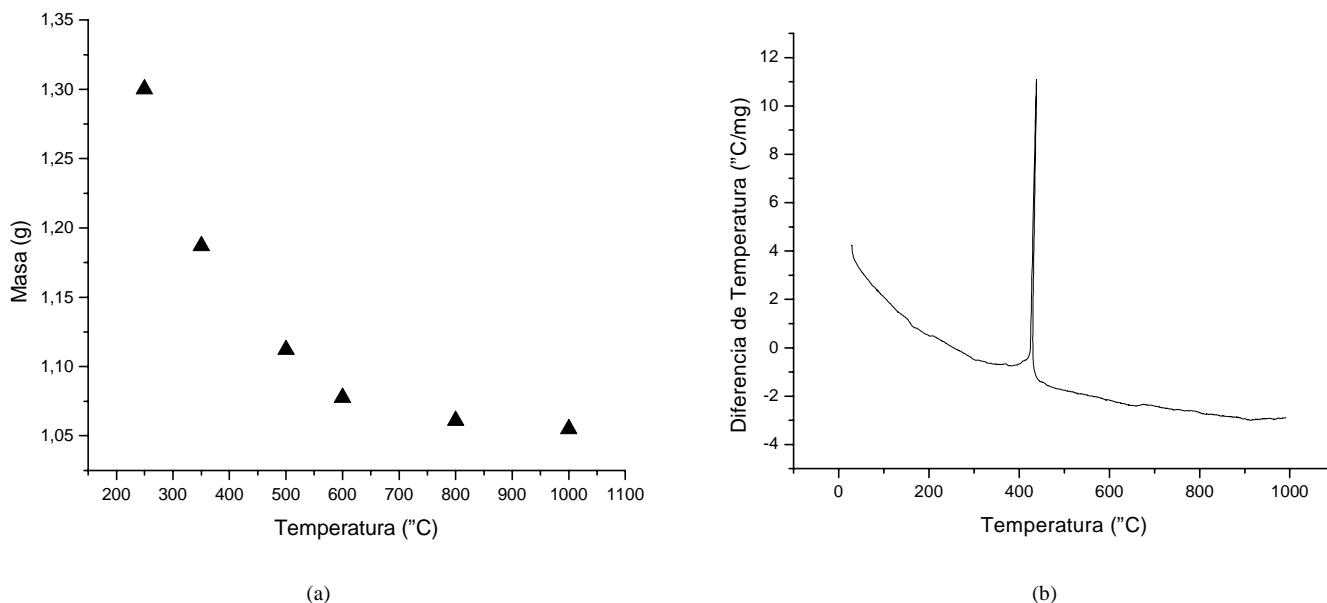


Figura 4. Análisis térmico de la muestra A1C: (a) curva de TG y (b) curva de ATD.

pendiente en la línea de base que puede representar una transformación de fase que experimenta la muestra. Según la literatura (Older I., 2000), al precalentar una muestra que contenga  $\beta$ -C<sub>2</sub>S, la curva ATD debería presentar un pequeño pico endotérmico alrededor de 700°C que representaría la transformación de fase  $\beta \rightarrow \alpha'$ -C<sub>2</sub>S.

Para las otras muestras, con diferentes concentraciones de SiO<sub>2</sub> y precursor de calcio, los resultados de TG y ATD son similares a los de las figuras 3 y 4 por lo que se puede realizar un análisis semejante al que se mencionó para las muestras A1.

### 3.4.2 Fases cristalinas presentes en los sólidos

Para determinar las fases cristalinas presentes en los sólidos, y ver su evolución al someterlas a diferentes tratamientos térmicos, se empleó difracción de rayos X (DRX).

En la figura 5 se muestran los difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas obtenidas al secar a 60°C la suspensión coloidal del sistema SiO<sub>2</sub>-Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NH<sub>4</sub>OH, en una relación 70/30 de CaO/SiO<sub>2</sub> (muestra A2S60), y tratadas térmicamente a 1100°C durante una hora (muestra A2S1100). El difractograma correspondiente a la muestra A2S60, figura 5 (a), indica que el sólido es amorfo y la forma del mismo coincide con el del SiO<sub>2</sub> obtenido de la cascarilla de arroz (Ahumada L.M., 2005, Arcos C., 2004). Al tratar el sólido a 1100°C, figura 5 (b), su difractograma muestra la presencia de

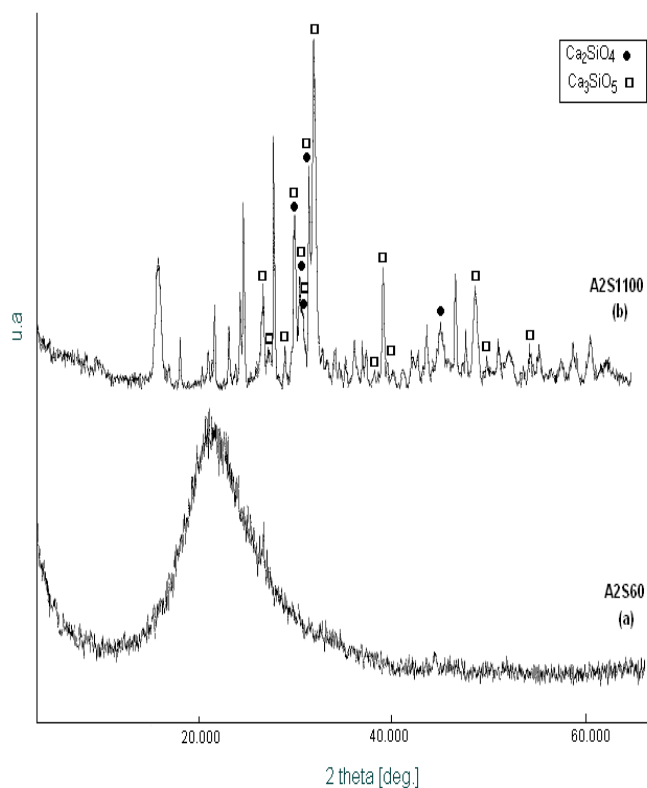
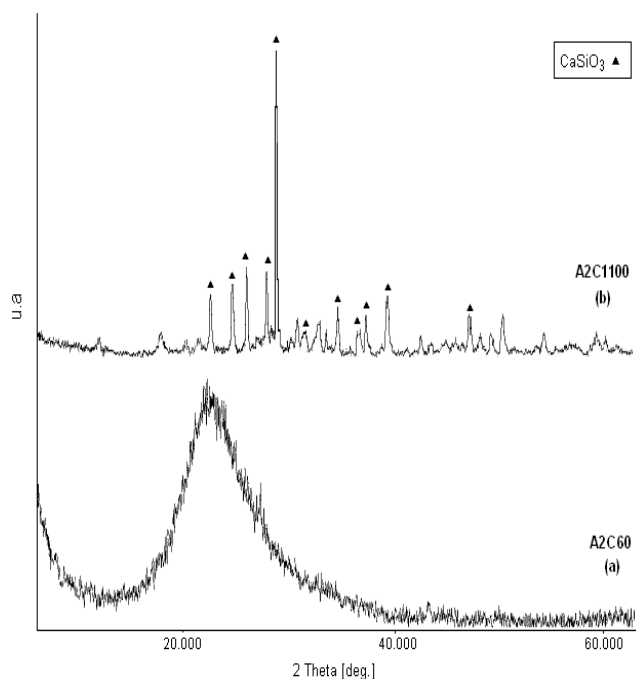


Figura 5. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas obtenidas del sistema SiO<sub>2</sub>-Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NH<sub>4</sub>OH, con una relación 70/30 de CaO/SiO<sub>2</sub>, secada a 60°C (A2S60) (a) y tratada térmicamente a 1100°C (A2S1100) (b).

$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (ortorrómbico) y  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  (rombohedral y monoclinico), estas últimas fases cristalinas de la familia de las que presentan propiedades cementantes.

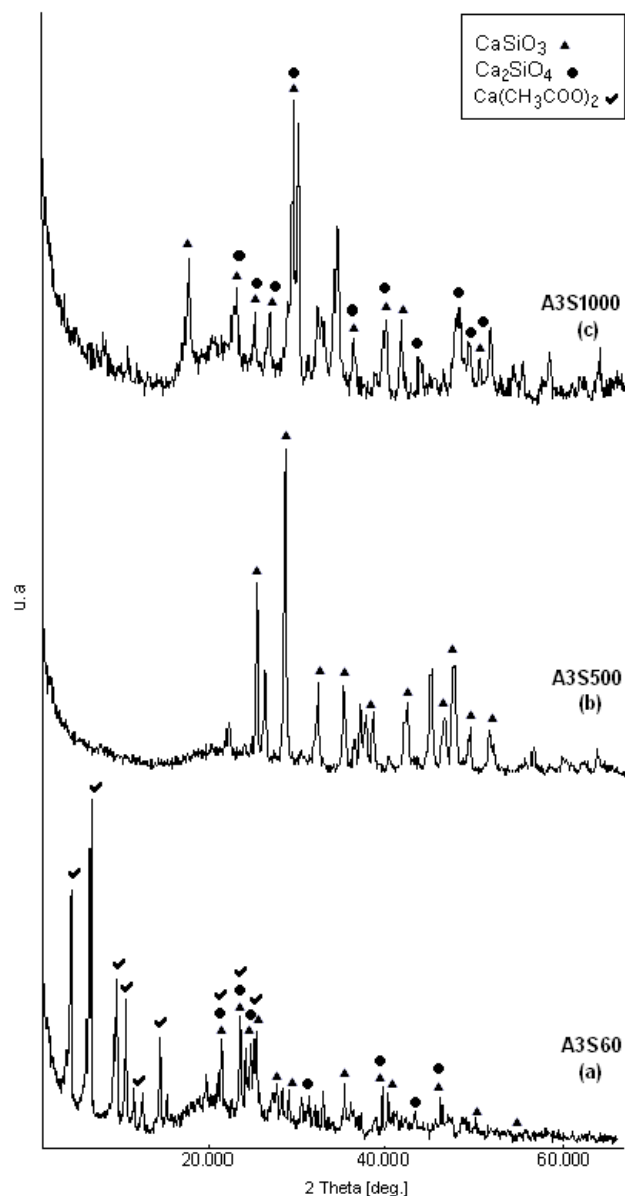
De acuerdo a los resultados, la fase amorfa que existe en la muestra A2S a  $60^\circ\text{C}$  se transforma, a través del tratamiento térmico a  $1100^\circ\text{C}$ , en  $\alpha'$ - $\text{C}_2\text{S}$ , fase que predomina por encima de los  $600^\circ\text{C}$  y que es el resultado de la transformación  $\beta \rightarrow \alpha'$  al calentar la muestra (Older I., 2000), y en las fases monoclinica y romboédrica del  $\text{C}_3\text{S}$  que son estables a temperaturas mayores de  $1000^\circ\text{C}$  (Taylor H.F., 1978); considerando estos resultados se puede concluir que en la muestra A2S1100 se han estabilizado fases de alta temperatura, tanto del  $\text{C}_2\text{S}$  y el  $\text{C}_3\text{S}$ , probablemente debido al pequeño tamaño de partícula del material en polvo.

En la figura 6 se muestran los difractogramas correspondientes a sólidos del sistema  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$  con una relación 70/30, con  $\text{HNO}_3$  0.1M, y precipitadas con amonio. Según los datos de DRX, la muestra secada a  $60^\circ\text{C}$  (figura 6 a) es amorfa y se transforma totalmente en  $\text{CaSiO}_3$ , triclinica (PDF 290372) y monoclinica (PDF 431460), al tratarla térmicamente a  $1100^\circ\text{C}$



**Figura 6.** Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas obtenidas del sistema  $\text{SiO}_2$ - $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ - $\text{HNO}_3$ - $\text{NH}_4\text{OH}$ , con una relación 70/30 de  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ ; secada a  $60^\circ\text{C}$  (A2C60) (a) y tratada térmicamente a  $1100^\circ\text{C}$  (A2C1100) (b).

Dado que la forma del difractograma de las muestras tratadas a  $60^\circ\text{C}$ , figuras 5(a) y 6(a), es similar al del  $\text{SiO}_2$  obtenido de la cascarilla de arroz (Arcos C. A., 2004), fuente de silicio para el presente trabajo, la primera impresión es de que no esta presente el calcio en el sólido. Esta incertidumbre se elimina cuando se tratan las muestras a  $1100^\circ\text{C}$  donde se hacen evidentes los picos característicos de los compuestos  $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  y  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ . Para



**Figura 7.** Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas obtenidas del sistema  $\text{SiO}_2$ - $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{NH}_4\text{OH}$ , con una relación 75/25 de  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ , secada a  $60^\circ\text{C}$  (A3S60) (a) y tratada térmicamente a  $500^\circ\text{C}$  (A3S500) (b) y  $1000^\circ\text{C}$  (A3S1000) (c) durante 5 minutos.



explicar esta evolución de fases se puede considerar que en las muestras secadas a 60°C se tienen partículas de SiO<sub>2</sub> cubiertas con complejos de calcio que se depositaron sobre la superficie de las mismas durante el proceso de adición del NH<sub>4</sub>OH; dado que el “core” de cada partícula es sílice, el difractograma indicaría la presencia de este óxido y no detectaría la presencia de compuestos de calcio debido al pequeño espesor que debe tener el recubrimiento conformado por ellos. Al calentar el sistema, y más a una temperatura de 1100°C, el calcio difundiría de la superficie de la partícula de sílice hacia el interior de la misma favoreciendo la reacción del calcio con el silicio y la formación de los silicatos de calcio mencionados anteriormente.

#### *Efecto de la temperatura de tratamiento*

En la tabla 2 se resumen las fases cristalinas presentes en las muestras sólidas obtenidas del sistema 75/25 de CaO/SiO<sub>2</sub>, sin ácido (figura 7) y con ácido (figura 8), además de las muestras tratadas térmicamente durante 5 minutos a diferentes temperaturas. Analizando los resultados de la tabla 2, la variación más notable se observa en las muestras del sistema con ácido, donde los difractogramas, figura 8, presentan una fase amorfa, lo que no sucede con las muestras obtenidas de un sistema sin ácido, figura 7.

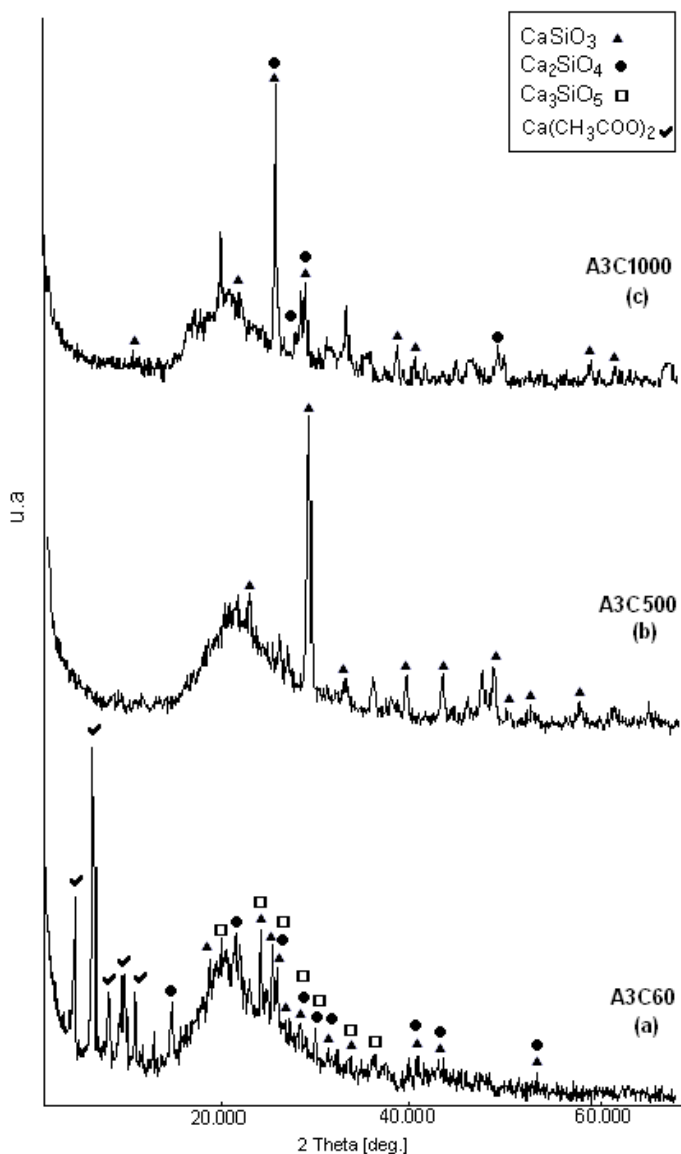
#### *Efecto de la concentración*

Para determinar el efecto de la relación de las concentraciones de los óxidos CaO/SiO<sub>2</sub>, sobre las fases que se obtienen a diferentes temperaturas, se consideraron las razones 58/42 y 75/25 para sistemas sin y con ácido, figuras 9 y 10. Considerando los difractogramas de la figura 9 se puede concluir que en las muestras tratadas a 60°C, además de la fase amorfa existe CaSiO<sub>3</sub> y Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> para la muestra A1S y Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> para la A3S. Para las muestras tratadas a 1000°C es evidente la existencia de wollastonita y para-wollastonita, además de Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, en la muestra A3S.

De los difractogramas de la figura 10 se puede concluir que en las muestras tratadas a 60°C existe CaSiO<sub>3</sub> y Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, además de una fase Ca<sub>8</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub> para la muestra A1C y Ca<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> para la A3C. Las muestras tratadas térmicamente a 500°C presentan una fase amorfa y CaSiO<sub>3</sub>, mientras que en las tratadas a 1000°C es evidente la presencia de parawollastonita, en la muestra A3C, y de Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> en ambas muestras.

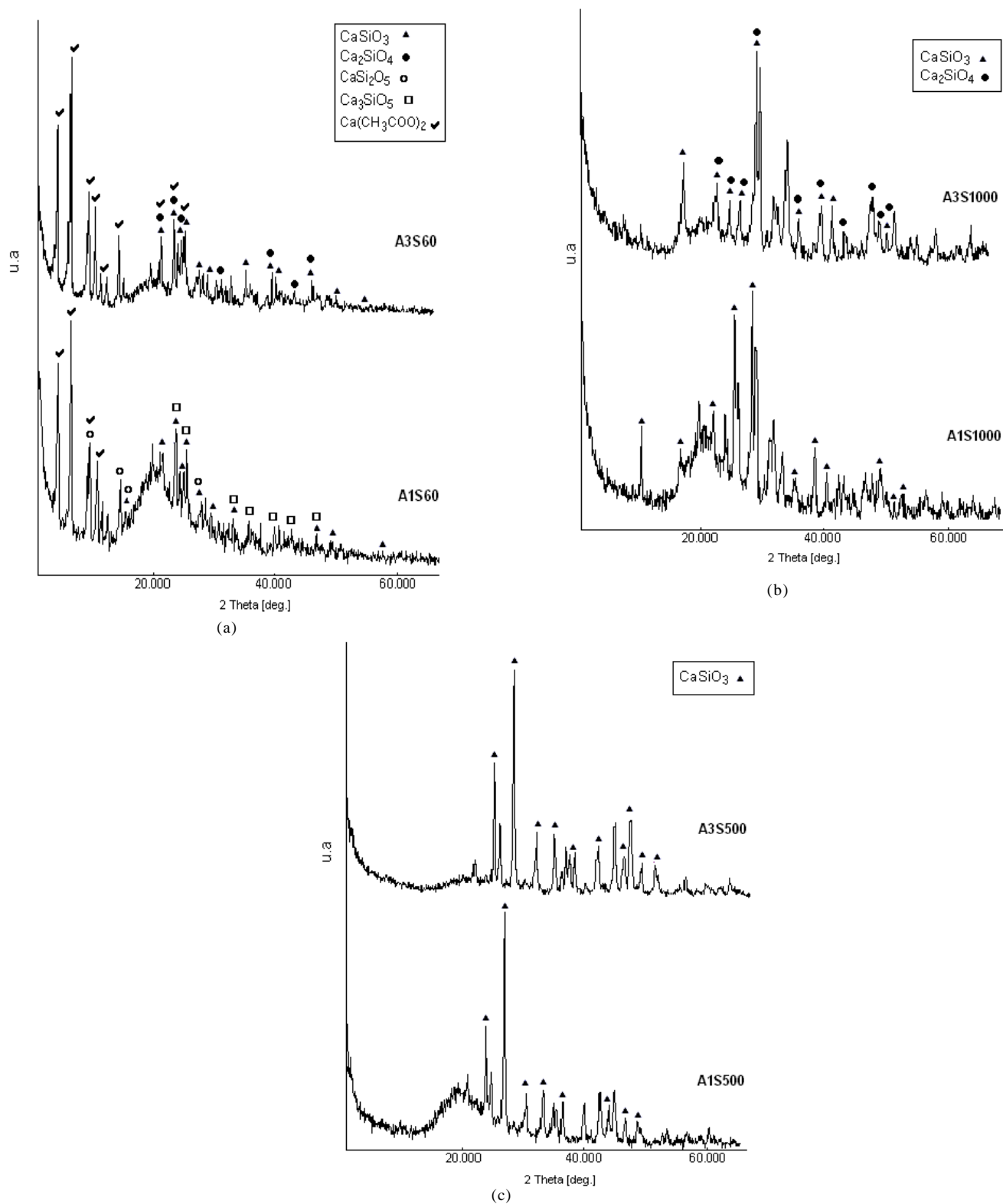
#### *3.4.3 Morfología y tamaño de partícula de los silicatos de calcio obtenidos*

La figura 11 muestra fotografías obtenidas con MET de los sólidos sintetizados del sistema CaO/SiO<sub>2</sub> para una

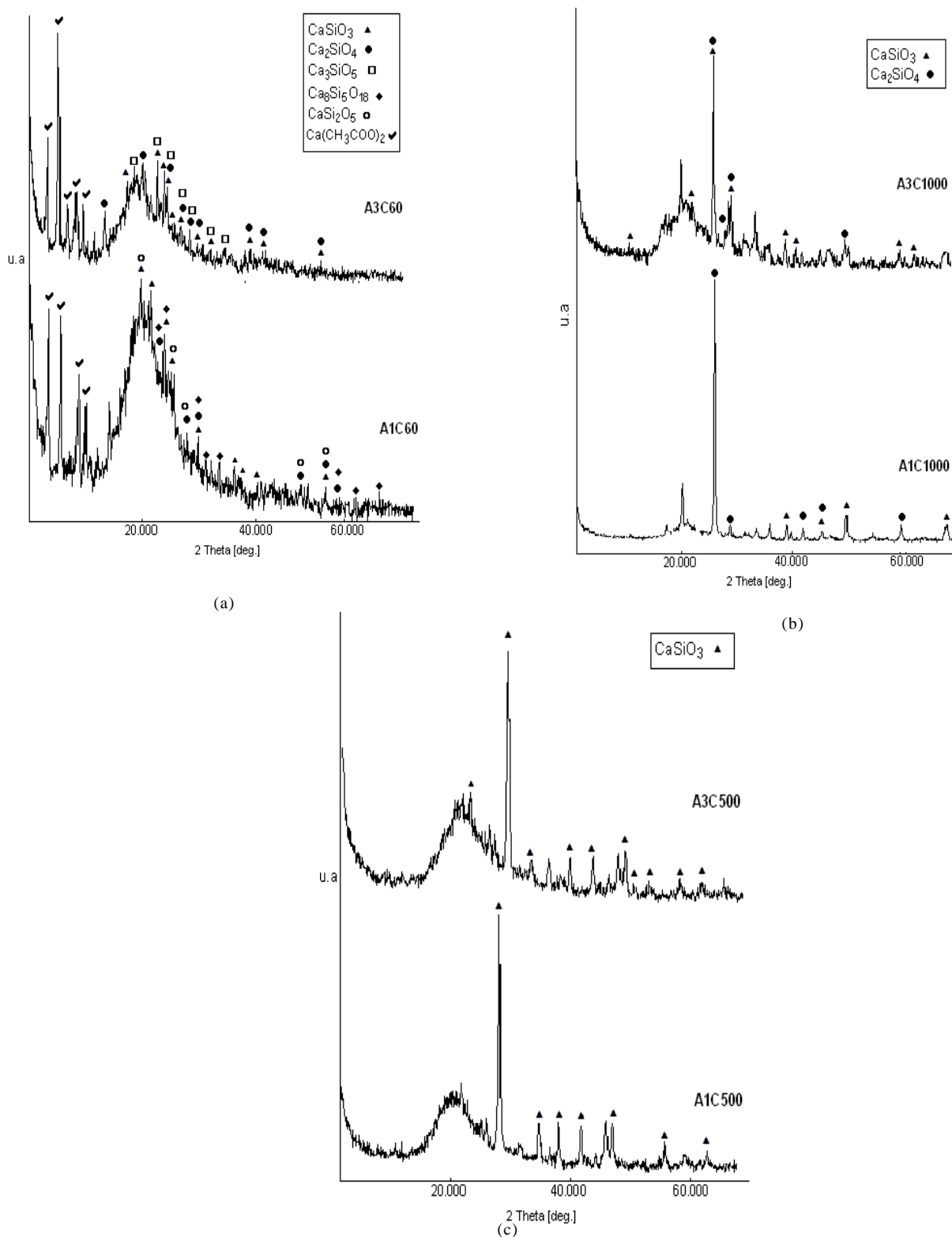


**Figura 8.** Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas obtenidas del sistema SiO<sub>2</sub>-Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>-HNO<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>OH, con una relación 75/25 de CaO/SiO<sub>2</sub>, secada a 60°C (A3C60) (a) y tratada térmicamente a 500°C (A3C500) (b) y 1000°C (A3C1000) (c) durante 5 minutos.

concentración de 75/25 de CaO/SiO<sub>2</sub>. La figura 11(a) muestra partículas del sistema 75/25 de CaO/SiO<sub>2</sub> sin ácido y la figura 11(b) partículas del mismo sistema pero con ácido. Se observa en estas fotografías que el tamaño de las partículas es nanométrico, < 200nm, y que forman aglomerados. Comparando las dos fotografías se observa que el sistema con ácido presenta pequeñas partículas, de forma alargada o esférica, y que conforman grandes aglomerados duros.



**Figura 9.** Difractogramas de rayos x correspondientes a muestras sólidas obtenidas del sistema  $\text{SiO}_2\text{-Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-H}_2\text{O-NH}_4\text{OH}$ , con una relación 58/42 y 75/25 secadas a  $60^\circ\text{C}$ (a) y tratadas térmicamente a  $500^\circ\text{C}$  (b) y  $1000^\circ\text{C}$ (c) durante 5 minutos.

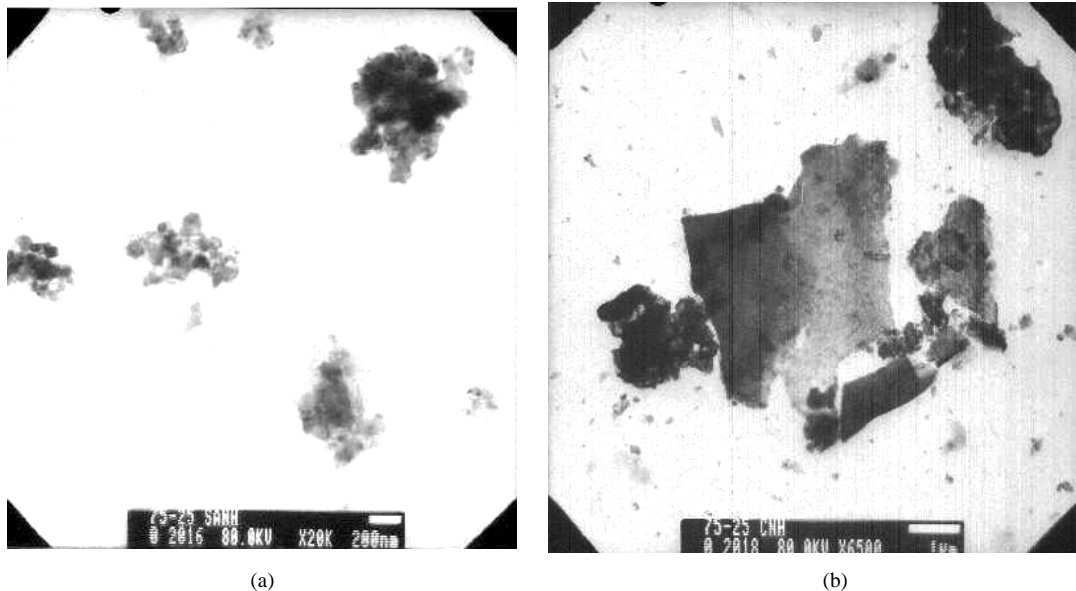


**Figura 10.** Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas obtenidas del sistema SiO<sub>2</sub>-Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>-HNO<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>OH, con una relación 58/42 (A1C) y 75/25 (A3C), secadas a 60°C (a) y tratadas térmicamente a 500°C (b) y 1000°C(c) durante 5 minutos.

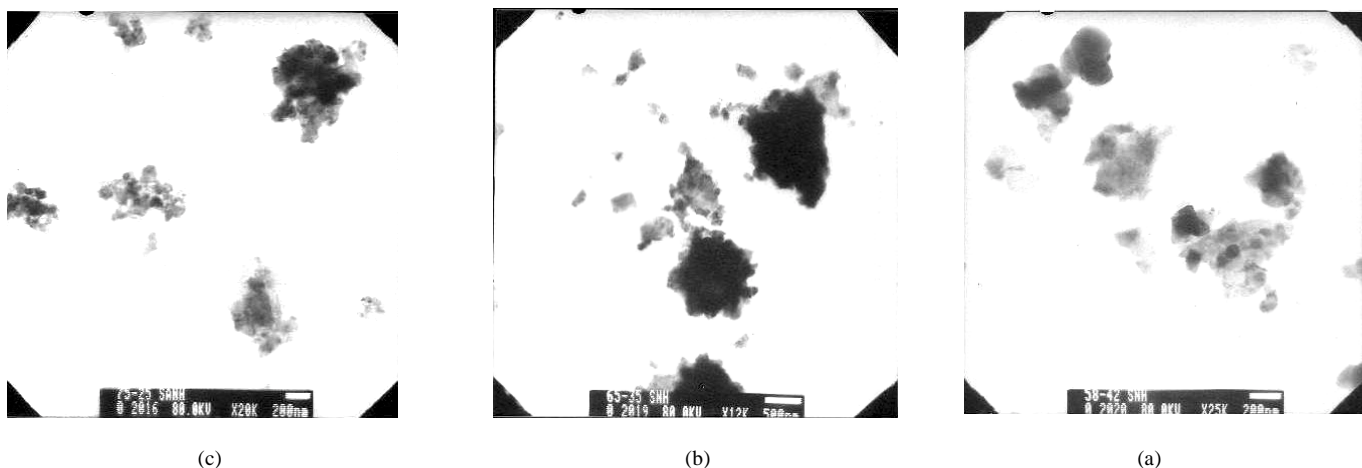
**Tabla 2.** Principales fases cristalinas presentes en muestras sólidas obtenidas del sistema 75/25 de CaO/SiO<sub>2</sub>, sin ácido y con ácido HNO<sub>3</sub>, secadas a 60°C y tratadas a 500 y 1000 °C .

Temperatura Muestra	60°C	500°C	1000°C
A3S	<ul style="list-style-type: none"> <li>- CaSiO<sub>3</sub> -monocl nica (PDF 270088), tr clinico (PDF 420547), (SEC) (PDF 460044)</li> <li>- Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-ortorr mbica (PDF 200237),( SEC) (PDF 310302), hexagonal (PDF 231042)</li> <li>- (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Ca5H<sub>2</sub>O (PDF 190199)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- CaSiO<sub>3</sub> - tricl nico (PDF 420550), ortorr mbica (PDF290368)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- CaSiO<sub>3</sub> monocl nico (PDF 431460), tricl nico (PDF 420547)</li> <li>- Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-ortorr mbico (PDF 310299), monocl nico (PDF 330302)</li> </ul>
A3C	<p>Fase amorfa</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- CaSiO<sub>3</sub> -monocl nico (PDF 431460), tricl nico (PDF 310300)</li> <li>- Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>- ortorr mbico (PDF 240234), hexagonal (PDF 231042)</li> <li>- Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>- ortorr mbico (PDF 160407)</li> <li>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Ca5H<sub>2</sub>O- (PDF 190199)</li> </ul>	<p>Fase amorfa</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- CaSiO<sub>3</sub> - tricl nico (PDF 420550), (SEC) (PDF 450156)</li> </ul>	<p>Fase amorfa</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- CaSiO<sub>3</sub> monocl nica (PDF 431460)</li> <li>- Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> - (SEC) (PDF 310302)</li> </ul>

SEC: estructura cristalina sin identificar.



**Figura 11.** Partículas del sistema 75/25 de CaO/SiO<sub>2</sub> obtenidas utilizando NH<sub>4</sub>OH como precipitante y que corresponden a sistemas: (a) sin ácido y (b) con HNO<sub>3</sub>.



**Figura 12.** Fotografías obtenidas por MET de sistemas sin ácido con distintas relaciones CaO/SiO<sub>2</sub>, precipitadas con NH<sub>4</sub>OH: (a) concentración 58/42, (b) 65/35 y (c) 75/25.

El efecto de la concentración de CaO/SiO<sub>2</sub> en los sistemas estudiados, sobre el tamaño y morfología de las partículas, se observa en la figura 12. Se ve en todas las muestras pequeños aglomerados conformados por partículas manométricas (< 200 nm); aún estos aglomerados presentan tamaño manométrico. No se observa una gran diferencia en el tamaño y la morfología de las partículas para las diferentes concentraciones estudiadas por lo que se puede concluir que la relación CaO/SiO<sub>2</sub> no tiene un efecto apreciable sobre estos parámetros.

#### 4. Conclusiones

Considerando los resultados obtenidos en el presente trabajo se puede concluir lo siguiente:

1. Se estructuró un método de síntesis para obtener silicatos de calcio utilizando como fuente de silicio el SiO<sub>2</sub> obtenido de la cascarilla de arroz. Para garantizar la reproducibilidad del método se utilizaron como medio de control las curvas de valoración potenciométricas del sistema acuoso silicio-calcio, empleando como precipitante NH<sub>4</sub>OH. Definidas las etapas del proceso, a partir de las curvas de valoración, se realizó un estudio de los procesos fisicoquímicos más importantes que ocurren en el sistema: la disolución del SiO<sub>2</sub> amorfo y la formación de complejos de calcio, principalmente pares iónicos Ca:OH<sup>+</sup>.
2. La reactividad del sistema silicio-calcio permitió obtener a bajas temperaturas silicatos de calcio para algunas de las composiciones de CaO/SiO<sub>2</sub> estudiadas. Con base en los resultados de DRX se puede concluir

que el SiO<sub>2</sub> amorfo sirvió como sustrato para que se depositaran sobre él complejos de calcio; es evidente en los difractogramas de las muestras tratadas a bajas temperaturas el “lomo” característica del SiO<sub>2</sub> amorfo. Al aumentar la temperatura del tratamiento térmico, el calcio difundió a través del SiO<sub>2</sub> favoreciéndose la reacción del Si y el Ca y por lo tanto la formación de los silicatos de calcio: a 500°C de CaSiO<sub>3</sub> y a 1000°C de Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, principalmente.

3. El tamaño de partícula de los polvos cerámicos obtenidos, utilizando el método de síntesis desarrollado, es manométrico (< 200nm) aunque forman aglomerados que van desde los cientos de manómetros hasta unas cuantas micras. El tamaño manométrico de las partículas permitió la estabilización de las fases de silicatos de calcio de alta temperatura a temperatura ambiente, entre ellas el Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> y el Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>.

#### 5. Agradecimientos

Este trabajo fue realizado gracias al proyecto COLCIENCIAS código 1103 -08-12132. Agradecimientos especiales a la VRI y a la Licenciada Patricia Mosquera de la Unidad de Microscopia Electrónica de la Universidad del Cauca.

#### 6. Bibliografía

- Ahumada, L. M. 2005. “Síntesis y caracterización de silicatos de calcio utilizando como precursor de sílice la cascarilla de arroz”, Trabajo de Grado. Universidad del Cauca. Facultad de Ciencias Naturales Exactas y de la Educación.

- Arcos, C.** 2004. "Obtención biomimética de películas delgadas a partir de las monocapas moleculares de langmuir blodgett", p. 103. Trabajo de grado. Universidad del Cauca. Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación.
- Baes C., Mesmer, R.** 1976. The hydrolysis of cations. A Willey-Interscience publication., John Wiley & Sons, New York.
- 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**: 21-24.
- Chen, J., Thomas, J., Taylor, F.W., Jennings, H.M.** 2004. Solubility and structure of calcium silicate hydrate, *Cement and Concrete Research*, **20** (20): 1-21.
- Cotton, F.A. & Wilkinson, G.** 1986. Química inorgánica avanzada. Limusa, México.
- Goves, G.W.** 1983. Phase transformations in dicalcium silicate, *Journal of Materials Science*, **18**: 1615-1624.
- Greenwood, N.N & Earnshaw, A.** 1995. Chemistry of the elements. Butterworth – Heineman Ltd., p. 23, 122.
- Gutiérrez, R.** 1998. La cascarilla de arroz como fuente energética, Instituto Colombiano de productores de Cemento I.C.P.C, Centro de documentación: 4-9
- Ibáñez, A. & Sandoval, F.** 1993. La Wollastonita: propiedades, síntesis y aplicaciones cerámicas, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, **32** (6): 349-361.
- Jolivet, J.** 2000. Metal oxide chemistry and synthesis, John Wiley & Sons, LTD.
- Kotsis, I. & Balogh, A.** 1989. Synthesis of Wollastonite, *Ceramics International*, **15**: 79-85.
- Kurczyk, H.G. & Wuhrer, J.** 1978. Synthetic Wollastonite and its Use in ceramic Bodies, *J. Soc. Chem* 1-6.
- Iler, R.** 1979. The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry, A Wiley – Interscience Publication, New York .
- Manku, J.** 1992. Principios de Química Inorgánica, Ed. Limusa, México.
- Messing, G. & Hirano, S.** 1995. Ceramic Processing Science and Technology. United States of America : Ceramic Transactions **51**: 550-553.
- Older, I.** 2000. Special Inorganic Cements. Ed. 1: E&FN SPON, New York.
- Otterstedt, J.E. & Brandreth, D.** 1998. Small Particles Technology. Plenum Press, New York.
- Rivera, G.A.** 1992. Concreto Simple. Universidad del Cauca, Popayán.
- Rodríguez, J.E., Vivas G. & Montalvo L.** 1992. Fuentes Biológicas de Silicio: Cascarilla de arroz, Unicauca Ciencia 1-4.
- Taylor, H.F.** 1978. La química de los cementos., Urmo de Ediciones., Vol. I. España.
- Treviño, B. & Gómez, I.** 2002. Obtención de fases del cemento utilizando desechos agrícolas e industriales, *Ciencia UNAL*. **5** (2): 190-196.
- Tsunematsu, S. & Inoue, K.** 2004. Improvement of acid resistance of calcium silicate hydrate by thermal treatment, *Cement and Concrete Research* **34**: 717-720.

Recibido el 19 de octubre de 2005

Aceptado para su publicación el 4 de diciembre de 2006