



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICAS

INFORME DE MATERIA INTEGRADORA

“Obtención de grafeno a partir de cascarilla de arroz
ecuatoriana”

Previo a la obtención del título de
INGENIERA QUÍMICA

Autora
SAMYA ANDREA MOREJÓN JÁCOME

GUAYAQUIL-ECUADOR
AÑO 2017

RESUMEN

El presente proyecto tiene como objetivo analizar la factibilidad de obtención de grafeno a partir de cascarilla de arroz ecuatoriana, mediante la síntesis con hidróxido de potasio, con el fin de darle un valor agregado y evitar su incineración no controlada, en perjuicio del ambiente. La metodología se basa en el procedimiento propuesto por Muramatsu et al., 2014, en conjunto con las condiciones adecuadas para la calcinación y síntesis publicadas por Rhee et al., 2016; que involucran la calcinación de la cascarilla de arroz a 600°C por una hora, pulverizado y mezcla de las cenizas obtenidas con hidróxido de potasio en una relación 4:1 masa, calentamiento de la mezcla a 850°C durante dos horas y finalmente, el lavado del producto con agua destilada y secado a 100°C por 24 horas. Se realizaron 17 ensayos bajo este proceso de los cuales sólo tres resultaron exitosos, al tener una apariencia de polvo negro propio del carbono. El material sintetizado se caracterizó por microscopía electrónica de barrido con espectroscopia de dispersión de rayos X, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, análisis termogravimétrico con calorimetría diferencial de barrido y difracción de rayos x. El resultado son cenizas sintetizadas con un contenido de carbono superior al 95% y morfología similar a la del grafeno reportada en la literatura, haciendo factible el uso de cascarilla de arroz para este propósito.

Palabras de clave: grafeno, cascarilla de arroz, hidróxido de potasio, síntesis.

ABSTRACT

The present project aims to analyze the feasibility of obtaining graphene from ecuadorian rice husks by the synthesis with potassium hydroxide, in order to give it an added value to avoid its incineration causing environmental contamination. The methodology is based on the process proposed by Muramatsu et al., 2014, in conjunction with the appropriate conditions for the calcination and synthesis published by Rhee et al., 2016; that is, by calcining the shell at 600 °C for 1 hour then by spraying and mixing it with potassium hydroxide in a 4:1 mass ratio and placing it in a muffle at 850 °C for 2 hours, and finally being washed with distilled water and dried at 100 °C for 24 hours. 17 trials were performed under this process, of which only 3 were successful, having a black powder appearance which is a basic characteristic of a carbon material. The synthesized material was characterized by scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis with differential scanning calorimetry and x-ray diffraction. The results are synthesized ashes with carbon content higher than 95% and morphology similar to that of graphene reported in the literature, making possible the use of ecuadorian rice husks.

Key words: graphene, rice husks, potassium hydroxide, synthesis.

DEDICATORIA

A Dios por guiarme e iluminarme con su Santo Espíritu durante toda mi vida.

A mi familia por haberme traído hasta este momento, gracias mamá Olga por ser el pilar fundamental de mi educación académica y espiritual representas hoy el éxito que cualquier madre espera alcanzar al ver a tu última hija en la culminación de su preparación profesional, gracias papá Oswaldo por tu paciencia y sabios consejos y a mis hermanas Karla y Renata por ser parte de mi vida.

Por último, a mis profesores, compañeros y amigos que hicieron de mi experiencia por ESPOL única.

AGRADECIMIENTO

A Dios, a mi familia y de manera especial a Tom Jiménez.

A mi tutora Ph.D. Ana Luisa Rivas Fermin por brindarme la oportunidad de trabajar con ella, por su dedicación, predisposición y ánimo durante todo el desarrollo del presente trabajo.

Al Laboratorio de Ensayos Metrológicos y Materiales por su apoyo académico, sobre todo a los ingenieros Julio Cáceres, Mónica Chávez, Carlos Parra y Grace Vera por sus enseñanzas.

A los profesores y técnicos docentes del Departamento de Ciencias Químicas por el préstamo de equipos y laboratorios.

DECLARACIÓN EXPRESA

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

Samya Andrea Morejón Jácome

ACRÓNIMOS

AGROCALIDAD	Agencia Ecuatoriana de Aseguramiento de la Calidad del Agro
ASE	Alta Superficie Específica
TGA	Análisis Termogravimétrico Thermogravimetric Analysis
ASTM	Asociación Americana de Ensayo de Materiales American Society of Testing Materials
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido Differential Scanning Calorimetry
CA	Cascarilla de Arroz
CCA	Cenizas de Cascarilla de Arroz
CS	Cenizas sintetizadas
XRD	Difracción de Rayos X X-Ray Diffraction
OLED	Diodo Orgánico de Emisión de Luz Organic Light - Emitting Diode
2D	Dos Dimensiones
ESPAC	Encuesta de Superficie y Producción Agropecuaria Continua
XPS	Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X X-ray Photoelectron Spectroscopy
FTIR	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier Fourier Transform Infrared Spectroscopy
EDX/EDS	Espectroscopía por Energía Dispersiva de Rayos X Energy Dispersive X-Ray Analysis
FCNM	Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
FIMCP	Facultad de Ingeniería Mecánica y Ciencias de la Producción
GCA	Grafeno de Cascarilla de Arroz
LEMAT	Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales
BET	Método de Brunauer-Emmett-Teller
AFM	Microscopía de Fuerza Atómica Atomic Force Microscopy
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido

	Scanning Electron Microscope
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión Transmission Electron Microscopy
STM	Microscopia de Túnel de Exploración Scanning Tunneling Microscope
MAGAP	Ministerio de Agricultura, Ganadería, Acuicultura y Pesca
N/A	No aplica
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y Agricultura Food and Agriculture Organization of the United Nations
LCD	Pantalla de Cristal Líquido Liquid Cristal Display
PVC	Policloruro de vinilo
PRONACA	Procesadora Nacional de Alimentos
SDT	Técnica Diferencial Simultánea Simultaneous Differential Technique
UV-Vis	Ultravioleta-Visible

TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTO	i
DECLARACIÓN EXPRESA	ii
ACRÓNIMOS	iii
TABLA DE CONTENIDO	v
INDICE DE FIGURAS	viii
ÍNDICE DE TABLAS	x
CAPÍTULO 1	1
INTRODUCCIÓN	1
1.1 Antecedentes	1
1.2 Planteamiento del problema	2
1.3 Justificación	3
1.4 Hipótesis	4
1.5 Objetivos	4
1.5.1 Objetivo general.....	4
1.5.2 Objetivos específicos.....	4
1.6 Metodología	5
CAPÍTULO 2	7
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1 Cascarilla de arroz	7
2.1.1 Propiedades de la cascarilla de arroz.....	7
2.1.2 Composición de la cascarilla de arroz	8
2.1.3 Caracterización de la cascarilla de arroz en Ecuador.....	10
2.1.4 Utilización de la cascarilla de arroz.....	14
2.2 Cenizas de cascarilla de arroz	15
2.2.1 Propiedades de la ceniza de cascarilla de arroz	15
2.2.2 Composición de la ceniza de cascarilla de arroz	15
2.2.3 Utilización de las cenizas de cascarilla de arroz.....	16
2.3 Producción de arroz en Ecuador.....	17
2.3.1 Destino de la cascarilla de arroz.....	19
2.4 Grafeno	19
2.4.1 Propiedades del grafeno.....	20
2.4.2 Caracterización del grafeno	21
2.4.3 Métodos de obtención de grafeno	23

2.4.4 Aplicaciones del grafeno.....	25
2.4.5 Grafeno derivado de cascarilla de arroz	26
CAPÍTULO 3	36
METODOLOGÍA	36
3.1 Cascarilla de arroz	36
3.2 Equipos y materiales.....	36
3.2.1 Equipos.....	36
3.2.2 Materiales	40
3.3 Procedimiento experimental	40
3.3.1 Etapa de lavado de cascarilla de arroz	41
3.3.2 Etapa de calcinación	41
3.3.3 Etapa de activación química	41
3.3.4 Etapa de limpieza de grafeno derivado de cascarilla de arroz	42
3.4 Caracterización de las muestras.....	44
3.5.1 Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido	44
3.5.2 Difracción de rayos X.....	46
3.5.3 Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier	47
3.5.4 Microscopía electrónica de barrido con espectroscopía por dispersión de energía de rayos X	49
CAPÍTULO 4	51
RESULTADOS.....	51
4.1 Cascarilla de arroz	51
4.2 Cenizas de cascarilla de arroz	52
4.3 Compuesto sintetizado	56
4.3.1 Resultado de las experimentaciones	56
4.3.2 Caracterización.....	64
CAPÍTULO 5	68
ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	68
5.1 Discusión	68
5.2 Análisis causa-efecto de problemas presentados en las experimentaciones	73
CAPÍTULO 6	78
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	78
6.1 Conclusiones	78
6.2 Recomendaciones	78
REFERENCIAS.....	80

GLOSARIO DE TÉRMINOS.....	85
SIMBOLOGÍA.....	88

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Destino de la cascarilla de arroz	3
Figura 1.2 Flujograma de la metodología de investigación	6
Figura 2.1 Espectros FTIR de la cascarilla de arroz.	11
Figura 2.2 Imagen SEM vista general de la cascarilla de arroz.	12
Figura 2.3 Imágenes SEM mostrando los componentes de la cascarilla de arroz con su respectivo análisis EDS. a) Superficie interna, b) Interior de la muestra presentada debajo de la superficie interna, c) Detalle de la zona en la Figura b encerrada en círculo, d) Análisis EDS de la partícula 1 encerrada en el círculo de la imagen a, e) y f) Análisis EDS de la partícula 1 y 2 en la imagen 2, respectivamente	12
Figura 2.4 Patrón de difracción de la cascarilla de arroz en su condición inicial	13
Figura 2.5 Producción arroz cáscara húmedo y sucio.	18
Figura 2.6 Participación en la superficie sembrada total 2016 (porcentaje).	19
Figura 2.7 Grafeno (arriba) y estructuras relacionadas: fullerenos (inferior izquierda); nanotubos de carbono (inferior centro); y grafito (inferior derecha).	20
Figura 2.8 Aplicaciones potenciales que el grafeno tiene para ofrecer, dependiendo de la resistividad del tipo de grafeno.	25
Figura 2.9 Representación esquemática de la producción y diseño de una pantalla inteligente LCD (a-d); y una ventana inteligente LCD real en funcionamiento.	26
Figura 2.10 Imágenes SEM de grafeno derivado de cascarilla de arroz con sus respectivas referencias.	32
Figura 2.11 Imágenes TEM de grafeno derivado de cascarilla de arroz con sus respectivas referencias.	33
Figura 2.12 Espectros Raman de grafeno derivado de cascarilla de arroz con sus respectivas referencias.	34
Figura 2.13 Patrones de difracción de rayos X	34
Figura 2.14 Curvas termogravimétricas con flujo de aire (200 mL/min) y sus derivados	35
Figura 3.1 Procedimiento experimental para la síntesis de grafeno a partir de cascarilla de arroz	43
Figura 3.2 Análisis próximo del carbón	44
Figura 3.3 Equipo termogravimétrico SDT Q600	45

Figura 3.4 Difractómetro de rayos X PANalytical X'Pert pro	46
Figura 3.5 Patrón de difracción de rayos X del portamuestra cero background...	47
Figura 3.6 Equipo FTIR Perkin Elmer	48
Figura 3.7 Equipo SEM INSPECT S	50
Figura 4.1 Curvas TGA/DSC de la cascarilla de arroz	51
Figura 4.2 Curvas TGA/DSC de las cenizas de cascarilla de arroz	53
Figura 4.3 Espectro FTIR de las cenizas de cascarilla de arroz	54
Figura 4.4 Imágenes SEM de las cenizas de cascarilla de arroz. a) Vista superficial y b) Estructura ligeramente porosa	54
Figura 4.5 Imagen SEM de la ceniza de cascarilla de arroz. a) Vista superficial y b) Análisis EDS del punto seleccionado en la imagen a	55
Figura 4.6 Patrón de difracción de las cenizas de cascarilla de arroz.....	56
Figura 4.7 Imágenes de las experimentaciones 1, 2 y 3	58
Figura 4.8 Imágenes de las experimentaciones 4, 5 y 6	59
Figura 4.9 Imágenes de la experimentación 7	60
Figura 4.10 Imágenes de las experimentaciones 8 a 12.....	61
Figura 4.11 Imágenes de las experimentaciones 13 y 14	62
Figura 4.12 Imágenes de las experimentaciones 15, 16 y 17	63
Figura 4.13 Imagen SEM de las cenizas sintetizadas muestra en polvo. a) Vista lateral con forma de raíz de loto y b) Análisis EDS sobre el punto marcado en la figura a	65
Figura 4.14 Imagen SEM de las cenizas sintetizadas muestra dispersada. a) Vista superior y b) Análisis EDS sobre el punto marcado en la figura a	66
Figura 4.15 Espectro FTIR de las cenizas sintetizadas	66
Figura 4.16 Curvas TGA/DSC de las cenizas sintetizadas	67
Figura 5.1 Espectros FTIR de las cenizas de cascarilla de arroz y sintetizadas ...	71
Figura 5.2 Diagrama Ishikawa sobre la obtención de cenizas sintetizadas en la fase de activación química.....	75
Figura 5.3 Diagrama Pareto de problemas en los materiales	76

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Propiedades y características de la cascarilla de arroz.....	7
Tabla 2.2 Análisis próximo de la cascarilla de arroz de diferentes variedades en diferentes países.....	8
Tabla 2.3 Análisis próximo de la cascarilla de arroz de Guayas.	9
Tabla 2.4 Análisis último de cascarilla de arroz	9
Tabla 2.5 Análisis químico de cascarilla de arroz	10
Tabla 2.6 Composición de la parte orgánica la cascarilla de arroz	10
Tabla 2.7 Porcentajes de componentes en las muestras sometidas a investigación	16
Tabla 2.8 Producción nacional de arroz en cáscara desde el año 2002 al 2016 ..	17
Tabla 2.9 Publicaciones sobre grafeno derivado de cascarilla de arroz.	28
Tabla 2.10 Condiciones de ensayo para la fabricación de GCA con alta superficie específica.....	29
Tabla 2.11 Condiciones de operación para cada referencia.	30
Tabla 2.12 Resultados obtenidos para cada referencia.....	30
Tabla 3.1 Descripción de los equipos	39
Tabla 3.2 Descripción de los materiales	40
Tabla 4.1 Lista de materiales utilizados durante las experimentaciones y su disposición en el montaje.....	57
Tabla 4.2 Resultados obtenidos durante las experimentaciones	64
Tabla 5.1 Listado de problemas con sus respectivas frecuencias	76

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

El grafeno es un nanomaterial con propiedades mecánicas extraordinarias, al punto de ser considerado el material más fuerte jamás sintetizado. Posee características de: transparencia, impermeabilidad y gran conducción térmica y eléctrica (Ren & Cheng, 2014). Los usos que posee son diversos, siendo su aplicación en la fabricación de pantallas táctiles una de las más destacables. Además, en los últimos años se ha utilizado para formar compuestos con diversos elementos como el cemento, con el objetivo de incrementar sus propiedades mecánicas.

Se han desarrollado diversas técnicas para la obtención de grafeno a partir de diferentes matrices, siendo en 2004 la primera vez en ser aislado. Geim y Novoselov lograron dicha hazaña mediante exfoliación física con cinta adhesiva sobre grafito, descubriendo incluso las propiedades eléctricas únicas que posee el mencionado material (Avouris & Dimitrakopoulos, 2012).

En 2014, Muramatsu et al. plantearon un nuevo método para la síntesis de grafeno, demostrando que las cenizas de cascarilla de arroz al ser activadas químicamente, con hidróxido de potasio a 850°C durante dos horas, pueden convertirse en grafeno con bordes limpios y estables de una manera eficiente, escalable y rentable.

Al conocer el éxito alcanzado de la investigación anterior, en 2015, Rhee, Kim Y., Shin, Kim J., & Muramatsu decidieron optimizar el procedimiento antes propuesto. En esta ocasión, se varió la temperatura de calcinación de la cascarilla de arroz y la cantidad de hidróxido de potasio utilizada durante la síntesis. El objetivo fue encontrar las condiciones que permiten lograr una mayor área superficial del producto obtenido.

Una parte destacable por su mejora, se presentó en 2016 por parte de Rhee, Lee, Kim Y., Kim J., & Kim J., al cambiar los parámetros utilizados un año antes. Esta vez, las experimentaciones apuntaban a aumentar el número de bordes limpios del compuesto en conjunto con grandes áreas superficiales. En ambos casos se alcanzó el fin deseado.

Por otra parte en 2017, Singh, Bahadur, & Pal replicaron el trabajo inicial de Muramatsu et al., con ligeras variaciones en la temperatura de síntesis. Los resultados obtenidos mostraron que las capas de grafeno contenían sílice de tamaño nano y estructura amorfa, diferente del logro alcanzado en 2014.

1.2 Planteamiento del problema

El arroz es uno de los principales productos de cultivos transitorios en Ecuador debido a la gran extensión de sembríos que abarca además, se considera como uno de los alimentos básicos dentro de la dieta diaria por su alto aporte nutricional. Datos publicados en la Encuesta de Superficie y Producción Agropecuaria Continua [ESPAC] (2016), indican que, en los últimos doce años, la cosecha del arroz en cáscara anual se situó entre 1.3 a 1.5 millones de toneladas.

La transformación de este cereal en una gramínea limpia, lista para el consumo, lo realiza la industria arrocera a través de las piladoras. De forma paralela, en esta actividad se obtienen subproductos como la cascarilla. Según la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y Agricultura [FAO], esta representa el 20% del total de producción de arroz es decir, 1 tonelada de cascarilla por cada 5 toneladas de arroz procesado (Hsiao, 2012).

Al existir una abundante producción anual de arroz en cáscara, se obtiene una considerable cantidad de cascarilla de forma conjunta. La gran cuantía de este subproducto genera un conflicto en el momento de su eliminación. El Ministerio de Agricultura, Ganadería, Acuicultura y Pesca [MAGAP] en 2010, detalló el destino de la cáscara de arroz. En el estudio, se estableció que el

65% de la cascarilla es eliminada sin las prácticas ambientales pertinentes (ver Figura 1.1) mientras que, el 35% restante es empleada en la industria florícola y criaderos de animales.

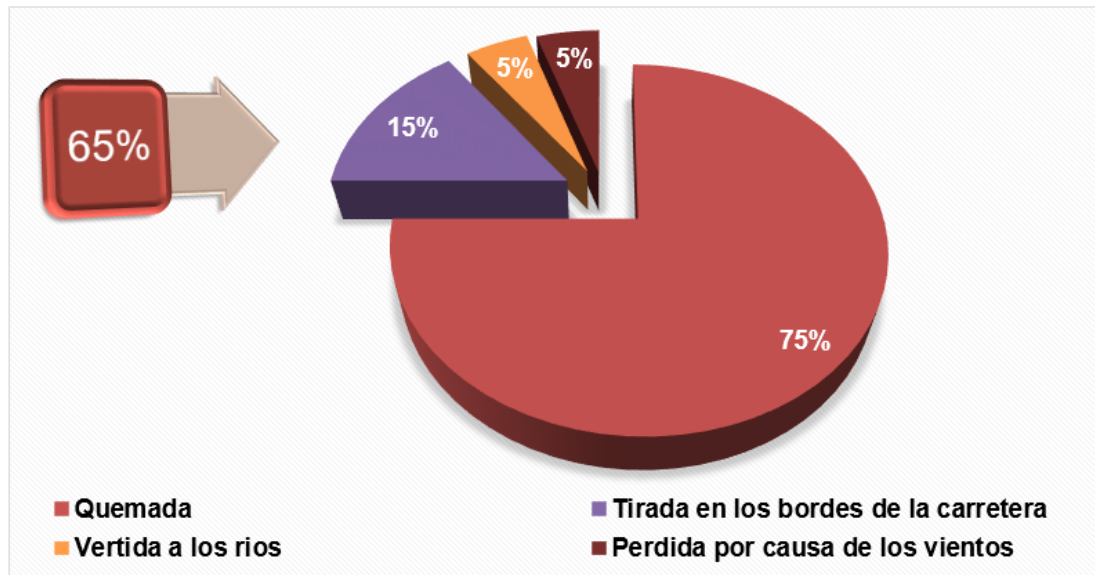


Figura 1.1 Destino de la cascarilla de arroz

Fuente: MAGAP, 2010.

En definitiva, al evaluar la información descrita anteriormente se obtiene que anualmente alrededor de 150 mil toneladas de cascarilla se desperdician o desechan perjudicando al medio ambiente. Por tanto, ¿será posible aprovecharla para la obtención de nuevos materiales de ingeniería como el grafeno en Ecuador?

1.3 Justificación

El presente proyecto propone la obtención de un nanomaterial a partir de un residuo agrícola que al no ser correctamente utilizado provoca problemas ambientales. La finalidad es proporcionar valor agregado a la cáscara de arroz producido en el país, utilizándola como fuente potencial de grafeno de alta calidad.

Como se ha dicho, se busca contribuir a la reducción de la contaminación del medio ambiente, principalmente la provocada por las emisiones de gases de combustión, causadas por la quema incompleta. Por lo que se plantea usar a

la cascarilla como materia prima, mediante un proceso de incineración controlada y la posterior síntesis química para adjudicarle un fin productivo. Así mismo, la aplicación de esta investigación permitirá dinamizar la economía del sector arrocero del país, ya que actualmente este subproducto carece de un valor monetario fijo, al considerársela como un desperdicio.

Por otro lado, el uso de cascarilla accesible y de bajo costo permite que el grafeno elaborado sea rentable. Al adquirir conocimientos sobre la síntesis y análisis del nanomaterial, se pueden explorar futuras aplicaciones para la obtención de nuevos productos. Con esto se espera despertar el interés de la industria ecuatoriana para su producción a gran escala. De esta manera se aportará al cambio de la matriz productiva, que figura como una de las grandes metas dentro de los planes estratégicos de la nación.

1.4 Hipótesis

Se puede obtener grafeno con características estructurales semejantes a las del patrón de referencia, a partir de cascarilla de arroz ecuatoriana, siguiendo la metodología disponible.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo general

Analizar la factibilidad de obtención de grafeno utilizando cascarilla de arroz ecuatoriana mediante la síntesis con hidróxido de potasio, comparando los resultados alcanzados por diversas técnicas de análisis con los reportados en la literatura, para buscar alternativas de aplicaciones con valor agregado a este subproducto agrícola.

1.5.2 Objetivos específicos

1. Definir las condiciones apropiadas de calcinación y síntesis para la obtención de grafeno tomando en consideración datos difundidos por la comunidad científica.
2. Evaluar el material antes y después de la síntesis mediante difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja, análisis termogravimétrico con

calorimetría diferencial de barrido y microscopía electrónica de barrido con espectroscopía por energía dispersiva de rayos X, para identificar el tipo de producto formado y sus características microestructurales.

3. Comparar los resultados de la caracterización del material sintetizado con los referidos en la literatura para establecer conclusiones sobre la obtención de grafeno a partir de la cascarilla de arroz ecuatoriana.

1.6 Metodología

La metodología para el desarrollo de este trabajo es de tipo cuantitativa experimental, y se establece bajo tres fases representadas en el flujograma de la Figura 1.2. La descripción para cada una de las fases se detalla a continuación.

Fase I: Primero se identifica el problema de investigación. En este caso, se focaliza en el desaprovechamiento de la cascarilla de arroz y los problemas ambientales que genera su desecho inadecuado. Luego, en base a la revisión bibliográfica, se propone la obtención de grafeno a partir de este material, como una forma de añadir valor agregado. Posteriormente, se recolectan muestras de cáscara en una piladora que se someterán a posteriores ensayos.

Fase II: Revisión de fundamentos teóricos, en conjunto con la técnica para lograr los objetivos planteados. Se establecen los parámetros de experimentación en cuanto a la temperatura de calcinación y etapa de síntesis. Así mismo, se determinan los análisis para la caracterización del compuesto obtenido. Por último, se realizan las experimentaciones en conjunto con las pruebas de laboratorio.

Fase III: se analizan los resultados de las pruebas de caracterización del compuesto obtenido; luego, se comparan con los resultados publicados en la literatura para asegurar que este cumpla con las características correspondientes al grafeno. Finalmente, se establecen las conclusiones y recomendaciones del trabajo realizado.

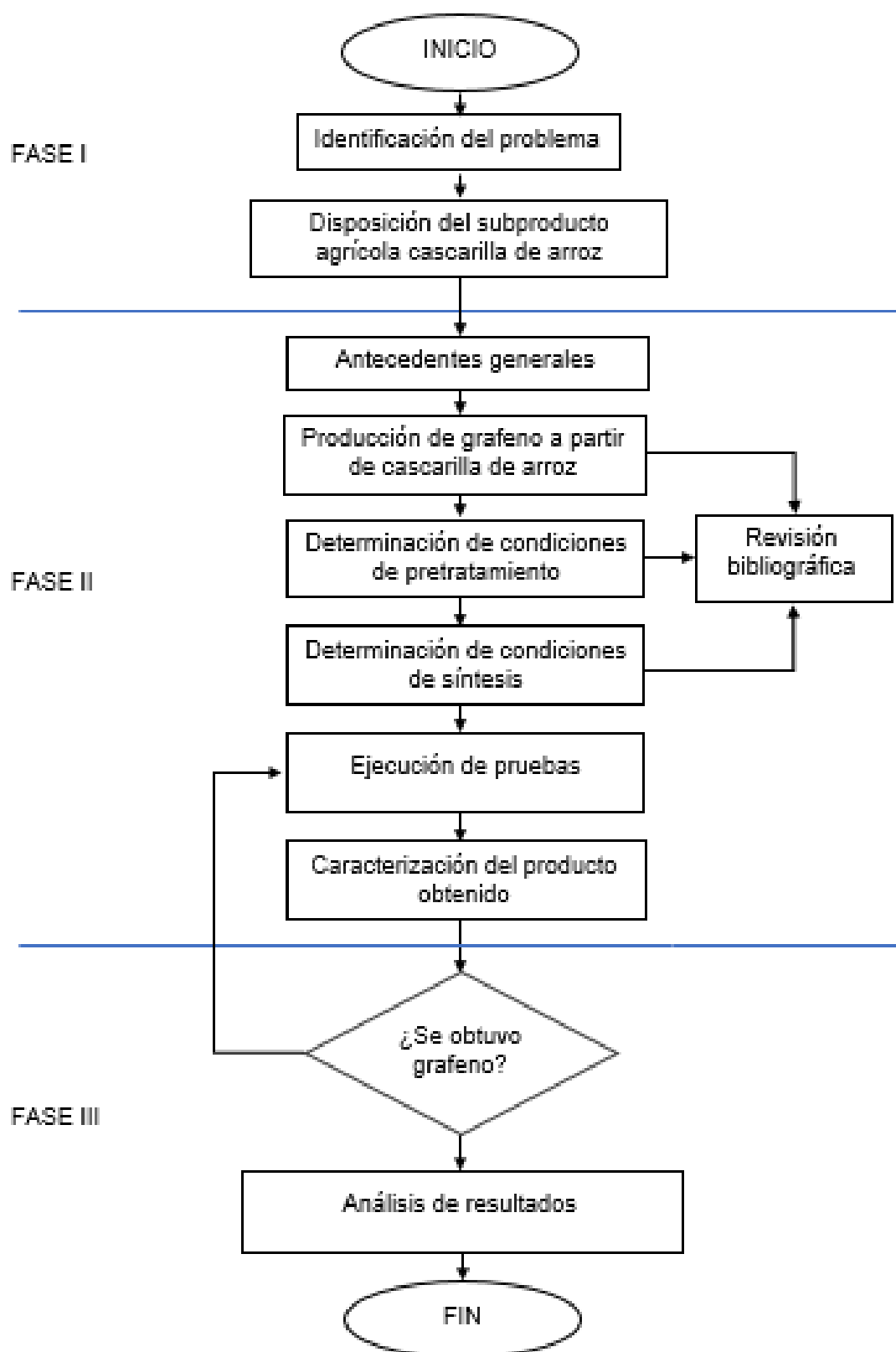


Figura 1.2 Flujograma de la metodología de investigación

CAPÍTULO 2

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Cascarilla de arroz

La cascarilla es un tejido vegetal amarillento de estructura ondulada convexa y superficie irregular que reviste al grano de arroz. Se obtiene como subproducto del proceso de industrialización durante la fase de molienda al separarse de los granos (Francis, 2013). Según la FAO (2012), representa alrededor del 20% del peso del cereal cosechado.

Kumar, Sangwan, Dhankhar, & Bidra (2013) consideran en gran medida a la cascarilla de arroz [CA] como un producto de desecho en la actividad arrocera, debido al bajo interés comercial que generalmente se le adjudica, dando como resultado que, por lo ordinario, sea quemado o eliminado como desperdicio en vertederos.

2.1.1 Propiedades de la cascarilla de arroz

Es un material de tamaño milimétrico, ligero, e insoluble en agua (ver Tabla 2.1). Esta capa protectora del grano de arroz posee una dureza media de 5 a 6 en la escala de Mohs (A. Kumar, Mohanta, Kumar, & Parkash, 2012).

Tabla 2.1 Propiedades y características de la cascarilla de arroz

Propiedades y características físicas	
Longitud (mm)	4-14
Ancho (mm)	2-4
Espesor promedio (μm)	50
Peso específico (mg)	2.944 - 3.564
Densidad aparente (kg/m ³)	65
Solubilidad en el agua	Insoluble

Fuente: Echeverría & López, 2010.

Valverde, Sarria, & Monteagudo (2007) consideran que el bajo poder calorífico de la cascarilla de arroz depende de la humedad, cuando es del

0% alcanza 19.88 MJ/kg y para el 10% es 17.64 MJ/kg.

2.1.2 Composición de la cascarilla de arroz

La composición química depende del tipo de arroz, constitución del suelo, condiciones climáticas e incluso la ubicación geográfica del cultivo (A. Kumar et al., 2012).

Resultados obtenidos por Valverde et al. en 2007 (presentados en la Tabla 2.2) muestran la composición inmediata o aproximada de CA de diferentes variedades en diversos países. Dichas conclusiones evidencian que la CA está constituida en su mayoría por material volátil (importante en procesos de combustión). Además, la humedad representa entre el 8% y 15%, el contenido de cenizas entre 16.92% a 24.60% y el carbono fijo entre el 12.40% a 25.10%.

Tabla 2.2 Análisis próximo de la cascarilla de arroz de diferentes variedades en diferentes países

Parámetro	Rango
Humedad (%)	8-15
Material Volátil (%)	51.98 - 67.7
Cenizas (%)	16.92 - 24.6
Carbono fijo (%)	12.40 - 25.10

Fuente: Valverde et al., 2007.

En 2010, Echeverría & López caracterizaron CA de la provincia del Guayas mediante el análisis aproximado (con Normas ASTM) en los laboratorios de la empresa Procesadora Nacional de Alimentos [PRONACA] y la Agencia Ecuatoriana de Aseguramiento de la Calidad del Agro [AGROCALIDAD]. Los datos son mostrados en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3 Análisis próximo de la cascarilla de arroz de Guayas

Parámetro	Laboratorios PRONACA	Laboratorios AGROCALIDAD
Humedad (%)	8.41	6.40
Material Volátil (%)	61.34	52.85
Cenizas (%)	14.83	23.94
Carbono fijo (%)	15.42	16.81

Fuente: Echeverría & López, 2010.

Asimismo, por medio del laboratorio de diagnóstico de AGROCALIDAD, determinaron la composición química como análisis último de la CA exhibidos en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4 Análisis último de cascarilla de arroz

Elementos	Símbolo	Fracción de masa en base seca (%) AGROCALIDAD
Carbono	C	39.60
Oxígeno	O	37.52
Silicio	Si	15.21
Hidrógeno	H	4.94
Potasio	K	0.25
Nitrógeno	N	1.83
Azufre	S	0.40
Fósforo	P	0.05
Calcio	Ca	0.09
Sodio	Na	0.035
Hierro	Fe	0.006
Magnesio	Mg	0.06
Zinc	Zn	0.0059

Fuente: Echeverría & López, 2010.

Por otra parte, Prasad & Pandey (2012) indican otro análisis químico de CA (Tabla 2.5). En esta determinación se aprecia un alto contenido de materia orgánica con presencia de humedad (73.87%). Los compuestos restantes corresponden a la parte inorgánica, resaltando el óxido de silicio o sílice al ser el compuesto mayoritario (entre 20% a 22%), sobre los óxidos metálicos de aluminio, hierro, calcio, magnesio, entre otros considerados como impurezas.

Tabla 2.5 Análisis químico de cascarilla de arroz

Componente	Contenido (% peso)
Material orgánico y humedad	73.87
Al ₂ O ₃	1.23
Fe ₂ O ₃	1.28
CaO	1.24
MgO	0.21
SiO ₂	22.12
MnO ₂	0.074

Fuente: Prasad & Pandey, 2012.

Los componentes biológicos pertenecientes a la parte orgánica de la cascarilla de arroz son: la celulosa, que representa casi la mitad de su contenido; la hemicelulosa, que está compuesta por monómeros de D-xylosa, L-arabinosa, ácido metil glucurónico y D-galactosa en diferentes proporciones y la lignina en menor cantidad. El detalle de su composición porcentual se detalla en la Tabla 2.6.

Tabla 2.6 Composición de la parte orgánica la cascarilla de arroz

Componente	Cantidad (% peso)
α-celulosa	45,59
Lignina	23,17
D-xylosa	18,45
L-arabinosa	6,88
Ácido metilglucurónico	3,44
D-galactosa	2,47

Fuente: Prasad & Pandey, 2012.

2.1.3 Caracterización de la cascarilla de arroz en Ecuador

Rivas et al. (2016) caracterizaron a la CA proveniente de una piladora de la provincia del Guayas mediante técnicas de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier [FTIR, por sus siglas en inglés], Microscopía Electrónica de Barrido [SEM, por sus siglas en inglés] en conjunto con Espectroscopía por Energía Dispersiva de Rayos X [EDX o EDS, por sus siglas en inglés] y Difracción de Rayos X [XRD, por sus siglas en inglés].

Por FTIR se describen los grupos funcionales que posee la CA en el intervalo de números de onda entre 500 y 4000 cm^{-1} (ver Figura 2.1). Rivas et al. (2016) afirman:

La banda con número de onda 3402 cm^{-1} que se ubica en la zona de estiramiento OH pertenece al grupo silanol (SiOH). La banda centrada en 2926 cm^{-1} corresponde al grupo metilo, atribuido a la presencia de lignina. El estiramiento de los anillos aromáticos se visualiza por el número de onda 1426 cm^{-1} , mientras que los grupos Si-O-Si se pueden ver a 1100 cm^{-1} . Las bandas centradas en 800 y 464 cm^{-1} se asocian a los enlaces Si-H (pg.2).

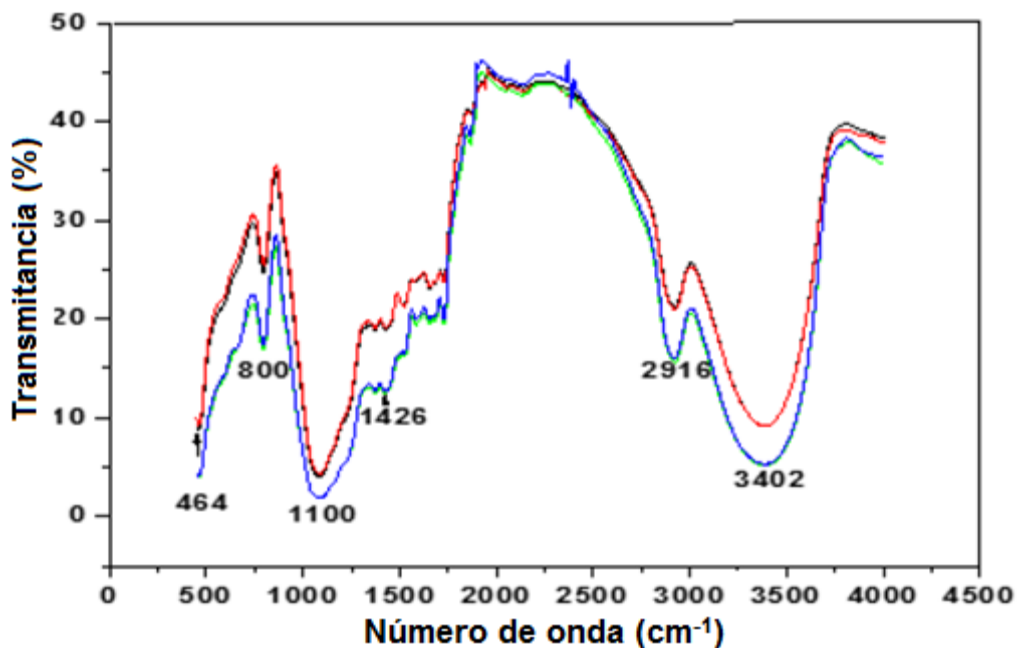


Figura 2.1 Espectros FTIR de la cascarilla de arroz

Fuente: Rivas et al., 2016.

La imagen de la estructura microscópica de la CA obtenida por SEM (ver Figura 2.2) muestran que el exocarpo (superficie exterior) es rugoso, con patrón ondulado característico y constituido por células de material orgánico dispuestas simétricamente a lo largo de toda la superficie (Rivas, et al.,2016).

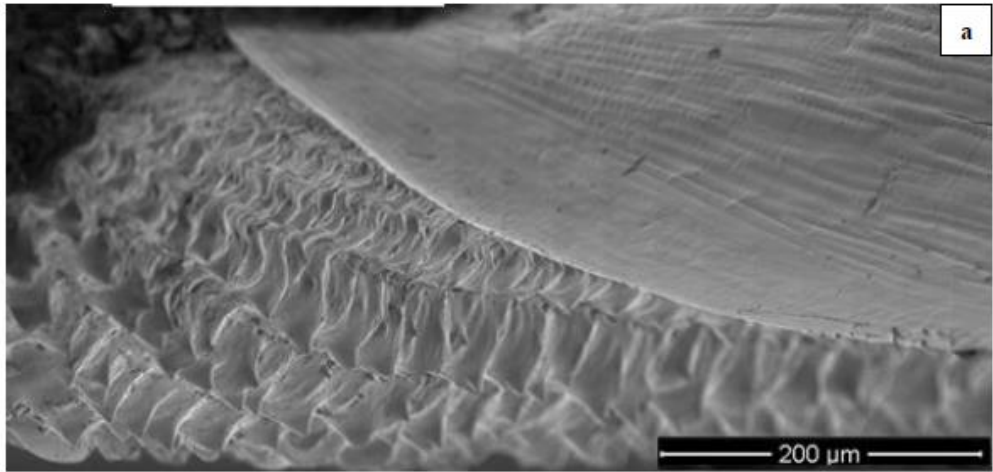


Figura 2.2 Imagen SEM vista general de la cascarilla de arroz

Fuente: Rivas et al., 2016.

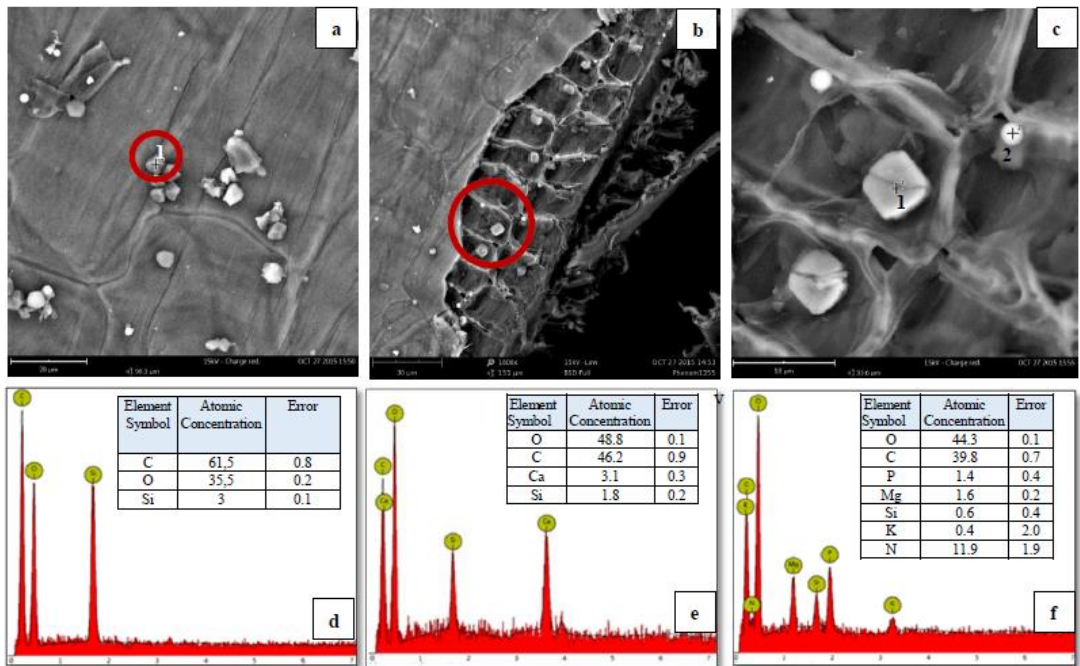


Figura 2.3 Imágenes SEM mostrando los componentes de la cascarilla de arroz con su respectivo análisis EDS. a) Superficie interna, b) Interior de la muestra presentada debajo de la superficie interna, c) Detalle de la zona en la Figura b encerrada en círculo, d) Análisis EDS de la partícula 1 encerrada en el círculo de la imagen a, e) y f) Análisis EDS de la partícula 1 y 2 en la imagen 2, respectivamente

Fuente: Rivas et al., 2016.

Así mismo, se muestran una serie de partículas situadas en el exterior e interior de la CA, con formas cuboidales, cuadradas y esféricas. La partícula marcada con el número 1 en la Figura 2.3 a, corresponde según el análisis EDS (Figura 2.3 d) a carbono y no a impurezas. Por otra parte, en las cavidades de la CA (Figura 2.3 b y c) se observa un número significativo de partículas cuadradas ricas en calcio (Figura 2.3 e) y esféricas con magnesio, fósforo y potasio (Figura 2.3 f). El tamaño de estas partículas es aproximadamente $3\mu\text{m}$ (Rivas, et al., 2016).

En síntesis, Rivas et al., 2016 indican que la CA presenta en su composición gran parte sílice junto con la lignina, que le proporcionan resistencia y rigidez, protegiéndola de los alrededores.

En la Figura 2.4 se exhibe el patrón de difracción de rayos X de muestra de cascarilla de arroz molida en el que se distingue un pico de gran dispersión centrado alrededor de 21.8° , con una amplitud de 10° aproximadamente. Este patrón es característico de materiales amorfos que por naturaleza poseen un arreglo de átomos al azar con un eventual orden de corto alcance (Rivas et al., 2016).

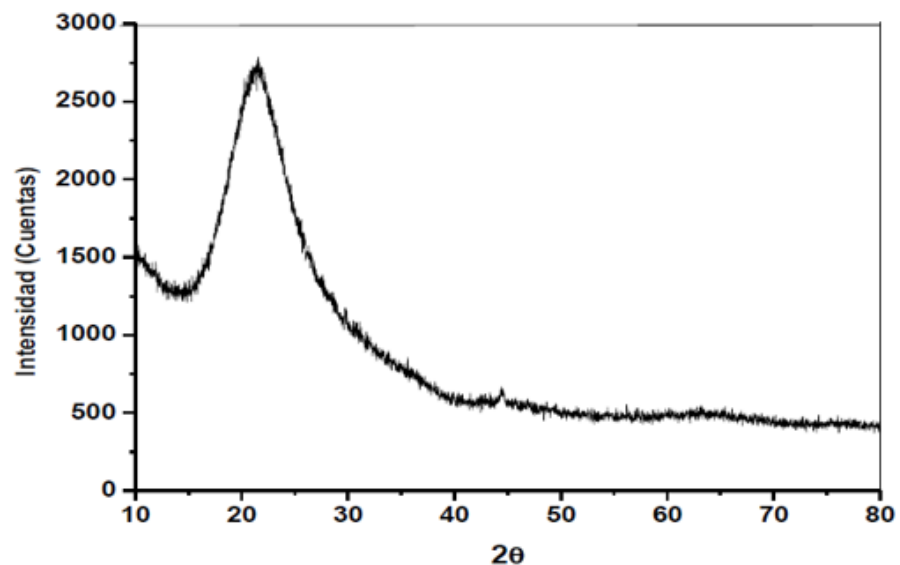


Figura 2.4 Patrón de difracción de la cascarilla de arroz en su condición inicial

Fuente: Rivas et al., 2016.

2.1.4 Utilización de la cascarilla de arroz

Las propiedades físicas de la cascarilla de arroz y su composición química promueven diversas aplicaciones. Algunas investigaciones acerca de este subproducto han sido publicadas. Prasad & Pandey (2012) postulan varios usos no energéticos como:

- Compostaje incorporándolo al suelo como abono
- Alimento de baja calidad para animales
- Material absorbente para remediación ambiental
- Material de construcción
- Agente de control de plagas
- Fabricación de paneles
- Aditivo bio fertilizante

Con respecto a su utilidad en el sector industrial y otros campos, S. Kumar et al. (2013) señalan que los más relevantes son:

- Combustible alternativo: Con mayor frecuencia se emplea en hornos y calderas, para generación de calor y vapor, para el secado del arroz y producción de energía eléctrica mediante combustión directa y/o por gasificación.
- Producción de carbón activado: este proceso requiere de un material (CA) cuyo contenido posee celulosa y lignina para la obtención de estructuras porosas complejas.
- Fuente de sílice o componentes de silicio: a modo de materia prima para componentes de silicio como nitruro de silicio, tetracloruro de silicio, zeolita, sílice y silicio puro.
- Compuesto poroso de SiO_2/C : en la elaboración de ánodos de alto rendimiento para baterías de iones litio.
- Elaboración de ladrillos con aislamiento térmico.
- Otros usos son: producción de xilitol, furfural, etanol, ácido acético y ácidos sulfónicos. Limpieza o agente de pulido para metales, manufactura de materiales de construcción, etc.

2.2 Cenizas de cascarilla de arroz

“La Ceniza de Cascarilla de Arroz [CCA] es el residuo sólido obtenido luego del proceso de combustión de la CA” (Prasara-A & Gheewala, 2016). Sus propiedades y composición química dependen de las características del lugar de procedencia, tratamiento químico previo, y condiciones de incineración.

2.2.1 Propiedades de la ceniza de cascarilla de arroz

Pode (2016) indica que ciertas propiedades y características de la CCA dependen de la temperatura de incineración de la CA; sin embargo, la densidad aparente promedio de la CCA es 2.11 g/cm³. Las variaciones se deben al contenido y comportamiento del óxido de silicio. Por ejemplo:

- Morfología: a temperaturas menores a 800°C la CCA es amorfa, de 800 a 850°C es parcialmente cristalina y por encima de 850°C es cristalina.
- Color: Por debajo de 600°C la CCA es de color negra y por arriba de dicha temperatura es blanca debido al incremento de sílice en su composición.

2.2.2 Composición de la ceniza de cascarilla de arroz

Rivas et al. (2016) caracterizaron las CCA obtenidas de la combustión de CA proveniente de una piladora de la provincia del Guayas. Una parte de la CA fue lavada, secada y combustionada a 650°C durante tres horas (Muestra 1); mientras que otra porción fue tratada previamente con solución HCl 1N durante 16 horas para luego ser lavada, secada y calcinada al mismo tiempo y temperatura (Muestra 2).

En la Tabla 2.7 se presentan los resultados para ambas muestras. La sílice predomina un 87.39% en las CCA de la muestra no tratada, mientras que en la muestra tratada se incrementa hasta el 96.94%. Otros óxidos que poseen son potasio, fósforo (V), calcio, manganeso, hierro (III) y alúmina, los cuales se ven reducidos notablemente luego del tratamiento ácido. Algunos compuestos presentes como el sulfato, óxido de magnesio, cloruro y óxido de zinc son eliminados por la acción de la solución de HCl 1N.

Tabla 2.7 Porcentajes de componentes en las muestras sometidas a investigación

Peso del componente (%)	Peso (%)	
	Muestra 1	Muestra 2
SiO ₂	87.39	96.94
K ₂ O	5.42	0.09
P ₂ O ₅	2.95	1.94
CaO	2.77	0.67
SO ₃	0.48	-
MnO	0.28	0.02
Fe ₂ O ₃	0.24	0.14
MgO	0.22	-
Al ₂ O ₃	0.09	0.20
Cl	0.10	-
ZnO	0.03	-

Fuente: Rivas et al., 2016.

2.2.3 Utilización de las cenizas de cascarilla de arroz

Diversos estudios acerca de las aplicaciones de las CCA han sido divulgados en la comunidad científica. Prasara-A & Gheewala (2016) recopilan en su publicación usos atribuidos a las CCA en función al estado de cristalización que posee. Por ejemplo:

- Las CCA amorfas son utilizadas como aditivo para la producción de concreto. Mejoran la resistencia del hormigón en mezclas con el cemento Portland, al punto de ser usadas para el cemento empleado en el almacenamiento de desechos peligrosos. También se usan como relleno en cauchos/plásticos/polímeros.
- Las CCA cristalinas se incluyen en aleaciones de acero, aislantes térmicos, ladrillos refractarios y producción de cerámica, debido a su alta resistencia a la combustión.

Asimismo, se indica que a partir de las CCA se pueden producir bio-filtros para el tratamiento de aguas residuales, adsorbentes (metales pesados, purificación de agua), insecticidas, biofertilizantes, sílice amorfa, silicio, gel de sílice, grafeno, materiales semiconductores, catalizadores, carbón activado, como ingrediente en baterías de litio, como un compuesto en la producción del polipropileno, en la producción de zeolita, entre otros.

2.3 Producción de arroz en Ecuador

Datos obtenidos del MAGAP (2014) y de la ESPAC (2016) muestran que desde el 2002 al 2016 la producción de arroz en cáscara húmedo y sucio se sitúa entre 1.37 y 1.78 miles de toneladas anuales (Tabla 2.8). Estos datos son reportados desde el 2012 con un 20% de humedad y 5% de impurezas, es decir que el 75% de las cifras mencionadas corresponden a la gramínea limpia y seca.

Tabla 2.8 Producción nacional de arroz en cáscara desde el año 2002 al 2016

Año	Superficie, Área Cosechada (ha)	Producción Arroz cáscara húmedo y sucio (t)	Rendimiento (t/ha)	Producción arroz cáscara seco y limpio (t)
2002	369.797	1.432.811	3,87	1.149.688
2003	357.555	1.384.714	3,87	1.111.095
2004	421.548	1.778.380	4,22	1.426.972
2005	377.300	1.471.064	3,90	1.180.382
2006	357.558	1.501.238	4,20	1.204.593
2007	398.151	1.734.135	4,36	1.391.470
2008	354.841	1.442.052	4,06	1.157.102
2009	394.813	1.579.406	4,00	1.267.315
2010	393.137	1.706.193	4,34	1.369.050
2011	329.957	1.477.941	4,48	1.185.900
2012	371.170	1.565.535	4,22	1.256.186
2013	396.720	1.515.836	3,82	1.216.307
2014*	354.136	1.379.954	3,90	1.107.275
2015*	375.117	1.652.793	4,41	1.326.201
2016*	366.194	1.534.537	4,19	1.231.313

Fuente: MAGAP, 2014; INEC, 2016*.

En la Figura 2.5 se puede observar el constante cambio de la producción anual de arroz en cáscara húmedo y sucio. Esta variante se debe a varios factores climáticos y económicos. Por ejemplo, sequías, inundaciones, plagas, problemas crediticios, comercialización del cereal, entre otros.

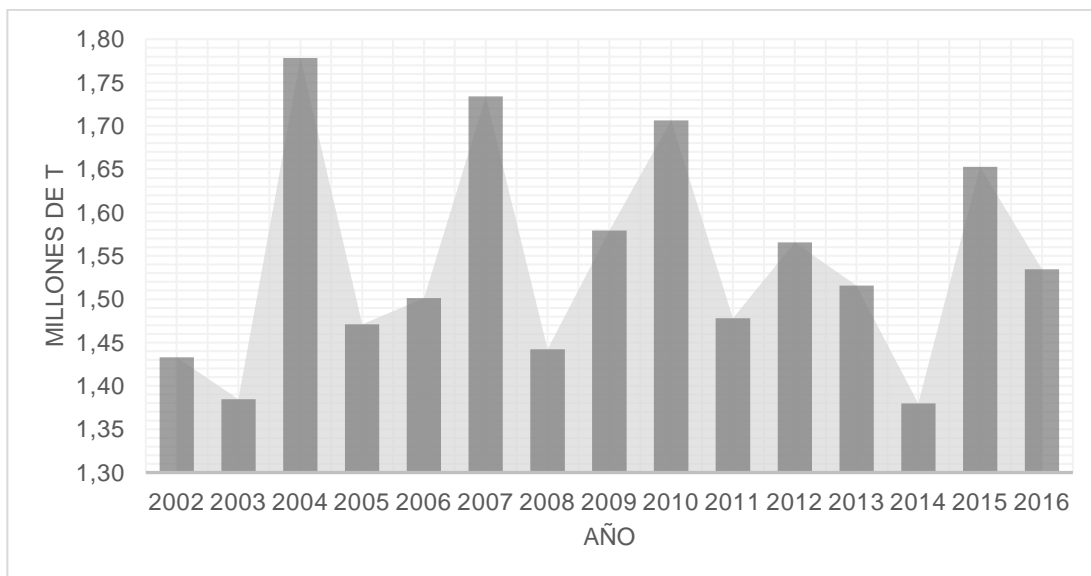


Figura 2.5 Producción arroz cáscara húmedo y sucio

Fuente: : MAGAP, 2014; INEC, 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.

Con respecto a la ubicación de los sembríos, la ESPAC (2016) señala que en la provincia del Guayas se concentra la mayor producción de arroz con el 67.47% del total nacional. En segundo lugar, se encuentra Los Ríos con 29.66%, seguido de Manabí con 3.86%. Mientras que El Oro, Orellana y otras provincias constituyen el 2.7% restante (Figura 2.6).

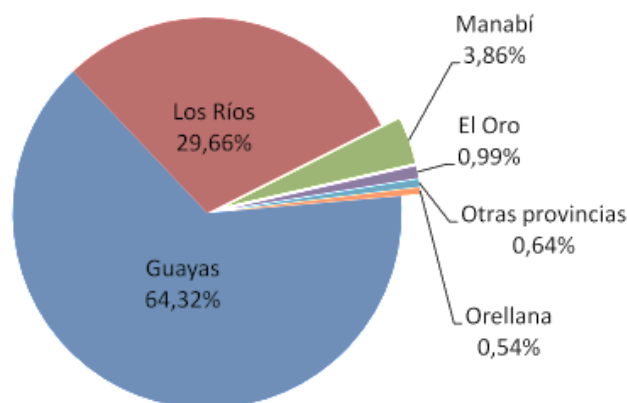


Figura 2.6 Participación en la superficie sembrada total 2016 (porcentaje)

Fuente: INEC, 2016.

2.3.1 Destino de la cascarilla de arroz

En el Plan de Manejo Ambiental de diversas piladoras de la provincia del Guayas se revela que la CA usualmente es regalada a los trabajadores. Los obreros venden la CA a personas dedicadas a la crianza de cerdos y aves de corral de su sector (para camas en criaderos); o a pequeños agricultores que producen abono orgánico. Por otro lado, en algunas piladoras se utiliza como combustible para generar calor en los hornos durante el secado de arroz (Sánchez, 2012; Trejo, 2014). Otro uso que se le otorga es la de limpiador de molinos.

Según el MAGAP (2010), el 35% de la CA obtenida del proceso de industrialización de arroz es utilizada por la industria florícola y criadero de animales. El restante 65% tiene un destino que promueve la contaminación ambiental, siendo la incineración no controlada la principal causa. Al analizar los datos del 2016, se obtiene que alrededor de 150 mil toneladas de CA son desperdiciadas.

2.4 Grafeno

Sie Chin Tjong (2014) define al grafeno como una capa densa bidimensional [2D], de átomos de carbono con hibridación sp^2 . Los átomos de carbono están unidos covalentemente en una estructura semejante a un panal de abejas (por su configuración atómica hexagonal). Estos enlaces presentan una longitud de carbono-carbono de 0.142 nm.

Al ser el grafeno una superficie plana, sirve de origen para la obtención de diversas formas gráficas. En la Figura 2.7 se observan fulerenos (hojas de grafeno esféricas), nanotubos de carbono (hojas de grafeno enrolladas) y grafito (hojas de grafeno apiladas, unidas por fuertes fuerzas de Van del Waal's) (Randviir, Brownson, & Banks, 2014).

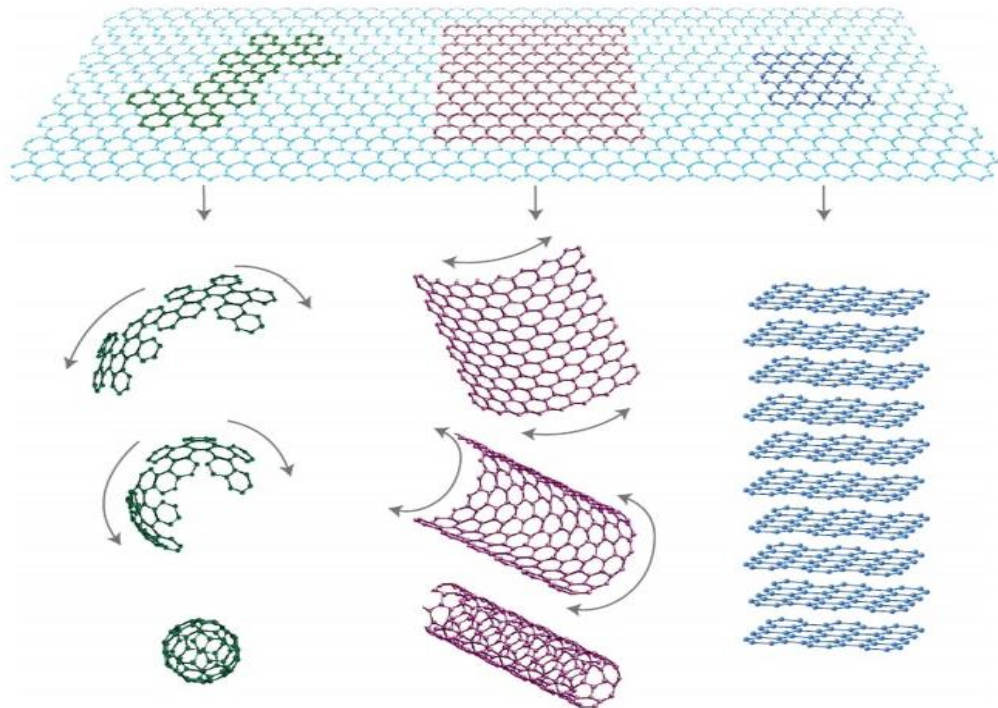


Figura 2.7 Grafeno (arriba) y estructuras relacionadas: fulerenos (inferior izquierda); nanotubos de carbono (inferior centro); y grafito (inferior derecha)

Fuente: Randviir et al., 2014.

2.4.1 Propiedades del grafeno

La configuración atómica intrínseca del grafeno provoca cambios significativos de las propiedades eléctricas, químicas y mecánicas. Esto le permite ser un excelente portador de movilidad de electrones, además de brindarle transparencia, flexibilidad, resistencia mecánica y alta conductividad térmica (Muramatsu et al., 2014).

Según Tjong (2014), el grafeno posee un módulo elástico elevado de 1.0 ± 0.1 TPa (suponiendo un espesor de 0.335 nm), resistencia a la fractura de

130 ± 10 GPa y factor de intensidad de tensión de 4.0 ± 0.6 MPa. Al ser el punto de rotura 500 veces mayor del acero al carbono lo convierte en el material más fuerte jamás sintetizado.

La razón de estas propiedades mecánicas extraordinarias del grafeno es su estabilidad de los enlaces sp^2 que forman un enrejado hexagonal y se oponen a una variedad de deformaciones en el plano (Papageorgiou, Kinloch, & Young, 2017).

Otras propiedades como conductividad térmica y eléctrica poseen valores en un rango de $(5.30 \pm 0.48) \times 10^3$ W/mK y 15000 a 200000 $cm^2 (V \cdot s)^{-1}$ respectivamente (Rao, Maitra, & Matte, 2013).

Con respecto a su área superficial, se encontró teóricamente, que este valor corresponde a 2600 m^2/g en una capa simple de grafeno. Mientras que por el método de Brunauer-Emmett-Teller [BET] el área superficial de las diversas capas de grafeno está en el rango de 270-1550 m^2/g (Rao, Subrahmanyam, Ramakrishna Matte, & Govindaraj, 2011).

Cabe recalcar que la presencia de impurezas disminuye de manera significativa todas las propiedades que presenta el grafeno.

2.4.2 Caracterización del grafeno

La caracterización de diversas formas de grafeno involucra medidas basadas en varias técnicas microscópicas y espectroscópicas (Rao et al., 2011).

La caracterización del grafeno y sus derivados implica la determinación del número de capas y la pureza de la muestra considerando la ausencia o presencia de impurezas. C. N. R. Rao et al. (2013) proponen los siguientes métodos para la determinación del número de capas:

- **Microscopio óptico.**

Procedimiento basado en el contraste proveniente de la interferencia de los rayos de luz reflejados en el aire hacia el grafeno, y de este, al

dieléctrico, y (en el caso de las películas finas dieléctricas) al sustrato de interfases. Además, este ensayo se puede realizar sobre capas de grafeno en diferentes sustratos.

- **Microscopía Electrónica de Barrido.**

Facilita la observación de la morfología superficial y las respectivas arrugas o pliegues del grafeno.

- **Microscopía Electrónica de Transmisión.**

Permite observar la estructura atómica del grafeno con facilidad, lo cual resulta particularmente útil para la evaluación de las diferentes estructuras como defectos vacantes, rotaciones de enlaces, bordes de dislocación, límites de grano, apilamiento de capas, entre otras.

- **Microscopía de fuerza atómica [AFM, por sus siglas en inglés].**

Es una de las técnicas más utilizadas para caracterizar el número de capas. Se estableció el espesor de una sola capa de grafeno en 0.4 nm, mediante esta técnica.

- **Espectroscopía Raman**

Distingue una capa simple de grafeno de una doble o múltiple y proporciona indicadores claros del número de defectos presentes.

Otros análisis para tomar en cuenta son:

- **Método de Brunauer-Emmett-Teller [BET]:** mide el área superficial del material.

- **Microscopía de túnel de exploración [STM, por sus siglas en inglés]:** proporciona información sobre la morfología y las propiedades electrónicas del grafeno en tres dimensiones. Incluso características estructurales como los defectos, pliegues, periodicidad, etc.

- **Espectroscopía UV-Vis:** útil para el análisis químico de las dispersiones de grafeno en diferentes disolventes.

- **Espectroscopía de fotoelectrones de Rayos X [XPS, por sus siglas en inglés]:** caracteriza la estructura química superficial del grafeno.

2.4.3 Métodos de obtención de grafeno

El grafeno ha sido sintetizado de varias maneras en diferentes sustratos. El rendimiento, eficiencia, costo, facilidad de producción y escalabilidad de la fabricación dependerá del procedimiento empleado. Asimismo, el espesor, tamaño lateral, química superficial, solubilidad, impurezas y conductividades eléctricas y térmicas (Ren & Cheng, 2014).

Entre los métodos más conocidos descritos por Warner, Schaffel, Rummeli, & Bachmatiuk (2013) están: exfoliación mecánica, exfoliación química, reducción a óxido de grafeno y deposición química por vapor.

2.4.3.1 Exfoliación mecánica

Es el método más popular para preparar grafeno debido a su fácil producción y bajo costo. Se refiere al proceso donde la fuerza mecánica es usada para separar las capas de grafeno de un conglomerado de grafito. Generalmente, este procedimiento involucra el uso de una cinta adhesiva para fijar la superficie del grafito, o el uso de fuerza, para obtener capas de grafeno por la frotación de la superficie de la cinta contra otro material.

La exfoliación micromecánica, escisión mecánica del grafito y molienda mecánica del grafito son variantes de este método.

2.4.3.2 Exfoliación química

Las capas de grafeno fijadas en el grafito son separadas mediante soluciones basadas en la química del material y la sonicación. Para lograr la separación, las fuerzas Van der Waals que unen las capas de grafeno deben ser superadas, lo que se puede llevar a cabo en solventes no acuosos, solventes orgánicos como hexilbenceno y dispersión asistida por surfactantes.

La desventaja de este proceso se da porque las capas que forman el grafeno presentan una conexión débil y es difícil separarlas del sustrato.

2.4.3.3 Reducción a óxido de grafeno

El óxido de grafeno es el nombre que se le otorga al grafeno proveniente de la oxidación del grafito. El método más conocido es el de Hummers, el cual involucra una mezcla de ácido sulfúrico, nitrato sódico y permanganato de potasio en ausencia de agua. Esta mezcla es llevada a 45°C por dos horas para completar la reacción de oxidación del grafito.

Otras formas de obtener óxido de grafeno son mediante tratamiento químico, reducción electroquímica o reducción química.

2.4.3.4 Deposición química por vapor

Implica pasar la materia prima (carbón) sobre la superficie de un sustrato catalítico (metálico o no metálico) a elevadas temperaturas para su deposición química por vapor como carbono sp^2 . El catalizador descompone el carbón para proporcionar una fuente de carbono, para que este pueda ser absorbido por el sustrato y posteriormente se precipite hasta formar películas de grafeno.

Finalmente, las películas serán transferidas a sustratos como vidrio o polímeros. El metal contenido en el grafeno deberá ser eliminado mediante procedimientos electroquímicos no destructivos, con el fin de obtener una película conductora transparente.

Este procedimiento que utiliza catalizadores metálicos es uno de los más populares para la fabricación a gran escala. Metales como el níquel, cobalto, rutenio, iridio, renio, platino, paladio y cobre han sido empleados para este fin. Sin embargo, para lograr películas de grafeno de calidad se utiliza óxido de estaño y óxido de indio, que poseen un costo elevado y al no ser recuperables durante el proceso de producción, provocan el aumento del valor comercial del producto obtenido.

De todas las técnicas descritas, se considera indudablemente la deposición química por vapor con sustrato como la metodología más apropiada para la

producción a gran escala, debido al tamaño y calidad del producto, aunque este requiera de un costo elevado. Por otro lado, la técnica de intercalación-exfoliación resulta la más económica para hojas pequeñas de grafeno con gran calidad.

2.4.4 Aplicaciones del grafeno

Randviir et al. (2014) advierte que las aplicaciones atribuidas al grafeno dependen del tamaño y tipo de este nanomaterial (monocapa, múltiples capas, etc.) y por ende de sus propiedades. En la Figura 2.8 se muestran varias aplicaciones potenciales según la resistencia del compuesto. A mayor resistencia de la hoja se pueden obtener productos como pantallas táctiles o inteligentes y con una resistencia inferior se podrían producir células solares.

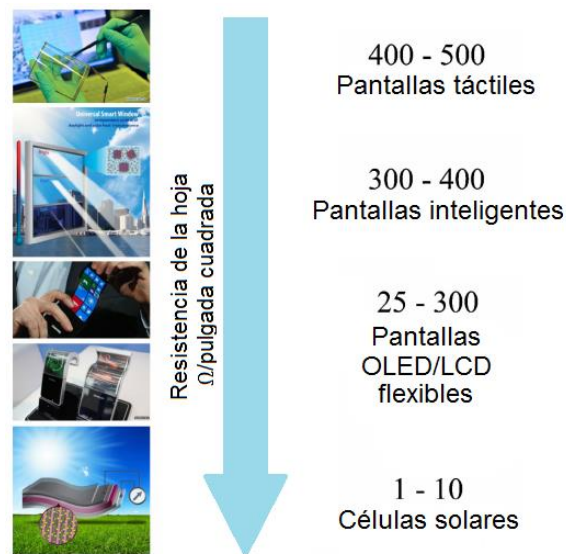


Figura 2.8 Aplicaciones potenciales que el grafeno tiene para ofrecer, dependiendo de la resistividad del tipo de grafeno

Fuente: Randviir et al., 2014.

Como ya se mencionó, el tamaño de las hojas de grafeno es un factor determinante para la aplicabilidad del material. Las hojas pequeñas pueden ser usadas en materiales compuestos, revestimientos, tintas conductoras, baterías, transistores y supercapacitores, y las películas de grafeno de gran área pueden ser utilizadas como electrodos transparentes en paneles

táctiles, pantallas (Figura 2.9) y dispositivos fotovoltaicos (Ren & Cheng, 2014).

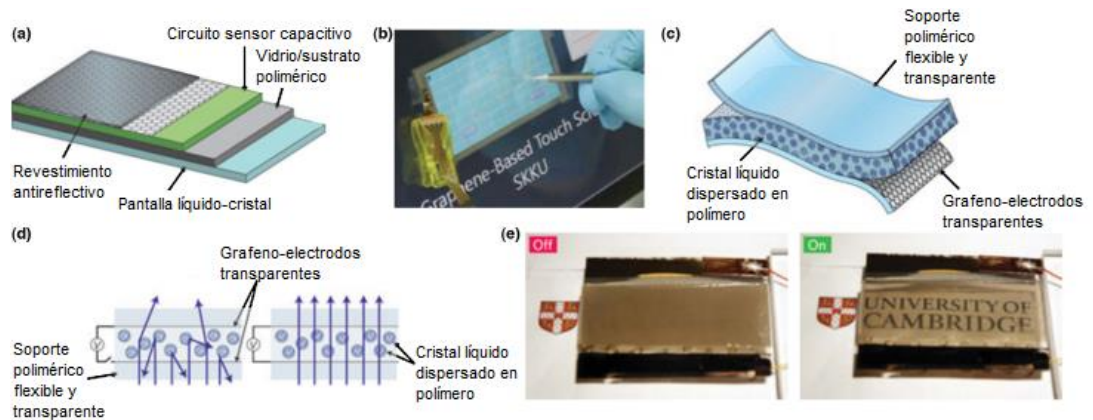


Figura 2.9 Representación esquemática de la producción y diseño de una pantalla inteligente LCD (a-d); y una ventana inteligente LCD real en funcionamiento

Fuente: Randviir et al., 2014.

En la Figura 2.7 se puede ver un ejemplo real sobre la aplicación del grafeno en la producción y diseño de una pantalla inteligente LCD. Prototipos como estos crean expectativas, a tal punto que se espera que se utilice en la electrónica de la próxima generación y optoelectrónica como dispositivos flexibles y portátiles.

2.4.5 Grafeno derivado de cascarilla de arroz

En los últimos cuatro años se han realizado investigaciones sobre la producción de grafeno a partir de CA, siendo el trabajo realizado por Muramatsu et al. (2014) "Rice Husk-Derived Graphene with Nano-Sized Domains and Clean Edges" el primero en ser desarrollado. En este se propone un proceso de síntesis de CCA mediante activación química con hidróxido de potasio (KOH), en una proporción de 1/5, respectivamente.

Muramatsu et al. (2016) propone el siguiente procedimiento:

La CCA preparadas por la combustión en aire de CA seca, se usó como material inicial para obtener muestras de grafeno. En orden de transformar la CCA en una estructura basada en grafeno, se realizó una activación química con KOH. Primero CCA (5 g) y KOH (25 g) fueron compactados en un crisol de mullita, y la mezcla fue cubierta con lana cerámica. El crisol fue colocado en un crisol grande

de SiC cubierto con polvo de carbón y lana cerámica. La cubierta de carbón se usó como protección contra la oxidación a elevadas temperaturas. El crisol se recoció a 1123 °K por dos horas en aire. Después de la activación química, las muestras resultantes se lavaron con agua destilada varias veces para remover las impurezas, y la muestra filtrada se secó a 373 °K por 24 horas. (p.2770)

La designación del hidróxido de potasio para la activación química se debe, según el autor, principalmente a las funciones de remoción eficaz de carbono amorfo presente en las cenizas y del efecto penetrante del reactivo fundido en el grafeno cristalino creando estructuras porosas con alta capacidad volumétrica además, el KOH remueve eficientemente las impurezas de sílice presente en las CCA.

La temperatura de síntesis se establece en 850°C, al demostrarse que la relación entre las fases gaseosa/fundida de KOH permiten la transformación y remoción eficiente del carbono amorfo, creando superficies limpias que exhiben un grado de cristalinidad relativamente alto.

En estudios posteriores se utilizó esta técnica para lograr optimizaciones con respecto a la temperatura de calcinación y cantidad de KOH usada durante la activación química, validando de esta manera el método propuesto. En la Tabla 2.9 se detallan las publicaciones con sus respectivos resultados, desde el 2014 hasta la actualidad.

Tabla 2.9 Publicaciones sobre grafeno derivado de cascarilla de arroz

N°	Año	Autores	Material sintetizado	Descripción
1	2014	Muramatsu et al.	Grafeno derivado de cascarilla de arroz usado como capa protectora de oxidación	Grafeno cristalino de tamaño nano y grafeno corrugado con superficies y bordes atómicamente lisos
2	2015	Rhee et al.	Grafeno derivado de cascarilla de arroz con área superficial elevada	Grafeno de textura corrugada con dominios cristalinos de tamaño nano y bordes limpios
3	2016	Rhee et al.	Grafeno derivado de cascarilla de arroz con área superficial elevada y bordes limpios	Grafeno con textura corrugada, de múltiples capas con bordes limpios
4	2017	Rhee, Lee, Kim J., & Kim Y.	Grafeno derivado de cascarilla de arroz con área superficial elevada y bordes limpios	Grafeno relativamente cristalino y con pocas capas de área superficial elevada
5	2017	Singh et al.	Grafeno derivado de cascarilla de arroz usado como capa protectora de oxidación	Grafeno policristalino que sugiere aglomeración de capas y partículas de sílice con arreglo aleatorio

A continuación, se indican de manera cronológica las variantes del proceso original ideado por Muramatsu et al.:

Rhee et al. (2015) llevó a cabo la primera modificación de los parámetros de calcinación y síntesis. Al inicio de su estudio “Compressive strength sensitivity of cement mortar using rice husk-derived graphene with a high specific surface area” propone la optimización del proceso para la obtención de grafeno derivado de cascarilla de arroz [GCA] con alta superficie específica [ASE].

Los investigadores realizaron variaciones en la temperatura de calcinación de CA entre 550 y 700 °C y en la cantidad de KOH al usar aproximadamente de 5 a 6 veces más que CCA. Cabe recalcar que la activación química se llevó a cabo a 850°C durante dos horas, según lo estipulado por Muramatsu et al. En la Tabla 2.10 se puede observar con detalle los resultados alcanzados.

Tabla 2.10 Condiciones de ensayo para la fabricación de GCA con alta superficie específica

Muestra N°.	KOH (g)	Temperatura de calcinación (°C)	CCA (g)	GCA (g)	ASE (m ² /g)
1	12,50	600	2,50	1,40	1052
2	12,50	600	2,50	0,93	1349
3	13,70	600	2,50	1,01	1168
4	15,00	600	2,50	0,92	1629
5	12,50	700	2,50	1,21	1099
6	16,20	600	2,50	1,02	1173
7	12,50	550	2,50	0,73	2274

Fuente: Rhee et al., 2015.

Al analizar la cantidad de GCA obtenido se nota que la muestra 1 es más eficiente al ser 1.4 gramos, mientras el valor más bajo se registra en la muestra 7 con 0.73 gramos (las muestras 1 y 2 fueron calcinadas a las mismas condiciones y el rendimiento de la 2 es bastante bajo). Por el contrario, los valores de área superficial específica presentan un comportamiento inverso al anterior. Se puede observar que el menor valor le corresponde a la muestra 1 y el mayor valor a la muestra 7, siendo de 1052 m²/g y 2274 m²/g respectivamente.

Rhee et al. (2016) mejoró respecto a la cantidad de KOH utilizada, al establecer la relación KOH/CCA de 4:1. Las temperaturas de incineración de CA se establecieron en un rango de 400 a 600°C. A pesar de que los resultados obtenidos no se detallan como en la publicación anterior, se menciona que la combustión de CA a 600°C resulta favorable al proporcionar finalmente el GCA con mayor área superficial de 2943 m²/g.

Rhee et al. (2017) confirmaron los resultados obtenidos en el 2016 en la publicación "Thermal performance, freeze-and-thaw resistance, and bond strength of cement mortar using rice husk-derived graphene", que sostiene que los parámetros utilizados son: 600°C de temperatura de combustión, proporción 4:1 de KOH/CCA y 850°C por dos horas para la activación química de la CCA. Así mismo, el valor de área superficial fue de 2943 m²/g.

Por otro lado, Singh et al. (2017) en su trabajo “One-Step One Chemical Synthesis Process of Graphene from Rice Husk for Energy Storage Applications” realiza el mismo procedimiento original con la diferencia que varía la temperatura de activación química a 900°C, no logrando los mismos o mejores resultados anteriores al aparecer partículas de sílice en la estructura del GCA. En este caso, tampoco se establecen las condiciones de combustión de CA.

En la Tabla 2.11 se muestra a manera de resumen los valores o rangos de valores utilizados para cada referencia, y en la Tabla 2.12 los resultados de área superficial y porcentajes de recuperación tomando en consideración el peso de GCA obtenido en relación con la cantidad de CCA empleada en cada caso.

Tabla 2.11 Condiciones de operación para cada referencia

N°	Combustión	Condiciones de activación química			Secado	
	Temperatura (°C)	Relación KOH/CCA	Temperatura (°C)	Duración (horas)	Temperatura (°C)	Duración (horas)
1	No específica	5:1	850	2	100	24
2	400-700	5:1-6:1	850	2	100	24
3	600	4:1	850	2	100	24
4	600	4:1	850	2	100	24
5	No específica	5:1	900	2	100	24

Tabla 2.12 Resultados obtenidos para cada referencia

N°	Porcentaje de recuperación (%)	Área superficial (m ² /g)
1	10%	2200
2	40%	1052-2274
3	40%	2943,3
4	40%	2943
5	No	No

Al analizar los resultados expuestos en las Tablas 2.11 y 2.12, se escoge como parámetros de operación los establecidos en 2016 y replicados en 2017 ya que, se consideran los más óptimos al gastar menor cantidad de

KOH durante la activación química y producir un GCA de mayor área superficial.

2.4.5.1 Caracterización del grafeno derivado de cascarilla de arroz

El material obtenido bajo el procedimiento previamente mencionado se ha caracterizado por: SEM, EDX, TEM y Espectroscopía Raman, como principales técnicas además, XRD y Análisis Termogravimétrico con Calorimetría Diferencial de Barrido [TGA/DSC, por sus siglas en inglés] como análisis complementarios.

Las imágenes SEM de la Figura 2.10 exhiben una morfología del grafeno derivado de cascarilla de arroz a manera de panal de abejas y raíz de loto al contar con agujeros de gran tamaño que además, son los responsables de una amplia área superficial (Rhee et al., 2015; Rhee et al., 2016; Rhee et al., 2017).

En los análisis EDX de las publicaciones realizadas por Muramatsu et al. (2014) y Rhee et al. (2016) se evidencian concentraciones de carbono mayores al 91% átomo, con ligera presencia de oxígeno, silicio y potasio.


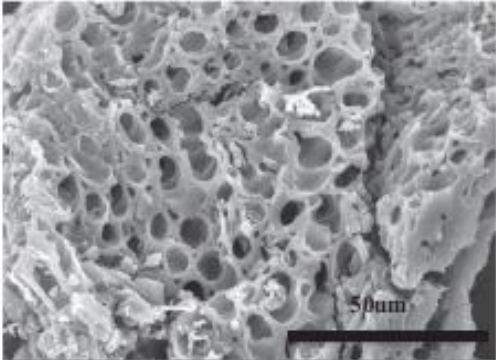
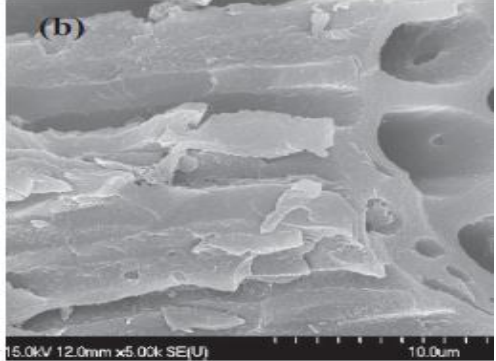
Referencias	Imágenes SEM
Rhee et al., 2015	 <p>GRH 15.0kV 12.0mm x1.00k SE(U) 50.0um</p>
Rhee et al., 2016	 <p>50um</p>
Rhee et al., 2017	 <p>(b) 15.0kV 12.0mm x5.00k SE(U) 10.0um</p>

Figura 2.10 Imágenes SEM de grafeno derivado de cascarilla de arroz con sus respectivas referencias

Mediante imágenes TEM, Muramatsu et al. (2014) demostró que el material sintetizado consiste en grafeno cristalino de tamaño nanométrico contenido por patrones hexagonales de átomos de carbono. Así mismo, los resultados presentados por Rhee et al (2015), Rhee et al (2016) y Rhee et al (2017) presentan textura de papel corrugado con múltiples capas de grafeno con bordes limpios hexagonales (Ver Figura 2.11).

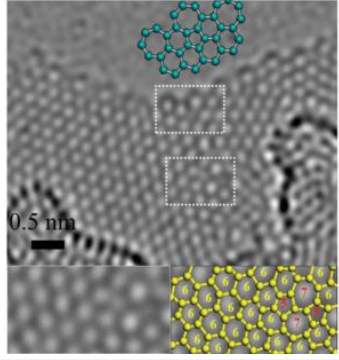
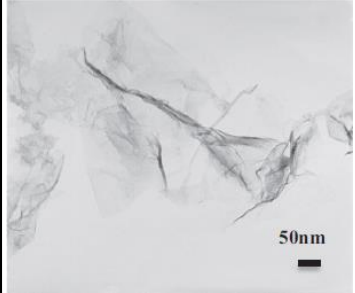
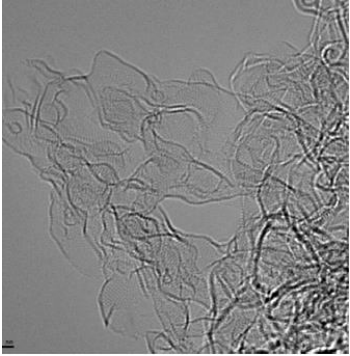
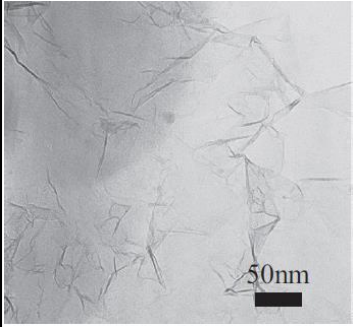
Referencias	Imágenes TEM	Referencias	Imágenes TEM
Muramatsu et al., 2014		Rhee et al., 2016	
Rhee et al., 2015		Rhee et al., 2017	

Figura 2.11 Imágenes TEM de grafeno derivado de cascarilla de arroz con sus respectivas referencias

La técnica de espectroscopía Raman es una de las principales herramientas para identificar al grafeno en conjunto con el número de capas que posee, esta utiliza una longitud de onda de 532 nm (Rao et al., 2013).

Rao et al. (2013) afirma:

Los espectros Raman para grafeno muestran 3 picos o bandas característicos, que son: banda D alrededor de 1300 cm^{-1} inducida por defecto, banda G alrededor de 1580 cm^{-1} debido a las vibraciones en el plano de los átomos de carbono sp^2 y la banda 2D alrededor de 2700 cm^{-1} que resulta de un proceso secundario de orden. (p.4)

Los resultados obtenidos bajo esta técnica por los investigadores mostrados en la Figura 2.12 confirman el crecimiento de dominios bidimensionales con alta cristalinidad además de capas simples o múltiples.

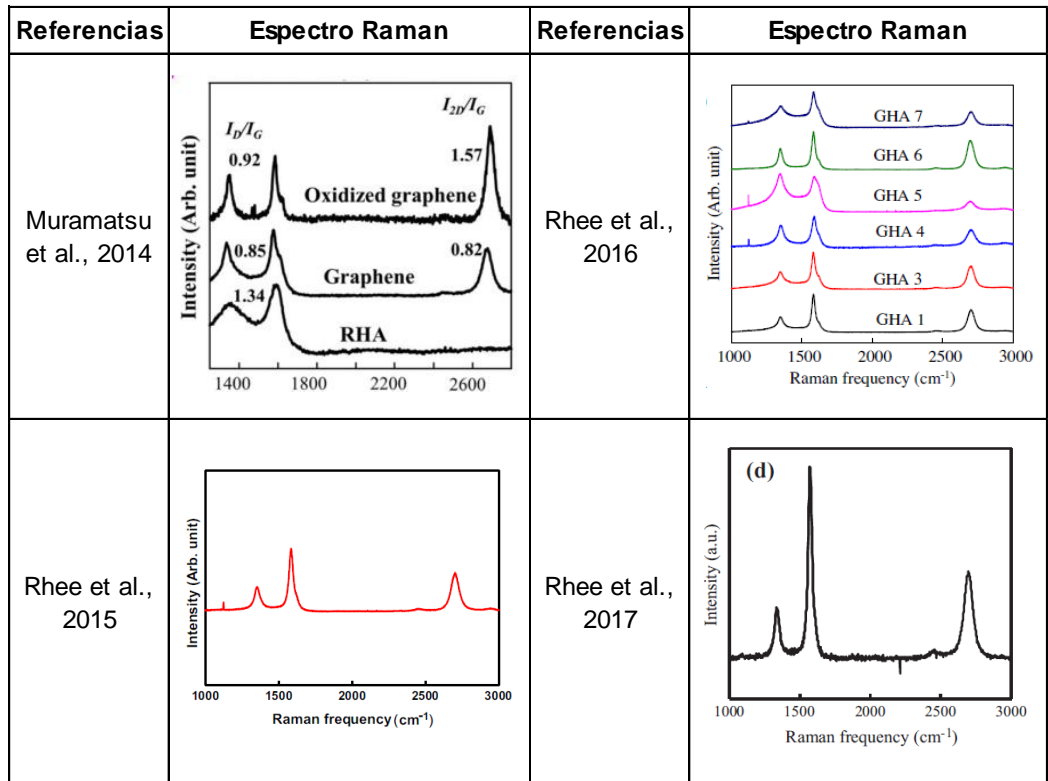


Figura 2.12 Espectros Raman de grafeno derivado de cascarilla de arroz con sus respectivas referencias

Por otro lado, Muramatsu et al. (2014) mencionan que:

Los patrones de rayos X (Figura 2.13) sustentan la remoción efectiva de las impurezas de sílice en las CCA, mediante la desaparición del pico de sílice alrededor de 23° luego de la activación química. Los picos débiles (002) y (100) observados en la muestra de grafeno indican la ausencia de estructura gráfrica apilada regularmente. (p.2768)

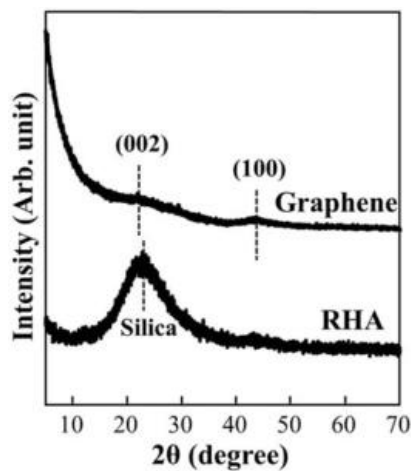


Figura 2.13 Patrones de difracción de rayos X

Fuente: Muramatsu et al., 2014.

Sobre los análisis TGA/DSC, Muramatsu et al. (2014) sugieren “la gran mejora de la temperatura de resistencia a la oxidación (Figura 2.14), independientemente de la activación química, podría atribuirse a la eliminación efectiva de carbono amorfo y sílice a través de la activación química”. (p.2769)

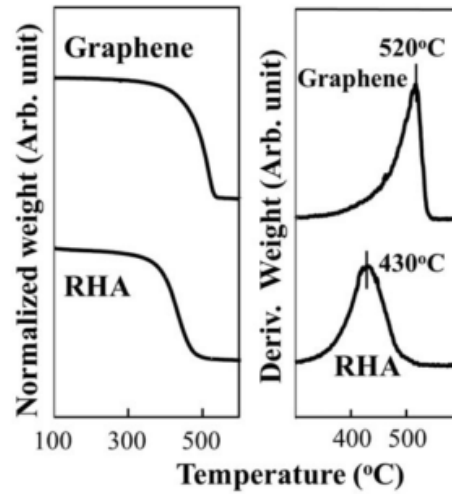


Figura 2.14 Curvas termogravimétricas con flujo de aire (200 mL/min) y sus derivados

Fuente: Muramatsu et al., 2014.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

Los ensayos experimentales se llevaron a cabo en el Laboratorio de Síntesis de Materiales de la Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la Producción [FIMCP] y en el Laboratorio de Servicios Generales de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas [FCNM]. La caracterización de las muestras se realizó en el Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales [LEMAT].

3.1 Cascarilla de arroz

La cascarilla de arroz objeto de estudio proviene de una piladora, ubicada en el cantón Nobol, provincia del Guayas y se lavó con agua destilada para eliminar impurezas, tales como polvo o piedras y posteriormente se secó en una estufa a 60°C. Del volumen total de material en polvo se extrajeron aleatoriamente muestras para la calcinación.

3.2 Equipos y materiales

Se procede a describir los equipos y materiales principales utilizados durante la ejecución de las experimentaciones, con el fin de dar a conocer las características y en algunos casos la función y modo de uso. Para proporcionar un mejor entendimiento del procedimiento se realizará la activación química del compuesto al que se denominará Cenizas Sintetizadas [CS].

3.2.1 Equipos

3.2.1.1 Balanza analítica

Función: Pesar con precisión las cantidades de CCA y KOH utilizado en la obtención de CS y cuantificar el compuesto obtenido. Debido a la sensibilidad del equipo, solo puede pesar hasta 210 gramos.

3.2.1.2 Balanza

Función: Pesar la CA, que será posteriormente lavada e incinerada. Se la utiliza debido a que el contenedor que realiza esta función excede el peso permitido por la balanza de precisión. En este caso, se permiten hasta 3100 gramos.

3.2.1.3 Bomba de vacío

Función: Crear un ambiente de vacío en el matraz kitasato del sistema de filtración permitiendo un lavado más rápido y eficiente.

Modo de uso: Se coloca una manguera de PVC que una la entrada de la bomba y la salida del kitasato luego, se prende y se deja encendida durante todo el proceso de filtrado. Finalmente, se apaga y se retira la manguera.

3.2.1.4 Destilador de agua

Función: Proveer del agua destilada que se utiliza durante el lavado de CA y CS.

Modo de uso: Se colocan tres mangueras de PVC al equipo, una de ellas se conecta al grifo de agua para permitir el flujo continuo del líquido a manera de refrigerante por el sistema de destilación, otra permite la salida del condensado y la tercera se utiliza para la salida de agua destilada hacia un contenedor. Después, se enciende el aparato hasta recoger la cantidad solicitada posteriormente, se apaga y se deja abierto el paso de líquido refrigerante hasta que el equipo se enfríe. Finalmente, se cierra el paso de agua.

3.2.1.5 Estufa

Función: Secar la CA, CCA y CS. Los parámetros de operación se definen en el procedimiento.

Modo de uso: Se enciende el equipo y se configura la temperatura de trabajo, se espera a que alcance el punto establecido y se colocan las muestras en su interior por el tiempo que indique el procedimiento. Finalmente, se sacan las muestras y se apaga el equipo.

3.2.1.6 Molino planetario de bolas

Función: Reducir el tamaño de partícula de los compuestos que serán usados en el proceso y en la ejecución de los análisis de caracterización.

Modo de uso: Se inserta la muestra junto con cinco esferas en el recipiente de molienda intercalándolas de forma homogénea, se pone la tapa y se pesa en la balanza. Después, se abre el equipo, se fija el contrapeso y se inserta el recipiente en conjunto con un sello que lo cierra ejerciendo presión (esto se verifica mediante una franja verde al costado que indica que el dispositivo está asegurado). Luego, se cierra el equipo y se establecen los parámetros de molienda 3500 rpm por 10 minutos. Concluido el ciclo, se abre el equipo y se extrae el recipiente de molienda. Finalmente, se cierra el equipo y se apaga.

Para los compuestos utilizados en el proceso se debe realizar el procedimiento dos veces con la misma muestra, la primera se utiliza como sacrificio y la segunda se utiliza para las experimentaciones. Es importante mencionar que se deberá lavar con alcohol étílico y agua destilada el recipiente de molienda y las esferas, y secarlos al iniciar la actividad y cada vez que se termine su uso o se cambie de muestra.

3.2.1.7 Mufla

Función: Combustionar la CA a 600°C durante una hora para la obtención de CCA. El espacio reducido sólo permite utilizar un crisol de carburo de silicio.

Modo de uso: Se abre el equipo y se deposita el contenedor con CA previamente pesada en el interior. Luego de cerrarlo, se enciende y se

coloca la temperatura deseada en el controlador. Al alcanzar este punto se cronometra por el tiempo que especifique el procedimiento. Después de cumplirlo, se apaga y se espera a que enfríe para sacar el envase.

3.2.1.8 Mufla digital

Función: Activación química de la CCA en CS a 850°C durante dos horas. La capacidad de la mufla permite el uso de al menos seis crisoles de carburo de silicio [SiC] al mismo tiempo.

Modo de uso: Se enciende y se colocan los crisoles en el interior después, se programa el controlador digital a 850°C en la opción SP1, dwell en END.T, y run en T.STAT para prender las resistencias. Luego de pasar dos horas, se ajusta la opción END.T a off y el T.STAT en modo reset para quitar el flujo de calor y la máquina se pueda enfriar. Se debe esperar un tiempo prudencial de siete a ocho horas antes de abrir la cámara y sacar los crisoles. Finalmente, al concluir el trabajo, se apaga y desconecta el equipo.

En la Tabla 3.1 se presentan las especificaciones técnicas como la marca y modelo para cada equipo.

Tabla 3.1 Descripción de los equipos

Equipo	Marca	Modelo
Balanza analítica	Sartorius	BL 210 S
Balanza	Mettler Toledo	PL 3001-S/Classic Light
Bomba de vacío	Boeco Germany	R-300
Destilador de agua	Boeco Germany	BOE 8707500
Estufa	Memmert	100 800
Molino de bolas	Retsch	PM 100
Mufla	Barnstead Thermolyne	1300
Mufla digital	Eurotherm	3116

3.2.2 Materiales

En la Tabla 3.2 se detallan los materiales empleados durante las experimentaciones.

Tabla 3.2 Descripción de los materiales

Material	Marca	Composición	Descripción
Bandeja	Indalum	Aluminio	5 unidades
Carbón granular	N/A	Grafito	100 g
		Carbón activado	1 kg
Cernidor	N/A	Plástico	500 mL
Crisol	Lianyungang Highborn Technology	Alúmina	5, 10, 20 y 30 mL
Crisol	N/A	Alúmina	5 mL
Crisol	N/A	Carburo de silicio	100 mL
Crisol con tapa	Coors	Porcelana	20 y 30 mL
Embudo	Pyrex	Vidrio	100 mL
Espátula	N/A	Metal y madera	1 unidad
Fundas	Ziploc	Plástico	250 mL
Ladrillo refractario	N/A	Óxido de magnesio	1 unidad
Lana cerámica	Calorcol	Cerámica	1/2 rollo
Matraz Kitasato	Pyrex	Vidrio	500 mL
Mortero y pistilo	Fisher Scientific	Cerámica	145 mL
Papel filtro	Ecuainsumos	Papel	2 pliegos
Recipientes	N/A	Plástico	10 y 20 mL
	Pycca	Vidrio	100 mL
Tapón	N/A	Caucho	3 cm
Tiras de pH	Merck	Papel pH	1 caja
Vaso de precipitación	Boeco	Vidrio	1000 mL
			600 mL
Vidrio reloj	N/A	Vidrio	3 cm

Cabe recalcar que las publicaciones en las que se basa esta investigación utilizan crisoles de alúmina, carburo de silicio, grafito, mullita y porcelana.

3.3 Procedimiento experimental

Se dividió a la fase experimental en cuatro etapas: lavado de CA, calcinación, activación química y limpieza de CS. La descripción para cada una se describe a continuación:

3.3.1 Etapa de lavado de cascarilla de arroz

Para asegurar una buena limpieza, se pesa la CA en tandas de 100 gramos en un vaso de precipitación con capacidad de un litro. Luego, se coloca en una bandeja de aluminio junto con dos litros de agua destilada para su correspondiente lavado (este paso se realiza por triplicado). Por último, se elimina el agua en exceso y se seca en la estufa a una temperatura de 60°C durante 24 horas. El producto una vez limpio y seco se almacena en fundas de plástico con cierre hermético posteriormente etiquetadas.

3.3.2 Etapa de calcinación

Se pesa en un crisol de SiC fundido 20 gramos de cascarilla de arroz, se lo ubica en el interior de la mufla y se coloca a 120°C durante 30 minutos para eliminar la humedad presente luego, se incrementa la temperatura a 600°C para que se combustione por el lapso de una hora. Posteriormente, se apaga el equipo y se espera a que este se enfríe para sacar las CCA. Finalmente, se pesan y almacenan las CCA en un recipiente de vidrio limpio y seco.

Se repite el procedimiento descrito previamente hasta obtener la cantidad suficiente de CCA para realizar su caracterización y los diferentes ensayos de la siguiente etapa.

3.3.3 Etapa de activación química

Se pesa en la balanza analítica 4.0000 gramos de KOH por cada gramo de CCA y se colocan en el mortero para mezclarse con ayuda del pistilo, hasta obtener una consistencia homogénea (durante al menos 5 minutos). Después, se la coloca en un crisol compactándola contra el fondo. Dicho recipiente se tapa y se coloca dentro de un crisol de SiC fundido que se encuentra recubierto internamente por lana cerámica. Posteriormente, la parte superior del contenedor interno se recubre con una gruesa capa de lana cerámica, carbón en polvo y nuevamente lana cerámica. Finalmente, el sistema previamente armado se lleva a la mufla digital a 850°C durante dos horas con una rampa de calentamiento de 12°C/min. Se apaga la mufla y se espera a que se enfríe el interior para sacar los crisoles.

3.3.4 Etapa de limpieza de grafeno derivado de cascarilla de arroz

Se extrae con cuidado el crisol pequeño evitando que se contamine su interior con restos de lana cerámica o carbón en polvo. Luego, se limpia con agua destilada y se recolecta en un vaso de precipitación (600 mL). Si es necesario, se raspan las paredes del crisol con una espátula para remover la mayor cantidad del producto sintetizado. Luego, se retira el sobrenadante y se mantiene la porción decantada, que nuevamente se lava y se filtra por medio de un sistema al vacío para eliminar el KOH en exceso. Se realiza este paso hasta que el pH se encuentre en 6, el mismo que se mide con tirillas de pH. El contenido del papel filtro se coloca en un vidrio reloj y se lleva a la estufa a 100°C durante 24 horas para su secado. Finalmente, el material obtenido se almacena en frascos de plástico para su posterior análisis.

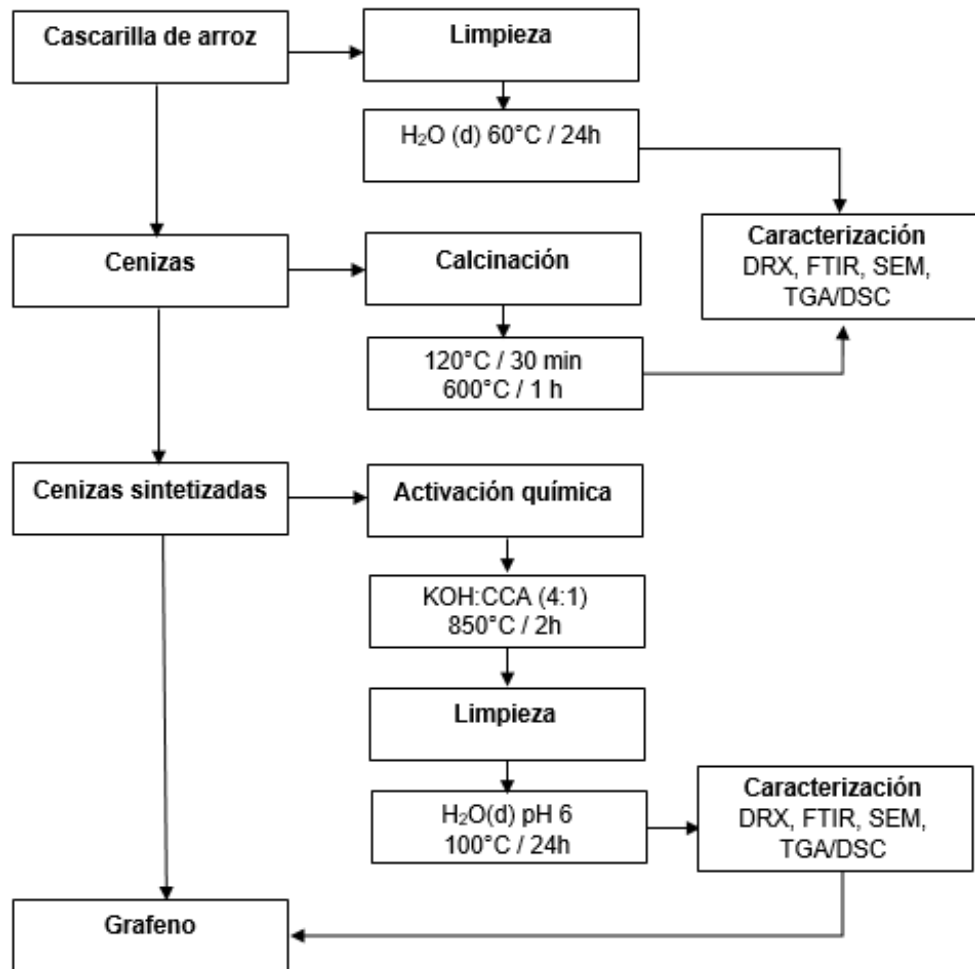


Figura 3.1 Procedimiento experimental para la síntesis de grafeno a partir de cascarilla de arroz

3.4 Caracterización de las muestras

Se caracteriza a las cenizas de cascarilla de arroz y material sintetizado por técnicas de SEM/EDX, TGA/DSC, FTIR y XRD.

3.5.1 Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido

El TGA es una técnica en la que se mide el cambio de masa de una sustancia en función de la temperatura mientras que, el análisis DSC proporciona información sobre cambios de fases como la cristalización o fusión que ocurren sin pérdida de masa mediante procesos endotérmicos o exotérmicos (Haines, 2002).

Mediante estas técnicas experimentales se puede realizar el análisis composicional de un compuesto orgánico, siguiendo el procedimiento de la norma ASTM E 1131 (1998), la cual indica que la pérdida de humedad se da hasta 110°C y los volátiles hasta 900°C en un ambiente de nitrógeno (ver Figura 3.2). Así mismo, se puede conocer el contenido de carbono al cambiar la atmósfera a oxígeno. El residuo luego de los 900°C constituye la ceniza (Haines, 2002).

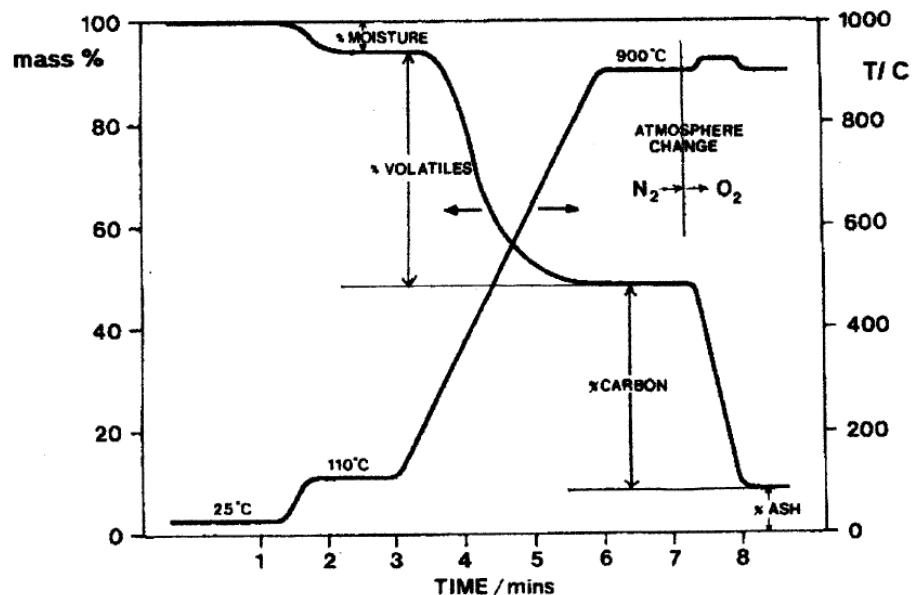


Figura 3.2 Análisis próximo del carbón

Fuente: Haines, 2002.

En este caso, los análisis permiten conocer el porcentaje de humedad, compuestos volátiles y cenizas (residuos) en la muestra, así como una estimación del contenido de silicio en la cascarilla de arroz. No obstante, se imposibilitó la determinación del contenido de carbono debido a que el instrumento no cuenta con la conexión de oxígeno correspondiente.

El equipo utilizado es el analizador térmico por Técnica Diferencial Simultánea [SDT, por sus siglas en inglés] modelo Q600 (ver Figura 3.3), los datos obtenidos se analizan mediante el uso del programa TA Universal Analysis 2000 (versión 4.5A). El sistema utiliza crisoles de alúmina y un ambiente de nitrógeno de alta pureza.



Figura 3.3 Equipo termogravimétrico SDT Q600

Antes de poner en funcionamiento el equipo se debe abrir la válvula de nitrógeno y tener disponibles dos crisoles de alúmina limpios y secos luego, se realiza el siguiente procedimiento:

Se abre la cámara y se colocan sobre las dos balanzas internas los crisoles correspondientes, el de referencia y el que portará la muestra, luego se cierra el equipo y se taran las básculas. Luego, se saca un crisol para pesar en una balanza 10 mg de muestra, y se lo retorna al equipo. Después, se cierra el aparato y se programa en la computadora la rampa de calentamiento en 10°C/min hasta 1000°C y se inicia del ensayo. Finalmente, al llegar a la

temperatura señalada el equipo se detiene y empieza a enfriarse. A los 150 °C se cierra el flujo de nitrógeno y se abre la cámara para sacar los crisoles.

Se debe recordar que el equipo debe permanecer cerrado al igual que la válvula de nitrógeno cuando este no se encuentre en funcionamiento además, los crisoles deberán limpiarse con ayuda de alcohol y un mechero.

3.5.2 Difracción de rayos X

El análisis de difracción de rayos X es un método analítico no destructivo que permite analizar características de los materiales como: la fase, estructura, textura, entre otras (Ermrich & Opper, 2013). En este caso permite reconocer materiales amorfos o cristalinos como la sílice.

El difractómetro (ver Figura 3.4) utilizado es un PANalytical X'Pert pro (40kV, 30 mA), cuya imagen se observa en la Figura 3.3. Los análisis se realizan con ángulo 2θ , tamaño de paso de 0.017 y un tiempo de recuento por paso de 0.1 segundos, con una fuente de radiación Cu-K α ($\lambda=1.542 \text{ \AA}$).

Los difractogramas se obtienen con los softwares X'Pert High Source Plus y X'Pert Data Viewer.



Figura 3.4 Difractómetro de rayos X PANalytical X'Pert pro

El ensayo conlleva la preparación del material utilizando en un portamuestra de cero background soportado en una placa de aluminio, sujetadas con una bincha. Sobre la placa de cero background hecho de un cristal de silicio cortado con orientación especial Si (100), y cuyo difractograma se muestra en la Figura 3.5 se dispersa la muestra en el centro de la superficie de la placa cero background y se adicionan unas dos gotas de acetona para asegurar su adherencia, luego esta se ubica en el interior del equipo. El uso del difractómetro se realizó con ayuda del personal del LEMAT.

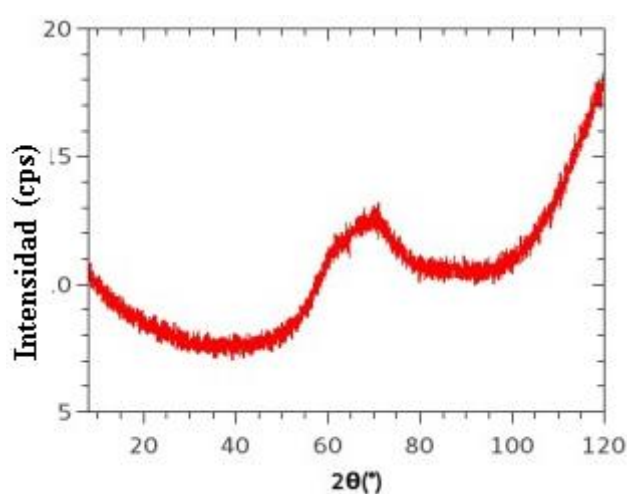


Figura 3.5 Patrón de difracción de rayos X del portamuestra cero background

Fuente: Sil'tronix Silicon Technology, n.d.

3.5.3 Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier

La técnica de FTIR permite identificar diferentes tipos de enlaces químicos en una molécula por la producción de un espectro de absorción infrarroja, además, puede detectar la presencia de grupos funcionales en compuestos orgánicos e inorgánicos (Rees, 2010).

El equipo utilizado es de la marca Perkin Elmer modelo Spectrum 100 mostrado en la Figura 3.6, el cual trabaja en conjunto con un kit accesorio para la elaboración de pastillas que permiten el análisis del compuesto. La preparación de los comprimidos se realiza de la siguiente manera:

Se pesa 200 mg de bromuro de potasio [KBr] y dos mg de muestra, que se trituran y fusionan con ayuda de un mortero y pistilo hasta obtener una

mezcla homogénea. Se arma el sistema donde serán elaboradas las pastillas con las piezas que proporciona el kit, en cuyo centro cilíndrico se agregan dos discos metálicos, se ingresa el primero luego la muestra y finalmente el otro de manera que las caras lisas de estos toquen el polvo luego, se coloca un cilindro metálico en el mismo orificio. Después, todo esto es llevado a una prensa para comprimir el material a 100 kPa durante 10 minutos. Finalmente, se remueve la parte inferior y se coloca nuevamente en la prensa para sacar la pastilla contenida en el interior, la cual se debe inspeccionar para detectar si presenta un color homogéneo y está completa.



Figura 3.6 Equipo FTIR Perkin Elmer

Para el funcionamiento del equipo FTIR primero, se debe purgar correctamente el instrumento, por lo cual se conecta el flujo de nitrógeno primero en la cámara (izquierda) y luego en la (derecha) y se cierra la válvula de gas. Antes de realizar los análisis es necesario realizar un Background del aire contenido en la cámara. Luego, se abre cuidadosamente la cámara, se ubica la pastilla de forma transversal y se la cierra. Después, se inicia el ensayo con la ayuda de un software Spectre, para después rectificar la curva obtenida y hacerle los ajustes necesarios que permiten una mejor lectura de los resultados. Al terminar el proceso se abre la cámara y se cambia de pastilla.

Para la identificación de los grupos funcionales se utiliza el software Spectragryph, el cual proporciona el análisis automático siguiendo los patrones establecidos.

3.5.4 Microscopía electrónica de barrido con espectroscopía por dispersión de energía de rayos X

El análisis por SEM permite examinar la microestructura del material a través de imágenes obtenidas con detectores de electrones secundarios y primarios, al barrer la superficie de la zona seleccionada de la muestra (Leng, 2013). Este análisis se acompaña con una caracterización de la composición semicuantitativa química elemental mediante EDX de las fases presentes en la muestra, bien sea en un área, una línea o de forma puntual.

El ensayo se realizó con muestras en polvo secas y mediante dispersión. En la dispersión se coloca una pequeña porción del sólido a analizar junto con etanol en un vaso de precipitación (25 mL) y se agita luego, con ayuda de una micropipeta de 1 μ L se recogen 0,2 μ L y se colocan en la lámina adhesiva de carbono, una vez secada se ejecuta el ensayo.

El LEMAT cuenta con un equipo de SEM marca FEI, modelo INSPECT S mostrado en la Figura 3.7, al cual se encuentra acoplado un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X marca EDAX, además de tres computadores: INSPECT MPC (principal), SPC (soporte) y EDAXPC (EDX), además de porta muestras. El programa que se utiliza para SEM es el xT Microscope Server y xT Microscope Control y para EDX usa el software EDAX Genesis.

De manera breve se indica el procedimiento del equipo SEM/EDS:

Las muestras se colocan en un portamuestra con ayuda de cinta de carbono doble cara para asegurar su adherencia, luego se introducen en la base de la cámara y se enciende la bomba de vacío. Se ajusta la altura de la muestra con la ayuda de una cámara interna, dejando un espacio de 10 mm del objetivo y se empieza a analizar con ayuda del personal capacitado del LEMAT. Al encontrar una zona de interés está es guardada y colectada por el computador y con el EDS se analiza la composición química. Este procedimiento se repite en varias zonas de la muestra. Al finalizar, se baja la

muestra y se ventila la cámara luego, se retira la muestra y se cierra la cámara.



Figura 3.7 Equipo SEM INSPECT S

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

4.1 Cascarilla de arroz

Se realizó un análisis termogravimétrico sobre la cascarilla de arroz obteniéndose la curva verde presentada en la Figura 4.1, en la que se observa la pérdida de peso del 7.6% en el rango de 50°C a 110°C, que corresponde a la humedad presente ya que, la CA al ser porosa retiene agua en su estructura. Los componentes volátiles (Norma ASTM E 1131) representan el 62.2% siendo la descomposición térmica la responsable de la pérdida del 50.6%, el restante 30.2% son cenizas residuales que están constituidas principalmente por sílice (Tabla 2.7).

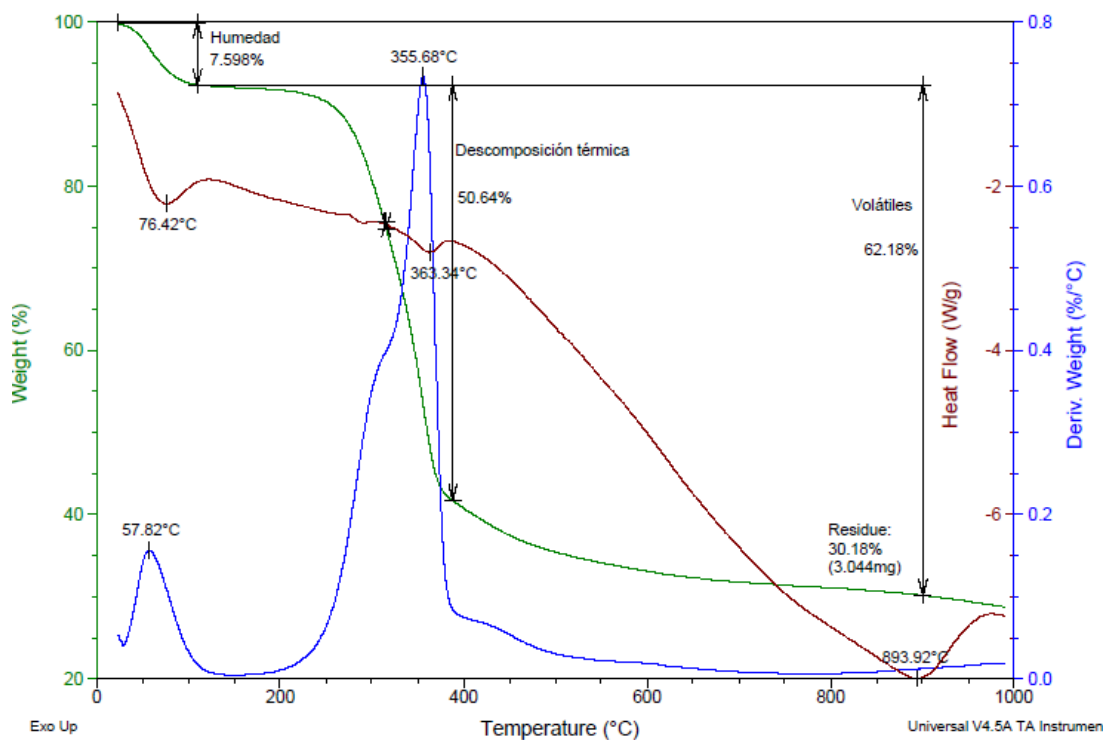


Figura 4.1 Curvas TGA/DSC de la cascarilla de arroz

Así mismo, se puede visualizar (curva azul Figura 4.1) que las temperaturas donde ocurren la pérdida de agua y descomposición térmica son 58 y 356°C, respectivamente.

Con respecto a los cambios de fases (curva roja Figura 4.1), se puede distinguir la vaporización de agua (76°C) y la cristalización de la sílice que se inicia a los 893°C; mientras que las presentadas en 290 y 363°C pueden referirse a la fusión de impurezas como K_2O y P_2O_5 propias de la CA ecuatoriana que poseen un punto de fusión de 350 y 340°C respectivamente, o a una aleación de estas con la sílice.

4.2 Cenizas de cascarilla de arroz

La cascarilla de arroz al ser combustionada pierde toda la humedad que posee, sin embargo, en el análisis TGA (ver curva verde Figura 4.2) se evidencia que el 5% de la muestra es agua, probablemente adsorbida del ambiente. El contenido de volátiles de la muestra es 4.3%, mientras que los residuos de cenizas comprenden el 90.5%. Despreciando la humedad impropia de las cenizas, se tiene que el material de volátiles es del 4.5% y las cenizas el 95.5%.

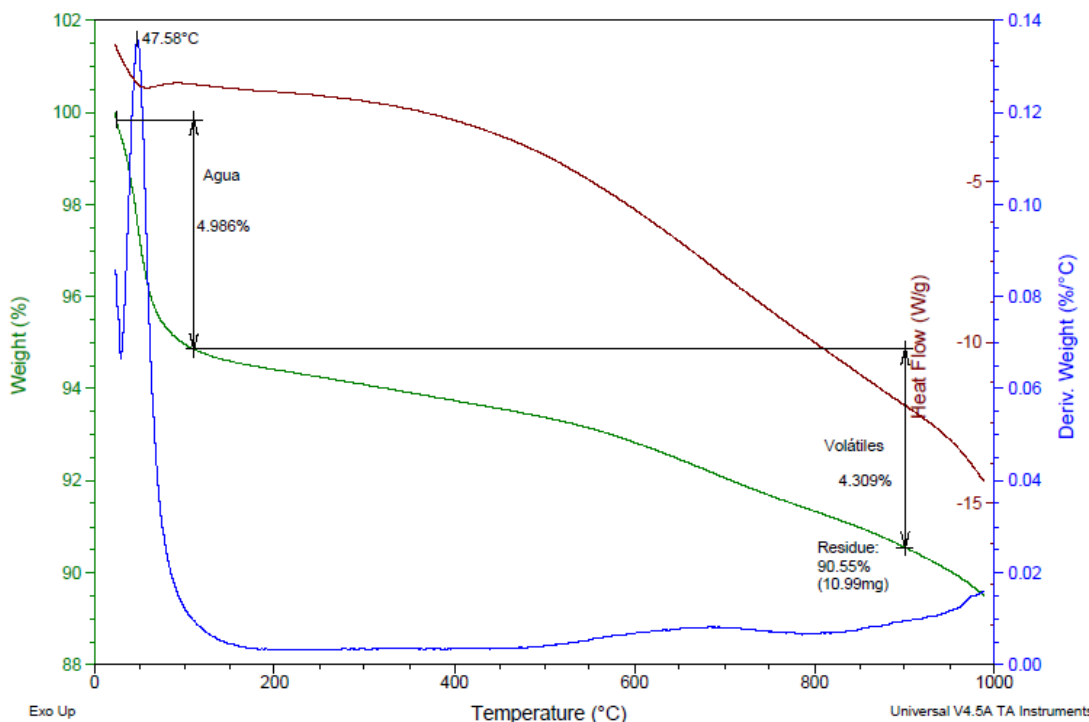


Figura 4.2 Curvas TGA/DSC de las cenizas de cascarilla de arroz

En el pico de la curva azul de la Figura 4.2 se puede apreciar de mejor forma la pérdida de agua (47°C).

En la curva de flujo de calor versus temperatura se observa que la cristalización de la sílice se desplaza a temperaturas superiores a 1000°C permaneciendo en estado amorfo así mismo, se observa que la vaporización del agua contenida en las cenizas requiere de una mayor energía para su liberación, encontrándose al interior de las cenizas.

El espectro FTIR de la CCA de la Figura 4.3 indica la presencia de varios grupos funcionales, en 3400 cm^{-1} se observa una banda ancha de intensidad media que corresponde a la vibración de tensión $\nu(\text{OH})$, perteneciente al agua de hidratación, luego se aprecia una banda característica en 2930 cm^{-1} de baja intensidad que corresponde a la vibración de tensión asimétrica $\nu(\text{C-H})$, posteriormente se presenta la vibración de tensión $\nu(\text{C=O})$ en 1630 cm^{-1} , lo cual indica la presencia de la parte orgánica de la CCA (lignina, celulosa y hemicelulosa). Por otra parte, en 1090 cm^{-1} se distingue una banda que corresponde a la vibración del grupo Si-O-Si y, finalmente en 800 cm^{-1} y 470

cm^{-1} se distinguen dos bandas correspondientes a las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica de los enlaces Si-H.

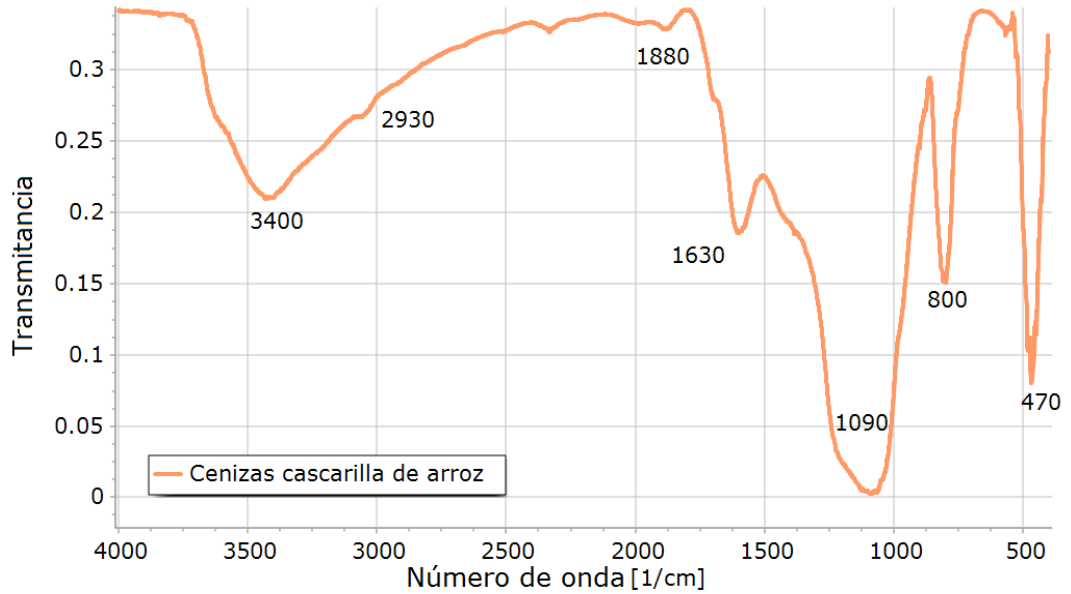


Figura 4.3 Espectro FTIR de las cenizas de cascarilla de arroz

Las imágenes SEM muestran que ciertas partículas poseen una estructura parecida a la cascarilla de arroz (Figura 4.4 a y Figura 4.5 a) con dimensiones entre $160 \mu\text{m}$ de largo por $30 \mu\text{m}$, mientras que otras resultan porosas con presencia de orificios microscópicos (Figura 4.4 b).

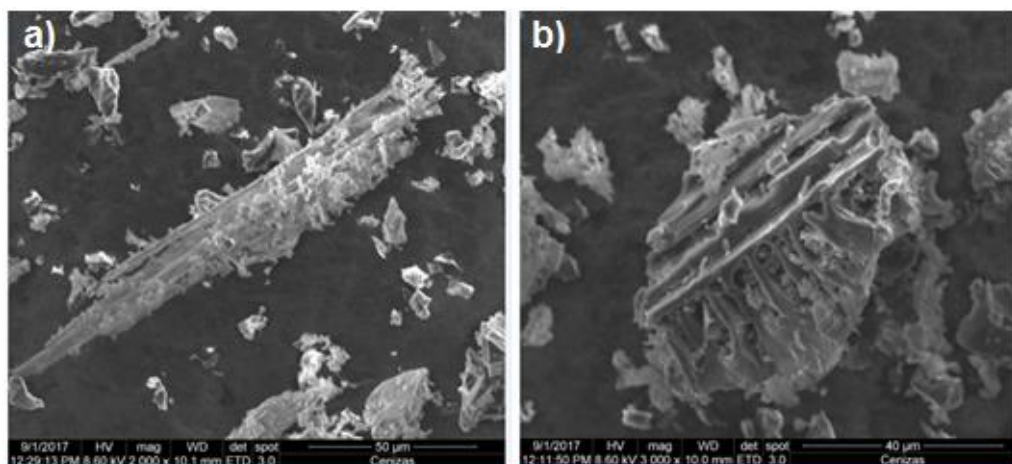


Figura 4.4 Imágenes SEM de las cenizas de cascarilla de arroz. a) Vista superficial y b) Estructura ligeramente porosa

Con respecto al análisis EDX del material, en la Figura 4.5 b, se detecta la presencia de carbono, oxígeno y silicio en las cenizas de cascarilla de arroz, por lo que se estima estas contienen sílice en conjunto con componentes orgánicos no combustionados que se identificaron por FTIR.

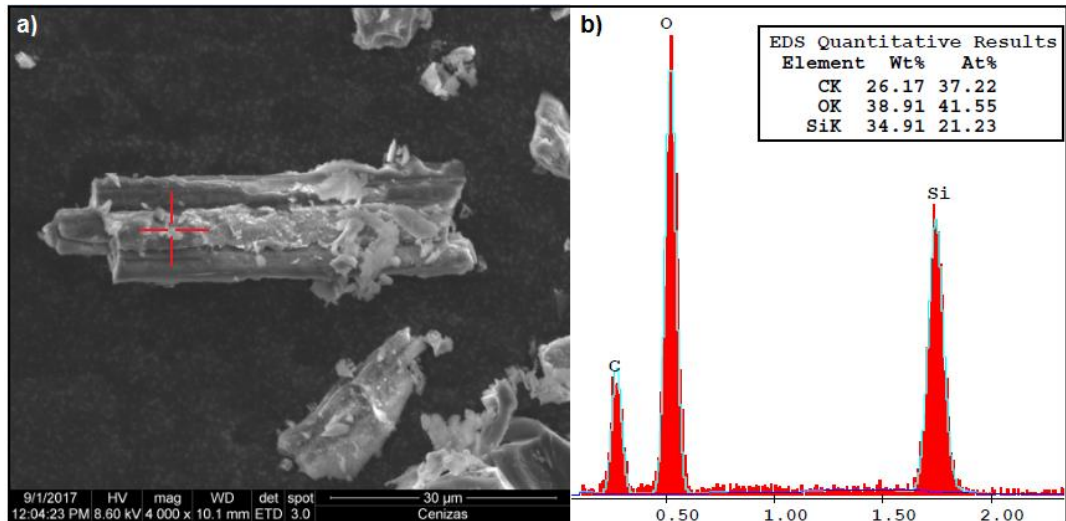


Figura 4.5 Imagen SEM de la ceniza de cascarilla de arroz. a) Vista superficial y b) Análisis EDS del punto seleccionado en la imagen a

En el patrón de difracción de rayos X de las cenizas mostrado en la Figura 4.6 se distingue un pico centrado alrededor de 22° , en el rango de 2θ entre 15 a 30° característico de la sílice amorfa denominado “halo de amorfismo” (Fernandes et al., 2016). El estado amorfo de las CCA era de esperarse debido a que la temperatura de calcinación se encuentra 200°C por debajo de la temperatura de cristalización de la sílice (Pode, 2016).

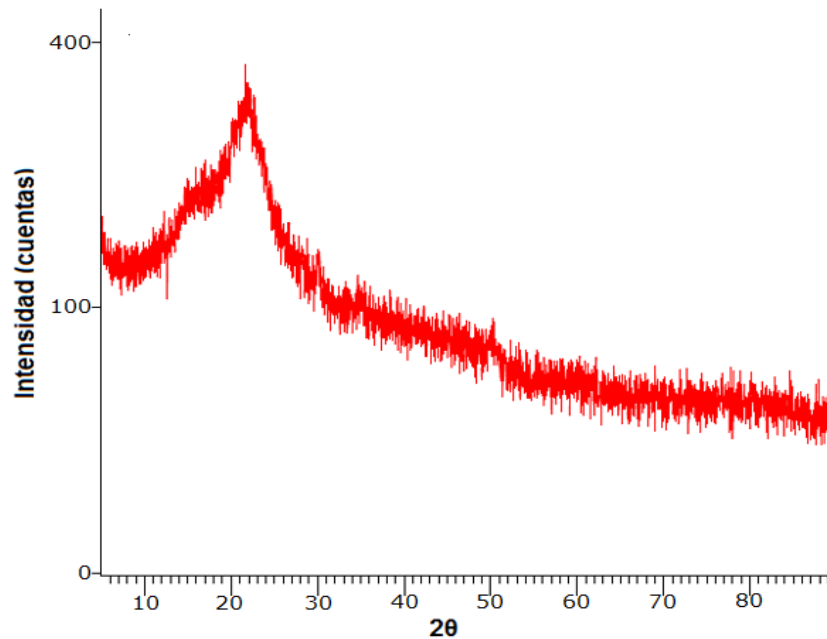


Figura 4.6 Patrón de difracción de las cenizas de cascarilla de arroz

4.3 Compuesto sintetizado

Durante el desarrollo de la etapa de activación química se presentaron diversos obstáculos en la obtención de cenizas sintetizadas, siendo esta fase de prueba y error. Los ensayos realizados con sus diferentes variantes se denominaron experimentaciones.

4.3.1 Resultado de las experimentaciones

En la Tabla 4.1 se listan las 17 experimentaciones ejecutadas con sus respectivos materiales, barreras para la oxidación y la forma de disponerlos para evitar el contacto con el medio externo. La disposición uno se refiere a crisoles del mismo tamaño unidos por su abertura, dos se refiere a la utilización de tapas, tres a la colocación de un crisol pequeño dentro de uno grande y cuatro una combinación de uno y tres (sistemas de crisoles en uno de mayor tamaño).

Tabla 4.1 Lista de materiales utilizados durante las experimentaciones y su disposición en el montaje

N°	Material crisol interno	Material de la cubierta	Disposición	Barrera de carbón
1	Alúmina	Alúmina	1	CCA
2	Alúmina	Porcelana	2	CCA
3	Alúmina	Porcelana	2	CCA
4	Porcelana	Porcelana	3	CCA
5	Porcelana	Porcelana	3	Grafito
6	Porcelana	Porcelana	3	Grafito
7	Porcelana	Porcelana	3	Grafito
8	Alúmina	Alúmina	2	Carbón activado
9	Alúmina	Alúmina	2	Carbón activado
10	Alúmina	Alúmina	2	Carbón activado
11	Alúmina	Alúmina	2	Carbón activado
12	Alúmina	Alúmina	2	Carbón activado
13	Alúmina	Ladrillo poroso	3	Carbón activado
14	Alúmina	Ladrillo poroso	3	Carbón activado
15	Alúmina	Alúmina	4	Carbón activado
16	Alúmina	Alúmina	4	Carbón activado
17	Alúmina	Alúmina	4	Carbón activado

Cabe recalcar que los crisoles de alúmina de los tres primeros ensayos son utilizados para el análisis de carbono por Leco combustión y presentan una textura rugosa con aparente porosidad, mientras que los empleados en el ensayo ocho en adelante (99% alúmina) son lisos, los de porcelana presentan una composición de $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, y el ladrillo poroso está constituido principalmente por alúmina (>45%) y sílice (40%).

La barrera de carbón de CCA se reemplazó por grafito debido a que la temperatura de síntesis de 850°C promueve la cristalización de la sílice que resulta cancerígena mientras que, el cambio a carbón activado se realizó debido a la escasez de grafito.

Durante las primeras experimentaciones mostradas en la Figura 4.7 se puede observar que no se obtuvo ningún producto sintetizado de forma tangible durante la etapa de activación química, visualizándose en las superficies externas de los crisoles de alúmina capas de partículas negras (1) o transparentes (2 y 3). Así mismo, en el interior de los recipientes colocados como tapa se observó una película translúcida. Dichas cubiertas se removieron en el lavado.







N°	Imágenes	
	Interior de los crisoles	Exterior de los crisoles
1		
2		
3		

Figura 4.7 Imágenes de las experimentaciones 1, 2 y 3

En la Figura 4.8 se puede observar que los crisoles de porcelana reaccionan con la mezcla de KOH/CCA. En el ensayo 4 la muestra de CS se obtuvo mediante la exfoliación física del compuesto adherido en la tapa, mientras que en el ensayo 5 se recogió enjuagando el interior del crisol. Por otro lado,

no se recolectó nada de la sexta experimentación. En las imágenes también se puede visualizar la contaminación del compuesto sintetizado por la penetración de la lana cerámica al interior del crisol (4).

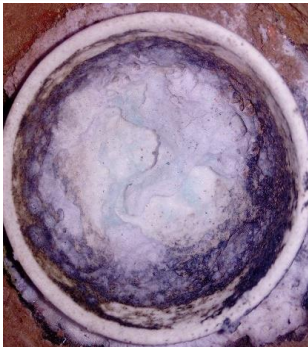





N°	Imágenes	
	Interior del crisol	Cara interna de la tapa
4		
5		
6		

Figura 4.8 Imágenes de las experimentaciones 4, 5 y 6

El crisol de porcelana de 30 mL empleado en la experimentación 7 se selló por reacción de la tapa y el crisol con la mezcla de cenizas y KOH, por lo que se lo rompió para retirar las cenizas sintetizadas; sin embargo, estas se encontraron impregnadas en el material del recipiente siendo imposible su

remoción (ver Figura 4.9). Al lavar el crisol, este contrajo una tonalidad grisácea en su interior.



N°	Imágenes	
	Interior del crisol	Exterior del crisol
7		

Figura 4.9 Imágenes de la experimentación 7

Cabe recalcar que en todas las experimentaciones el contenedor y la cubierta se adhieren fuertemente entre sí, siendo el ensayo 7 la única vez en ser destruido parcialmente el recipiente y la tapa.

Los crisoles de las experimentaciones 8 y 10 se observaron sin material; no obstante, los ensayos 9, 11 y 12 presentaron un polvo grisáceo en su parte interna, siendo el 11 el más prometedor al tener una tonalidad más oscura (ver Figura 4.10). Dichas partículas fueron recogidas con ayuda de una espátula para su posterior limpieza, cuantificación y análisis.










N°	Imágenes	
	Interior de los crisoles	Exterior de los crisoles
8		
9		
10		
11		
12		

Figura 4.10 Imágenes de las experimentaciones 8 a 12

Por otro lado, las tapas moldeadas con ladrillo poroso no lograron retener a las cenizas sintetizadas y por lo tanto no se consiguió algún compuesto tangible para caracterizar. En la Figura 4.11 se puede observar el interior de los crisoles después de la activación química utilizados en los ensayos 13 y 14, los cuales no contienen material alguno.



N°	Imágenes
	Interior del crisol
13	
14	

Figura 4.11 Imágenes de las experimentaciones 13 y 14

Finalmente, en la Figura 4.12 se evidencia que los resultados obtenidos en los ensayos 15, 16 y 17 son efectivos al obtenerse un polvo negro en el interior de los recipientes, similar a los reportados en la literatura. Posteriormente estos son lavados, cuantificados y analizados por SEM/EDS, FTIR, TGA/DSC y XRD.







N°	Imágenes	
	Interior del crisol	Exterior del crisol
15		
16		
17		

Figura 4.12 Imágenes de las experimentaciones 15, 16 y 17

Se analizó el rendimiento con respecto al peso de cenizas sintetizadas obtenidas luego del proceso de lavado, los resultados se muestran en la Tabla 4.8. De igual forma se llevó un registro del color del compuesto obtenido.

Tabla 4.2 Resultados obtenidos durante las experimentaciones

N°	Cantidad CCA inicial (g)	Cantidad CS obtenida (g)	Rendimiento (%)	Color CS obtenida
1	0,50	0,00	0%	N/A
2	0,50	0,00	0%	N/A
3	0,50	0,00	0%	N/A
4	1,50	0,17	11%	Gris
5	1,00	0,03	3%	Gris
6	0,50	0,00	0%	N/A
7	1,00	0,00	0%	Gris
8	0,50	0,00	0%	N/A
9	0,50	0,01	2%	Gris
10	1,50	0,00	0%	N/A
11	2,00	0,12	6%	Gris
12	0,50	0,01	2%	Gris
13	1,00	0,00	0%	N/A
14	2,50	0,00	0%	N/A
15	0,50	0,07	14%	Negro
16	1,00	0,15	15%	Negro
17	2,00	0,60	30%	Negro

Las cenizas sintetizadas obtenidas en los tres últimos ensayos de coloración negra tienen un rendimiento promedio de 19.7%, con una desviación estándar de 7.3%.

4.3.2 Caracterización

Se efectuaron los ensayos de caracterización a las cenizas sintetizadas obtenidas en las dos últimas experimentaciones, ya que se consideraron que no presentaban contaminación, siendo el análisis SEM/EDX el primero en efectuarse al haber una cantidad limitada de muestra.

En la Figura 4.13 a se observa una imagen de electrones secundarios de las cenizas sintetizadas en polvo obtenida por SEM acompañada de un análisis

por EDX. 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 μm .

El análisis por EDX de la Figura 4.13 b realizado sobre el punto indicado en la cruz exhibe un alto contenido de carbono estimado en 96.45%, con bajo contenido de oxígeno y silicio (2.83 y 0.72% respectivamente).

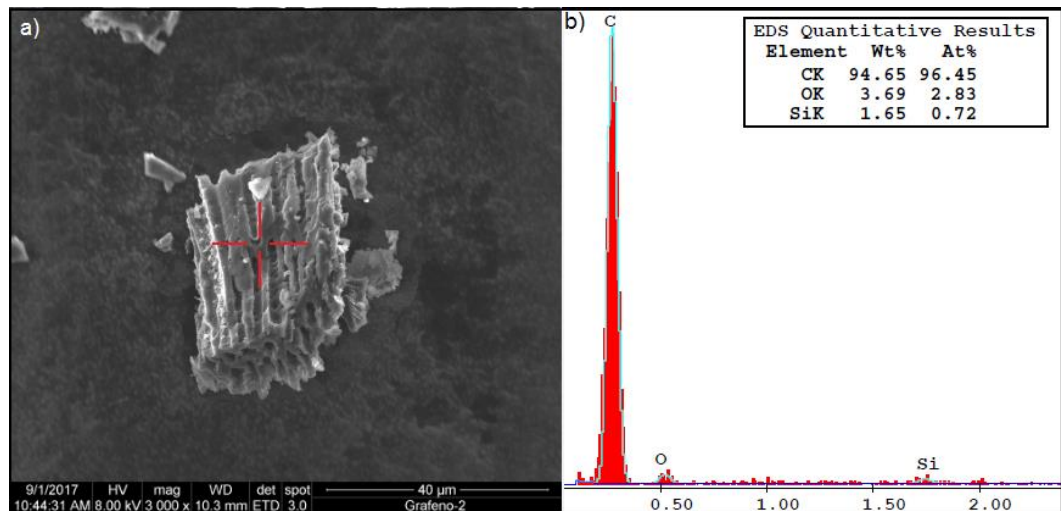


Figura 4.13 Imagen SEM de las cenizas sintetizadas muestra en polvo. a) Vista lateral con forma de raíz de loto y b) Análisis EDS sobre el punto marcado en la figura a

En la Figura 4.14 a se muestra la vista superior del material, en la que se puede observar que su parte frontal presenta surcos que sugieren presencia de poros siguiendo la estructura de la figura anterior.

El análisis EDX de la Figura 4.14 b sigue la tendencia de la composición química anterior al presentarse un porcentaje atómico de carbono del 97.28%, mientras que el oxígeno y silicio constituyen el 2.63 y 0.09% respectivamente.

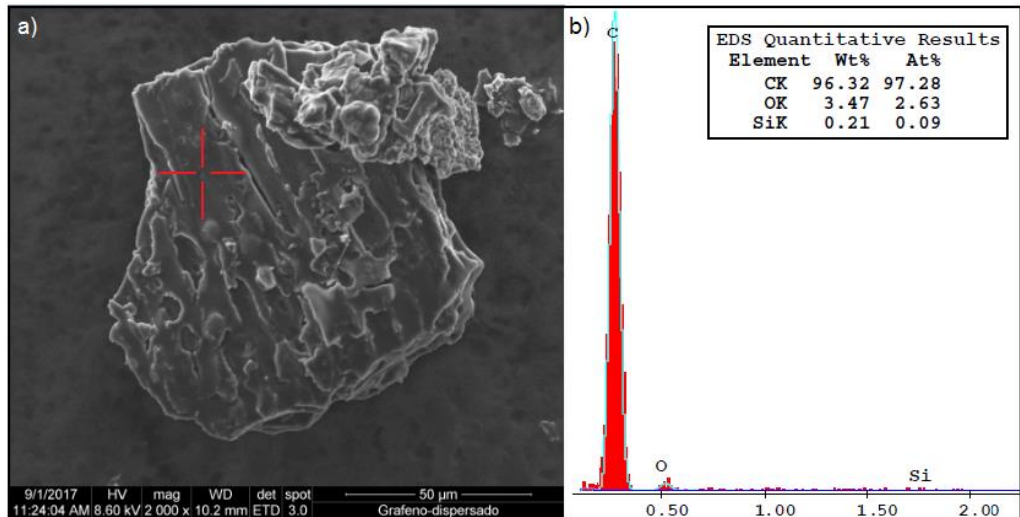


Figura 4.14 Imagen SEM de las cenizas sintetizadas muestra dispersada. a) Vista superior y b) Análisis EDS sobre el punto marcado en la figura a

El espectro FTIR exhibido en la Figura 4.15 no se observan bandas características de grupos funcionales, al no poseer variaciones significativas.

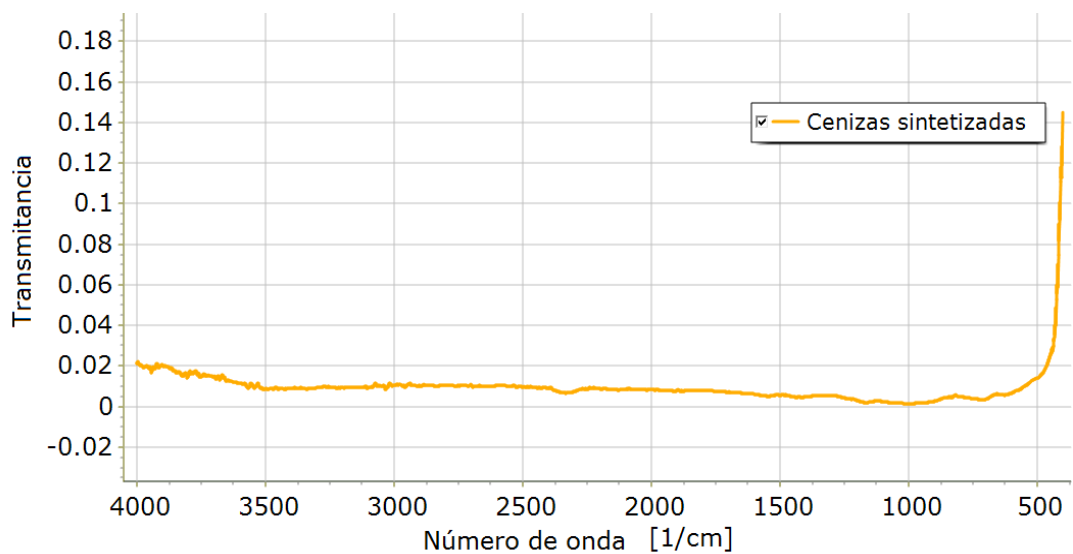


Figura 4.15 Espectro FTIR de las cenizas sintetizadas

El TGA del material sintetizado muestra una ligera presencia de agua del 4.8%, la cual se evapora con mayor rapidez a 51°C. Los componentes eliminados hasta 900°C representan el 9.6% siendo probablemente de material orgánico no sintetizado, material cuyos enlaces débiles permitieron su remoción o impurezas adquiridas durante el proceso.

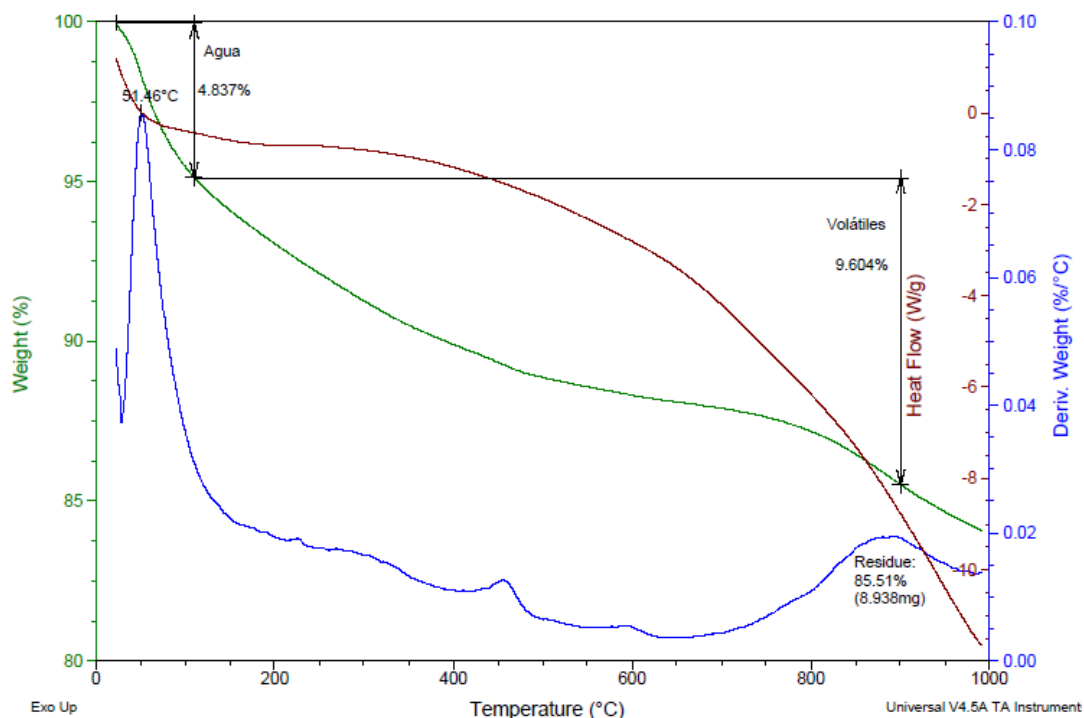


Figura 4.16 Curvas TGA/DSC de las cenizas sintetizadas

Así mismo en la gráfica de flujo de calor versus temperatura se observa la vaporización del agua y la cristalización de la sílice remanente no se aprecia, probablemente porque este cambio de fases se ha desplazado a temperaturas superiores a 1000°C, debido a la reducción de contenido de impurezas. Cabe recalcar que la muestra al salir del equipo presentaba su coloración negra característica.

Finalmente, el patrón de difracción de rayos X obtenido dificulta la identificación de picos representativos en la gráfica, debido a que al utilizar poca cantidad de muestra para este ensayo, el difractograma mostraba un alto background. En vista de esta dificultad, el análisis se debe realizar nuevamente con cantidad suficiente para una mejor caracterización, por lo que no se considera oportuno colocar la gráfica obtenida, siendo necesario la sintetización de más material.

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 Discusión

La composición química de la CA depende del tipo de suelo, arroz sembrado, condiciones climáticas y geográficas, así como del tipo y cantidad de fertilizante utilizado para abonar la tierra (A. Kumar et al., 2012). En Ecuador la cascarilla de arroz posee un alto contenido de potasio y fósforo (Rivas et al., 2016) provenientes de fertilizantes añadidos a los sembríos, lo que la vuelve más susceptible a la fijación de carbono en su superficie durante la combustión (Krishnarao, Subrahmanyam, & Kumar, 2001); por consiguiente, se esperaría que sea una mayor fuente de carbono para la producción de grafeno.

El análisis TGA de la CA indica que esta posee aproximadamente 8% de humedad y 62% de material volátil, perdiendo masa con mayor rapidez a 356°C durante la descomposición térmica, en donde se pierde el 49% de masa. Durante la calcinación también se evidencia la fusión de impurezas alrededor de 360°C que podría generar la adhesión de carbono en su estructura o algún tipo de aleación entre estas.

Al convertirse en cenizas a 600°C, la cascarilla aún conserva material orgánico en su estructura, ya que se evidencia una pérdida del 5% durante el análisis TGA, y se observa en la gráfica FTIR los grupos funcionales

carbonilos, ésteres y carboxílicos, característicos de la lignina, celulosa y hemicelulosa respectivamente.

Los patrones de difracción de rayos X de la CA y CCA exponen la fase amorfa propia de la sílice presente y las imágenes SEM de las cenizas muestran una estructura microscópica parecida al material original, ya que la CA al ser resistente y rígida por su alto contenido de sílice y lignina no se destruye. Es así como el esqueleto con la forma de cascarilla permanece, conservando su forma original, pero convertida en cenizas enriquecidas en sílice más el carbono fijo e impurezas que reaccionan formando algunos compuestos estables.

Estos factores sumados a la reacción con KOH dan como resultado un material con una microestructura porosa alargada, semejante a la raíz de loto, con conductos distinguibles en su parte lateral y poros en su sección transversal, análogos a los reportados por Rhee et al., 2015 y Rhee et al., 2017, correspondiéndole un tamaño de partícula de aproximadamente 60 por 30 μm , y un diámetro promedio de poro de 3 μm . No obstante, estas partículas probablemente constituyen agregados de partícula mucho más pequeñas del orden de nanómetros, que escapan al grado de resolución que se alcanza con el análisis por microscopía electrónica de barrido, justificando el uso de microscopía electrónica de transmisión para su observación.

Los análisis por EDX del material sintetizado evidencian un contenido de carbono por encima del 96% atómico con baja presencia de oxígeno y silicio, estos resultados son semejantes a los conseguidos por Rhee et al. (2015) en los que la composición química presenta 92% de carbono, 7% de oxígeno y trazas de silicio y potasio, siendo aún más cercano al alcanzado por Muramatsu et al. (2016) del 99%. Esto indica la remoción efectiva de la sílice y del exceso de hidróxido de potasio utilizado en la activación química.

Así mismo, la reducción de compuestos de oxígeno con silicio se puede evidenciar en la Figura 5.1, al reducirse de forma significativa los grupos

funcionales de la CCA, no existiendo picos característicos en la curva perteneciente a las cenizas sintetizadas. Según Rao et al. (2013) y Konios, Stylianakis, Stratakis, & Kymakis (2014) los grupos carbonilos y otros picos de grupos asociados con oxígeno desaparecen luego de la activación química, debido al decremento (casi desaparición) de las bandas C=O, C-O-C y C-O.

De igual manera, el patrón de la curva FTIR coincide con el grafeno obtenido a partir de la reducción del óxido de grafeno mediante templado térmico (Gong, Acik, Abolfath, Chabal, & Cho, 2012).

Para Matulková, Kovaříček, Šlouf, Němec, & Kalbáč (2017) los resultados por espectroscopía infrarroja para el grafeno presentan baja sensibilidad y problemas que empeora al existir monocapas y por tanto, no se considera una técnica de análisis apropiada para evaluar este material. Estas apreciaciones son también referidas en el libro de Peter, R Larkin (2011), quien sostiene que materiales con módulos bajos de frecuencia son difíciles de interpretar bajo esta técnica. Los resultados obtenidos por tanto, pudieran apuntar a que efectivamente el producto obtenido de la síntesis de cascarilla de arroz sea grafeno. No obstante, para corroborarlo es imprescindible analizar el material mediante espectroscopía Raman que utiliza un rayo con menor longitud de onda, específicamente de 512 nm (Larkin, 2017).

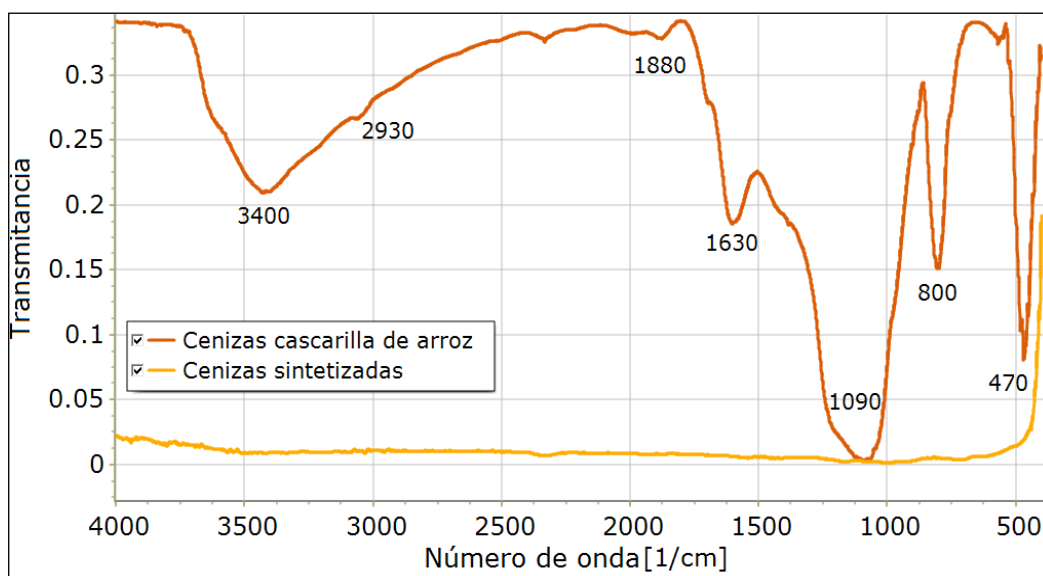
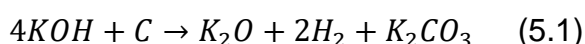


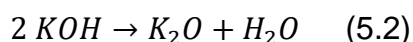
Figura 5.1 Espectros FTIR de las cenizas de cascarilla de arroz y sintetizadas

La remoción efectiva de la sílice en conjunto con la formación de capas de grafeno se debe a las diversas reacciones químicas (intermedias) que ocurren entre el hidróxido de potasio y las cenizas de cascarilla de arroz. Varios estudios sobre la producción de microporos en estructuras de carbono se reportan con la ecuación 1 (Chen et al., 2011; Guo et al., 2002; Huang, Ma, & Zhao, 2015; Tay, Ucar, & Karagöz, 2009).

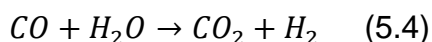
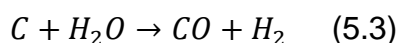


Las reacciones intermedias son:

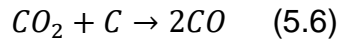
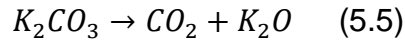
- Deshidratación del hidróxido de potasio colocado en exceso (Huang et al., 2015; Wu et al., 2017).



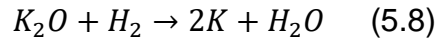
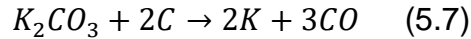
- Reducción del carbono a monóxido de carbono [CO] y dióxido de carbono [CO₂] por la presencia de agua (Guo et al., 2002; Wu et al., 2017).



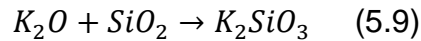
- Descomposición del carbonato potásico (Chen et al., 2011; Huang et al., 2015; Wu et al., 2017).



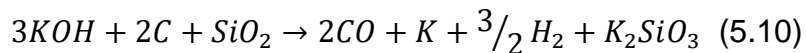
- Reducción a potasio metálico (Tay et al., 2009; Wu et al., 2017).



- Formación de silicato de potasio (Guo et al., 2002).



Al sumar todas las reacciones provistas por la literatura se propone una ecuación global de síntesis, mostrada en la ecuación 10.



Adicionalmente, se debe tomar en cuenta la formación del compuesto intermedio K_2CO_3 , el cual induce la producción de poros en el carbono de las cenizas de cascarilla de arroz (Sevilla, Ferrero, & Fuertes, 2017; Tay et al., 2009).

La fundición de la sílice con el K_2O para su eliminación y formación de silicato de potasio es una de las reacciones más importantes de este proceso, debido a que está constituye alrededor de 90% del contenido de CCA (Krishnarao et al., 2001); además, que el compuesto resultante es altamente soluble lo que permite su fácil remoción durante el lavado (Mitome et al., 2013). El óxido de potasio y el carbonato de potasio también son eliminados en la limpieza del material sintetizado.

Es importante notar que la reacción total de síntesis expresada por la ecuación 10, cuenta para la eliminación de la sílice de las cenizas de cascarilla de arroz durante la síntesis con KOH, pero no argumenta la transformación del carbono presente en la cascarilla de arroz a grafeno. Este proceso estaría más asociado a la liberación de los grupos funcionales para mantener enlaces dobles de carbono tipo π sp^2 , liberando moléculas de CO y CO_2 como lo sugieren Gong et al (2012).

El desenvolvimiento de las cenizas sintetizadas durante el análisis TGA muestran una gran estabilidad térmica derivada de la desoxigenación durante el proceso de síntesis química, característica de grafeno obtenido de óxidos de grafeno (Konios et al., 2014).

Con respecto a la cantidad de material sintetizado, en la investigación solo se consiguieron tres ensayos exitosos que representan un rendimiento promedio del 19.7% con desviación estándar del 7.3%. Rhee en sus publicaciones menciona la obtención de un gramo de grafeno por cada 2,5 g de CCA; es decir, un rendimiento del 40%. Por lo tanto, es importante establecer algunas pautas experimentales que logren un mejor ajuste de los factores involucrados en el proceso para lograr resultados con menor variabilidad y mayor eficiencia, así como también dilucidar los efectos de los distintos componentes de la mezcla que puedan intervenir en el proceso de síntesis.

A pesar de obtener un compuesto con porosidad y morfología análoga a la publicada por la comunidad científica, no se puede afirmar que el material obtenido es grafeno, ya que podría ser otra forma de carbono como: óxido de grafeno, carbón vegetal, grafito o carbón activado, por lo que se requiere de análisis más sofisticados como TEM o espectroscopía Raman para hacer esta afirmación; sin embargo, las restricciones presentadas debido a la falta de equipos limitó esta investigación.

Se descarta que el material sea óxido de grafeno o carbón vegetal como resultado de la sintetización, ya que no posee los grupos funcionales correspondientes a estos materiales en el espectro FTIR y debido a que estos no son térmicamente estables (El-Khodary, El-Enany, El-Okr, & Ibrahim, 2014).

5.2 Análisis causa-efecto de problemas presentados en las experimentaciones

Se realizó un diagrama Ishikawa para conocer todas las posibles causas del bajo rendimiento de las cenizas sintetizadas en la fase de activación química.

En la Figura 5.2 se analizan los factores principales de mano de obra, maquinaria, materiales, medio ambiente y método.

A primera vista se puede observar que el factor más influyente viene dado por parte de los materiales ya que poseen 4 causas que pueden contribuir a la falla del proceso. Los métodos y los equipos utilizados son otros elementos que se debe tomar en consideración al poseer cada uno 3 causas; sin embargo, no se toman en cuenta para el análisis de causa-efecto al no ser correctamente cuantificables.

Se puede descartar a la humedad debido a que el laboratorio cuenta con un deshumidificador y ambiente controlado, además de la mano de obra ya que está ligada de manera directa con el método.

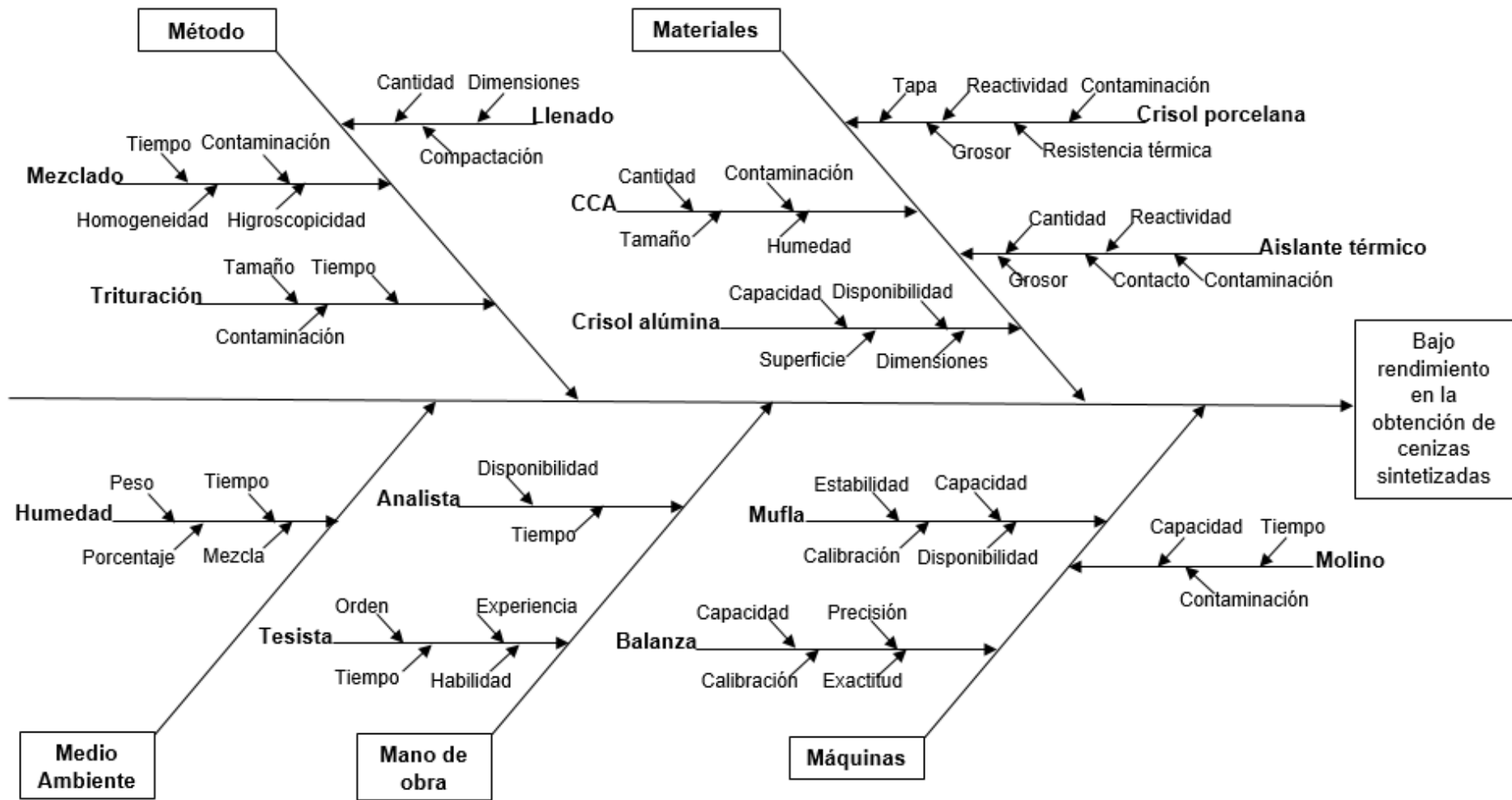


Figura 5.2 Diagrama Ishikawa sobre la obtención de cenizas sintetizadas en la fase de activación química

En la Tabla 5.1 se enlistan los problemas de los materiales que se consideran como las razones principales, siendo estas cuantificables. Se mide la frecuencia de cada una según el número de veces que estas ocurren dentro de las 17 experimentaciones.

Tabla 5.1 Listado de problemas con sus respectivas frecuencias

N°	Detalle del problema	Frecuencia	Frecuencia acumulada	Porcentaje acumulado
1	Cubierta incorrecta	14	14	56%
2	Reactividad del crisol	7	21	84%
3	Contaminación interna del crisol	2	23	92%
4	Reactividad del aislante térmico	2	25	100%

En la Figura 5.3 se observa un diagrama Pareto con los problemas listados anteriormente. La gráfica permite identificar como principales problemas el uso de una cubierta errónea y la reactividad del crisol de porcelana. Por lo tanto, se toman acciones correctivas sobre el material del crisol, su cubierta y su hermeticidad.

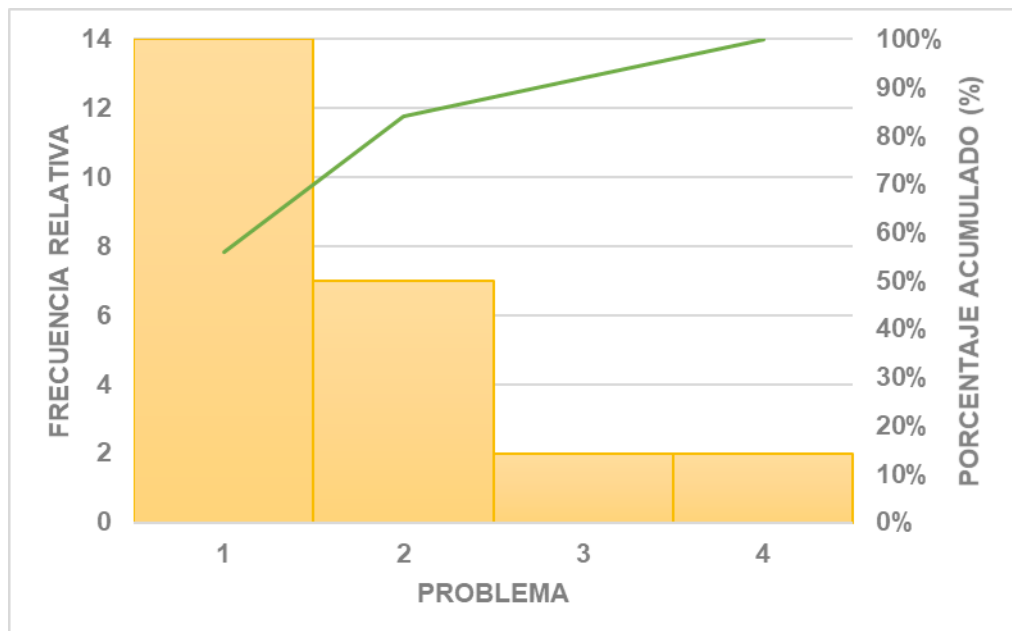


Figura 5.3 Diagrama Pareto de problemas en los materiales

La solución efectiva que se realizó fue la compra de crisoles de alúmina alpha (99%) de superficie lisa y con tapa, sin embargo, se presentaron problemas de comunicación con los proveedores que finalmente no enviaron las cubiertas correspondientes. El problema del cierre hermético se solucionó al unir dos crisoles de igual tamaño por su apertura, siendo estos recubiertos por varias capas de lana de cerámica, además, se utilizó ladrillo refractario en la parte superior como peso adicional para evitar el desplazamiento de la cubierta.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1 Conclusiones

El material sintetizado posee una morfología microestructural alargada con conductos internos y poros transversales de aproximadamente 3 μm , cuya composición de carbono representa más del 96% atómico, en conjunto con trazas de oxígeno y silicio no evidentes en el espectro FTIR; además, posee una gran estabilidad térmica, siendo por lo tanto análogo a lo reportado como grafeno en la literatura. Debido a estos resultados, se considera factible el uso de la cascarilla de arroz ecuatoriana para la obtención de grafeno.

La factibilidad de obtención de este material sintetizado depende tanto de la metodología y parámetros de operación empleados como de la calidad de los materiales de laboratorio apropiados para su logro.

Los problemas surgidos durante la experimentación y el tiempo limitado para el desarrollo de la investigación limitaron la reproducibilidad de los ensayos exitosos, por lo que los datos obtenidos no son estadísticamente representativos, siendo necesaria una mayor experimentación para conocer de manera significativa la incidencia de la cascarilla de arroz ecuatoriana en el proceso de obtención de grafeno.

6.2 Recomendaciones

Realizar los análisis de microscopía electrónica por transmisión y espectroscopía Raman para verificar que el material sintetizado sea efectivamente grafeno.

Reproducir el trabajo bajo las mismas variables para medir estadísticamente el rendimiento de la metodología.

Descartar el uso de crisoles de porcelana ya que reaccionan con la mezcla de KOH/CCA provocando la contaminación de la muestra con sílice.

Utilizar solamente crisoles de alúmina con tapa del mismo material que aseguren un cierre hermético para evitar interacciones de la muestra con el medio circundante.

Evaluar el contenido de carbono total y carbono fijo analizando la cantidad de este elemento en la cascarilla de arroz y sus cenizas mediante la técnica de leco combustión.

Replicar la metodología descrita utilizando crisoles de alúmina, tomando como variables la temperatura y tiempo de calcinación.

REFERENCIAS

- [INEC] Instituto Nacional de Estadísticas y Censos. (2016). *Encuesta de Superficie y Producción Agropecuaria Continua - ESPAC 2016*.
- [MAGAP] Ministerio de Agricultura, Ganadería, Acuicultura y Pesca. (2010). Destino de la cascarilla de arroz en Ecuador.
- [MAGAP] Ministerio de Agricultura, Ganadería, Acuicultura y Pesca. (2014). *Arroz: Producción y rendimiento*.
- Avouris, P., & Dimitrakopoulos, C. (2012). Graphene : synthesis and applications. *Materials Today*, 15(3), 86–97. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(12\)70044-5](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(12)70044-5)
- Chen, Y., Zhu, Y., Wang, Z., Li, Y., Wang, L., Ding, L., Gao, X., Ma, Y. & Guo, Y. (2011). Application studies of activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process - A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 163(1), 39–52. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.01.006>
- Echeverría, M., & López, O. (2010). *Caracterización Energética de la Cascarilla de Arroz para su aplicación en la Generación de Energía Termoelectrónica*. Escuela Politécnica Nacional.
- El-Khodary, S. A., El-Enany, G. M., El-Okr, M., & Ibrahim, M. (2014). Preparation and Characterization of Microwave Reduced Graphite Oxide for High-Performance Supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 150, 269–278. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.10.134>
- Ermrich, M., & Opper, D. (2013). *X-RAY POWDER DIFFRACTION XRD for the analyst*.
- Fernandes, I. J., Calheiro, D., Kieling, A. G., Moraes, C. A. M., Rocha, T. L. A. C., Brehm, F. A., & Modolo, R. C. E. (2016). Characterization of rice husk ash produced using different biomass combustion techniques for energy. *Fuel*, 165, 351–359. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.086>
- Francis, A. (International R. R. I. (2013). A second life for rice husk. *Rice Today*, 12–13.
- Gong, C., Acik, M., Abolfath, R. M., Chabal, Y., & Cho, K. (2012). Graphitization of graphene oxide with ethanol during thermal reduction. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(18), 9969–9979. <https://doi.org/10.1021/jp212584t>
- Guo, Y., Yang, S., Yu, K., Zhao, J., Wang, Z., & Xu, H. (2002). The preparation and

- mechanism studies of rice husk based porous carbon. *Materials Chemistry and Physics*, 74(3), 320–323. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(01\)00473-4](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(01)00473-4)
- Haines, P. (Ed.). (2002). *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry* (Vol. 29). Manchester, UK: The Royal Society of Chemistry. Retrieved from <https://ebookcentral.proquest.com/lib/espol/reader.action?docID=1186035>
- Hsiao, T. C. (Ed.). (2012). Respuesta del rendimiento de los cultivos al agua - Arroz. In *Riego y Drenaje* (Vol. 66, p. 114). Roma: FAO. <https://doi.org/978-92-5-308564-4>
- Huang, Y., Ma, E., & Zhao, G. (2015). Thermal and structure analysis on reaction mechanisms during the preparation of activated carbon fibers by KOH activation from liquefied wood-based fibers. *Industrial Crops and Products*, 69, 447–455. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.03.002>
- Konios, D., Stylianakis, M. M., Stratakis, E., & Kymakis, E. (2014). Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 430, 108–112. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.05.033>
- Krishnarao, R. V, Subrahmanyam, J., & Kumar, T. J. (2001). Studies on the formation of black particles in rice husk silica ash, 21, 99–104.
- Kumar, A., Mohanta, K., Kumar, D., & Parkash, O. (2012). Properties and Industrial Applications of Rice husk: A review. *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, 2(10), 86–90.
- Kumar, S., Sangwan, P., Dhankhar, R., & Bidra, S. (2013). Utilization of Rice Husk and Their Ash: A Review. *Research Journal of Chemical and Enviromental Sciences*, 1, 126–129.
- Larkin, P. (2017). Introduction: Infrared and Raman Spectroscopy. In *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation* (pp. 36–41). Elsevier Science. Retrieved from <https://ebookcentral.proquest.com/lib/espol/detail.action?docID=692432>
- Leng, Y. (2013). *Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods* (Second). John Wiley & Sons, Incorporated. Retrieved from <https://ebookcentral.proquest.com/lib/espol/reader.action?docID=1333091>
- Matulková, I., Kovaříček, P., Šlouf, M., Němec, I., & Kalbáč, M. (2017). Surface enhanced infrared absorption spectroscopy for graphene functionalization on copper. *Carbon*. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.08.045>

- Mitome, T., Uchida, Y., Egashira, Y., Hayashi, K., Nishiura, A., & Nishiyama, N. (2013). Adsorption of indole on KOH-activated mesoporous carbon. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 424, 89–95. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.02.022>
- Muramatsu, H., Kim, Y. A., Yang, K. S., 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>
- Papageorgiou, D. G., Kinloch, I. A., & Young, R. J. (2017). Mechanical Properties of Graphene and Graphene-based Nanocomposites. *Progress in Materials Science*, 12–22. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.07.004>
- 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>
- Prasad, R., & Pandey, M. (2012). Rice husk ash as a renewable source for the production of value added silica gel and its application: An overview. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis*, 7(1), 1–25. <https://doi.org/10.9767/bcrec.7.1.1216.1-25>
- Prasara-A, J., & Gheewala, S. H. (2016). Sustainable utilization of rice husk ash from power plants: A review. *Journal of Cleaner Production*. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.042>
- Randviir, E. P., Brownson, D. A. C., & Banks, C. E. (2014). A decade of graphene research : production , applications and outlook. *Materials Today*, 17(9), 426–432. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.06.001>
- Rao, C. N. R., Maitra, U., & Matte, H. S. S. R. (2013). 1 Synthesis , Characterization , and Selected Properties of Graphene. In C. Rao & A. Sood (Eds.), *Graphene: synthesis, properties and phenomena* (Primera, pp. 1–40). John Wiley & Sons, Incorporated. Retrieved from <https://ebookcentral.proquest.com>
- Rao, C. N. R., Subrahmanyam, K. S., Ramakrishna Matte, H. S. ., & Govindaraj, A. (2011). Chapter 1 Graphene: Synthesis, Functionalization and Properties. In S. Pati, T. Enoki, & C. N. R. Rao (Eds.), *Graphene and Its Fascinating Attributes* (Primera, pp. 1–32). World Scientific Publishing Company. Retrieved from <https://ebookcentral.proquest.com>
- Rees, O. (Ed.). (2010). *Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Developments*,

- Techniques and Applications*. Nova Science Publishers, Inc. Retrieved from <https://ebookcentral.proquest.com/lib/espol/reader.action?docID=3019517>
- Ren, W., & Cheng, H. (2014). The global growth of graphene. *Nature Publishing Group*, 9(10), 726–730. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.229>
- 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>
- Rhee, I., Lee, J. S., Kim, J. H., & Kim, Y. A. (2017). Thermal performance, freeze-and-thaw resistance, and bond strength of cement mortar using rice husk-derived graphene. *Construction and Building Materials*, 146, 350–359. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.109>
- Rhee, I., Lee, J. S., Kim, Y. A., Kim, J. H., & Kim, J. H. (2016). Electrically conductive cement mortar: Incorporating rice husk-derived high-surface-area graphene. *Construction and Building Materials*, 125, 632–642. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.089>
- Rivas, A., Vera, G., Caceres, J., Palacios, V., Rigail, A. & Cornejo, M. (2016). Characterization of Rice Husk and the Crystallization Process of Amorphous Silica from Rice Husk Ash, (July), 20–22.
- Sánchez, O. (Mega Q. D. A. (2012). Ficha Ambiental y Plan de Manejo Ambiental de la Exportadora e Importadora “A y J” S.A. Durán.
- Sevilla, M., Ferrero, G. A., & Fuertes, A. B. (2017). Beyond KOH activation for the synthesis of superactivated carbons from hydrochar. *Carbon*, 114, 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.12.010>
- Sil'tronix Silicon Technology. (n.d.). Silicon Crystal Sample Holders. Retrieved from <http://www.sil-tronix-st.com/optical-products/silicon-crystal-sample-zero-background-holders>
- 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>
- Tay, T., Ucar, S., & Karagöz, S. (2009). Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1–3), 481–485. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.011>
- Tjong, S. C. (2014). 10 Synthesis and Structural À Mechanical Property

- Characteristics of Graphene À Polymer Nanocomposites. In S.-C. Tjong (Ed.), *Nanocrystalline Materials: Their Synthesis-Structure-Property Relationships and Applications* (Segunda, pp. 335–370). Elsevier Science. Retrieved from <https://ebookcentral.proquest.com>
- Trejo, C. (2014). Estudio de Impacto Ambiental Expost y Plan de Manejo Ambiental Piladora de Arroz “ MIS PANCHITOS ” - Fases de Operación y Mantenimiento. Durán.
- Valverde, A., Sarria, B., & Monteagudo, J. (2007). Análisis Comparativo de las Características Fisicoquímicas de la Cascarilla de Arroz. *Scientia et Technica*, 37(37), 255–260.
- Warner, J., Schaffel, F., Rummeli, M., & Bachmatiuk, A. (2013). *Graphene: Fundamentals and emergent applications* (Primera). Elsevier Science.
- Wu, Y., Cao, J.-P., Zhao, X.-Y., Hao, Z.-Q., Zhuang, Q.-Q., Zhu, J.-S., ... Wei, X.-Y. (2017). Preparation of porous carbons by hydrothermal carbonization and KOH activation of lignite and their performance for electric double layer capacitor. *Electrochimica Acta*. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.08.176>

GLOSARIO DE TÉRMINOS

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

Adjudica: declarar que algo le pertenece a alguien.

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

Aleación: producto homogéneo, obtenido por fusión, compuesto de dos o más elementos químicos, uno de los cuales, al menos, debe ser un metal.

Amorfo: dicho de un cuerpo sólido: no cristalino.

Ánodo: electrodo positivo.

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

Calorimetría: medida del calor que se desprende o absorbe en los procesos físicos, químicos o biológicos.

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.

Convexo: curvado hacia fuera, como el exterior de un cuenco.

Corindón: óxido de alúmina de alta pureza con estructura cristalina romboédrica.

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

Deponer: dejar, separar, apartar de sí.

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.

Espectroscopía: 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.

Fotovoltaico: perteneciente o relativo a la conversión directa de energía luminosa en energía eléctrica.

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.

Gramínea: dicho de una planta: Del grupo de las angiospermas monocotiledóneas, con tallo cilíndrico, comúnmente hueco, interrumpido de trecho en trecho por nudos llenos, hojas alternas que nacen de estos nudos y abrazan el tallo, flores muy sencillas, dispuestas en espigas o en panojas, y grano seco cubierto por las escamas de la flor.

Hemicelulosa: son polisacáridos que, excluyendo la celulosa, constituyen las paredes celulares de las plantas y se pueden extraer con soluciones alcalinas diluidas.

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.

Leco combustión: es un proceso que detecta los niveles de carbono, azufre, nitrógeno, oxígeno e hidrógeno.

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

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

Molienda: acción de moler, especialmente el grano.

Monómeros: se aplica a la molécula que puede formar reacción con otras dando lugar a un polímero.

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.

Optoelectrónica: es el nexo de unión entre los sistemas ópticos y los sistemas electrónicos.

Polución: contaminación intensa y dañina del agua o del aire, producida por los residuos de procesos industriales o biológicos.

Poro: espacio que hay entre las moléculas de los cuerpos.

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

Sonicación: es el acto de aplicación de la energía del sonido (generalmente ultrasonidos) para agitar las partículas de una muestra.

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.

Transistor: semiconductor provisto de tres o más electrodos que sirve para rectificar y amplificar los impulsos eléctricos. Sustituye ventajosamente a las lámparas o tubos electrónicos por no requerir corriente de caldeo, por su tamaño pequeñísimo, por su robustez y por operar con voltajes pequeños y poder admitir corrientes relativamente intensas.

Vaporización: acción de vaporizar.

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

SIMBOLOGÍA

H ₂ O	Agua
H ₂ O (d)	Agua destilada
α	Alfa
Å	Armstrongs
S	Azufre
KBr	Bromuro de potasio
Ca	Calcio
C	Carbono
K ₂ CO ₃	Carbonato de potasio
SiC	Carburo de silicio
cm ²	Centímetro cuadrado
cm ² (V·s) ⁻¹	Centímetro cuadrado por voltio segundo
V	Cinco
CO ₂	Dióxido de carbono
P	Fósforo
°	Grados
°C	Grados Celsius
°K	Grados Kelvin
g	Gramo
ha	Hectárea
H	Hidrógeno
H ₂	Hidrógeno molecular
KOH	Hidróxido de potasio
Fe	Hierro
h	Horas
kg/m ³	Kilogramo por metro cúbico
λ	Lambda / longitud de onda
Mg	Magnesio
MJ/kg	Megajules por kilogramo
m ² /g	Metros cuadrados por gramo

μm	Micrometros
μL	Microlitros
Mg	Miligramos
ml	Mililitros
Mm	Milímetros
Min	Minutos
CO	Monóxido de carbono
Nm	Nanometros
N	Nitrógeno
N	Normalidad
Ω/pulg^2	Ohm por pulgada cuadrada
Al_2O_3	Óxido de aluminio
CaO	Óxido de calcio
MgO	Óxido de magnesio
MnO	Óxido de manganeso
K_2O	Óxido de potasio
SiO_2	Óxido de silicio o sílice
Fe_2O_3	Óxido férrico
O	Oxígeno
%	Porcentaje
K	Potasio
pH	Potencial de hidrógeno
rpm	Revoluciones por minuto
K_2SiO_3	Silicato de potasio
Si	Silicio
Na	Sodio
$\text{W}/\text{m}^\circ\text{K}$	Vatio por metro grado kelvin
Zn	Zinc