

NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE BIOGÉNICA: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTRUCTURAS DE LA BIOMASA PROVENIENTE DE LA CASCARILLA DE ARROZ. REVISIÓN

(BIOGENIC SILICA NANOPARTICLES: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND FRAMEWORKS FROM RICE HUSK BIOMASS. REVIEW)

JOSÉ DANIEL OCA RONDON¹, MAIRUBIS LEÓN¹, ANA CHIRINOS¹, JUAN CARLOS PEREIRA^{1*}

¹Laboratorio PHD, Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología, Universidad de Carabobo

jcpereir@uc.edu.ve

RESUMEN

El uso de biomasa vegetal para producir nanomateriales ha captado la atención de los investigadores en las últimas décadas y ha abarcado aspectos científicos, económicos, sociales y ambientales impulsando el desarrollo sustentable de muchas naciones. Entre la variedad de los residuos agrícolas o biomásas disponibles, la cascarilla de arroz ocupa un lugar privilegiado no solo por la cantidad de toneladas por año producida a nivel mundial, sino por las características que ésta presenta asociada a sus propiedades químicas para la producción de materiales de sílice mesoporosa. La producción de estos materiales depende en gran parte de los tratamientos físicos y químicos empleados y las reacciones involucradas en el proceso, tales como los tratamientos térmicos y de reducción. En este artículo se realiza una revisión sobre el procesamiento de la cascarilla de arroz para la producción de nanomateriales mesoporosos a base de sílice. También, se aborda el método térmico horno/reactor (pirólisis) de procesamiento de nanopartículas de sílice (SiO₂) a partir de las cenizas de la cascarilla de arroz, analizando la influencia que tienen los factores físicos, químicos y térmicos en la producción de este tipo de material.

Palabras Clave: cascarilla de arroz, nanopartículas de sílice, biomasa vegetal, tratamientos fisicoquímicos, sílice mesoporosa

ABSTRACT

The use of plant biomass to produce nanomaterials has captured the attention of researchers in recent decades and has encompassed scientific, economic, social and environmental aspects, promoting the sustainable development of many nations. Among the variety of agricultural residues or biomass available, rice husk occupies a privileged place not only because of the number of tons per year produced worldwide, but also because of the characteristics that it presents associated with its chemical properties for the production of building materials mesoporous silica. The production of these materials depends largely on the physical and chemical treatments used and the reactions involved in the process such as thermal and reduction treatments. This article reviews the processing of rice husks for the production of silica-based mesoporous nanomaterials. Also, the furnace/reactor thermal

method (pyrolysis) of processing silica nanoparticles (SiO_2) from rice husk ashes is addressed, analyzing the influence of physical, chemical and thermal factors in the production of this material type.

Keywords: Rice husk, silica nanoparticles, plant biomass, physicochemical treatments, mesoporous silica.

INTRODUCCIÓN

La naturaleza, es una fuente principal de elementos inorgánicos (calcio, silicio, carbono y oxígeno) producidos por organismos y plantas, por lo que muchos estudios se enfocan en sustituir los elementos contaminantes de los procesos industriales, por fuentes renovables y ecológicas como la biomasa, siendo considerada esta la materia prima por excelencia de la síntesis verde (CHODIMELLA 2020). En este contexto, las plantas y los desechos agrícolas (biomasa) se han convertido en foco de estudio de muchos investigadores para la síntesis de nanomateriales, debido a que estos están presentes en grandes cantidades como desechos en el medio ambiente (LIU *ET AL.* 2020).

Las plantas de arroz acumulan grandes cantidades sílice amorfa conocidas como ópalos de plantas en la superficie y en el interior de las hojas, tallos y cáscaras (CURRIE Y PERRY 2007; NEETHIRAJAN *ET AL.* 2009). Los procesos de la formación de las biosílices se atribuyen por lo general a la policondensación del ácido ortosilícico en los organismos bajo condiciones de presión y temperatura ambiente (NAKAMURA *ET AL.* 2021); esto indica que de acuerdo a la ubicación geográfica y parámetros locales (presión y temperatura), la composición de la biomasa puede cambiar (CHODIMELLA 2020). En las plantas de arroz el proceso de silificación se lleva a cabo a través de la transpiración y generalmente está controlado por la materia orgánica, incluida las proteínas que se encuentran en las paredes celulares de la planta (GUERRIERO *ET AL.* 2016).

La celulosa, es el componente principal de la cascarilla de arroz; esta contiene cadenas de glucosa unidas de por enlaces α -1,4 (ROSALES-CALDERÓN Y ARANTES 2019). Las cadenas paralelas de celulosa forman regiones altamente ordenadas y cristalinas, que están intercaladas por regiones desordenadas y amorfas (BÉGUIN Y AUBERT 1994; MA *ET AL.* 2021). Las regiones amorfas se hidrolizan preferencialmente con ácidos, mientras que las regiones cristalinas son resistentes al ácido (BRINCHI *ET AL.* 2013). Las investigaciones realizadas sobre las estructuras de sílice provenientes de la cascarilla de arroz han demostrado que las mismas son menos complicadas y visualmente menos atractivas en comparación con las obtenidas de otras diatomeas, sin embargo, la gran cantidad de biomasa de cascarilla de arroz con un promedio mundial de cosecha de este rubro esta entre 500,00 y 650,00 millones de toneladas por año, ofrecen una gran oportunidad para la producción de sílice nanoestructurada para aplicaciones industriales (WANG *ET AL.* 2012; SOLTANI *ET AL.* 2015).

En esta publicación se revisa la información desde los desarrollos más antiguos hasta los más recientes en referencia a los métodos para producir nanomateriales de silicio a partir de la biomasa proveniente de la cascarilla de arroz. En consecuencia, este artículo tiene como objetivo principal discutir el efecto de los pretratamientos, los tratamientos térmicos y los diversos procedimientos existentes en la síntesis y características morfológicas de las nanopartículas de silicio (SiO_2).

Estructura de la biomasa vegetal

La biomasa lignocelulósica, por su capacidad de producir una variedad de combustibles y productos químicos se ha convertido en el foco de estudio de la comunidad científica en las últimas dos décadas (CHODIMELLA 2020). La estructura fundamental de esta biomasa contiene materiales de celulosa, hemicelulosa y lignina, ver **Figura 1**. La celulosa es un

aceites terpénicos y materia orgánica (N, P, K, etc.,) y la presencia de todos estos componentes en la estructura de la biomasa dependerá del tipo de esta y de su ubicación de origen (CHODIMELLA 2020; MA ET AL. 2021).

Cascarilla de arroz

La cascarilla de arroz contiene sustancias orgánicas y alrededor de un 20,00% de material

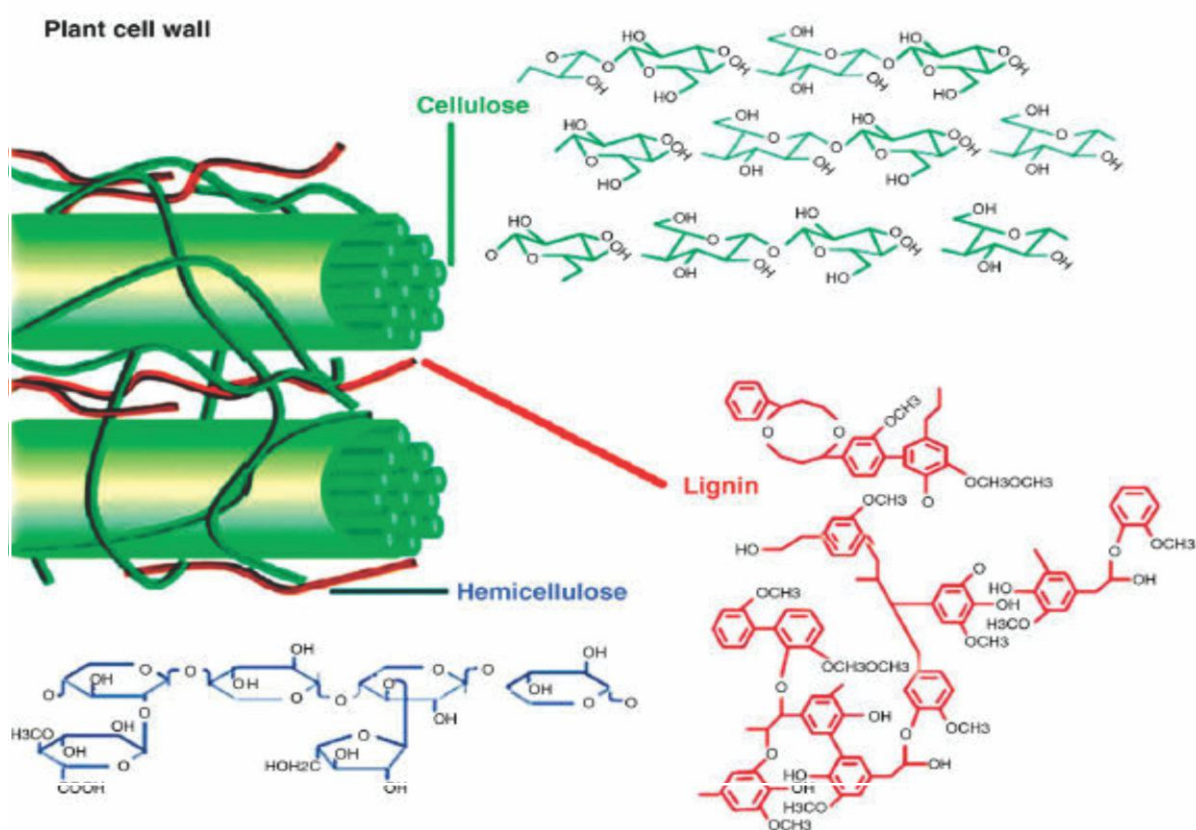


Figura 1. Estructura de la biomasa lignocelulósica. Tomado de CHODIMELLA (2020)

polímero de glucosa que se une entre sí a través de enlaces glucosídicos α -(1,4); la hemicelulosa, es una cadena de azúcares C5 y C6 denominadas: glucosa, manosa, xilosa, arabinosa, galactosa, ácido glucorónico y lignina (BÉGUIN Y AUBERT 1994). La lignina, presenta una estructura rígida que es capaz de sostener juntas a la celulosa y hemicelulosa, asimismo, dentro de la estructura de la biomasa se pueden encontrar otros componentes como

inorgánico. Los principales componentes elementales de esta es biomasa son: carbono (C) 37,05% peso, 8,80% peso de hidrógeno (H), 11,06% peso de nitrógeno (N), 9,01% peso de silicio (Si) y 35,03% de oxígeno (O_2). En esta biomasa la celulosa está presente en un 34,40%, hemicelulosa 24,30%, lignina 19,20%, ceniza 18,85% y otras sustancias 3,25%. Los componentes monoméricos de la hemicelulosa conocidos como monosacáridos

constituye un recurso elemental para la producción a gran escala de materias primas como la xilosa, carbón activado y el dióxido de silicio, que se polariza, debido a un efecto electromérico (PATEL *ET AL.* 1987) como se muestra en la **Figura 2**.

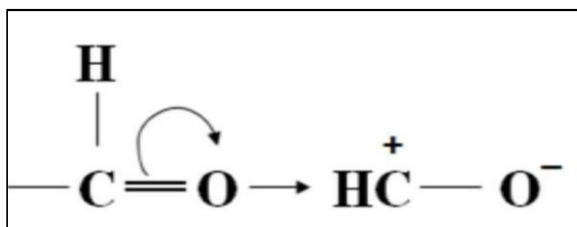


Figura 2. Efecto electromérico en componentes de hemicelulosa. Tomado de SOLTANI *ET AL.* (2015)

Este mecanismo de reacción mostrado en la **Figura 2**, ocurre solamente bajo la influencia de un reactivo de ataque. Esto evidencia que en la cascarilla de arroz además del dióxido de silicio (SiO_2) libre, existe un porcentaje de silicio que se encuentra enlazado con monosacáridos (PATEL *ET AL.* 1987). La celulosa, como se hizo referencia anteriormente, es el componente principal de esta biomasa y al ser ésta un polisacárido no parece poseer propiedades de enlaces considerables. La lignina, que existe con la celulosa, es principalmente inerte por lo que tampoco se espera que esta tenga propiedades de establecer enlaces de unión (UZUNOVA *ET AL.* 2010), la posible unión del silicio con cuatro moléculas de monosacáridos se muestra en la **Figura 3**

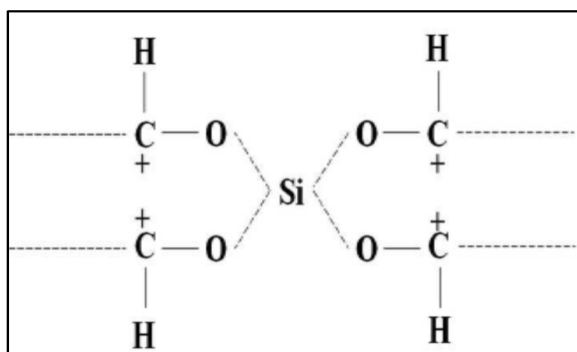


Figura 3. Posible unión de silicio con carbohidratos en cascarilla de arroz. Tomado de SOLTANI *ET AL.* (2015)

Las investigaciones realizadas en las últimas dos décadas especialmente la de JOHAR *ET AL.* (2012), han reportado que las fibras y los cristales de celulosa se pueden extraer de la cascarilla de arroz; específicamente estos autores en su trabajo de investigación purificaron la celulosa eliminando la lignina y las hemicelulosas de las fibras de la biomasa con una solución alcalina. El proceso de blanqueo lo completaron con la adición de una solución amortiguadora o buffer de ácido acético, clorito acuoso y agua destilada, para luego realizar una hidrólisis ácida con ácido sulfúrico. Los nanocristales de celulosa obtenidos luego de aplicar la metodología mostraron un tamaño que oscilaba en un rango entre 10,00-20,00 nanómetros respectivamente.

En la **Figura 4** se muestran las estructuras típicas de la cascarilla de arroz después de cada paso del experimento.

Sílica Mesoporosa

Los silicatos mesoporosos M41S fueron sintetizados por primera vez en 1992 por un grupo de científicos en USA y Japón, los primeros estudios realizados a las mismas arrojaron resultados que los perfilaron hasta hoy en día como materiales prometedores para la elaboración de plantillas de materiales en el régimen de tamaños manométricos, esto como resultado del tamaño del poro que estos poseen y que puede variar entre 2,00 y 10,00 nanómetros. La estructura de estos compuestos está fabricada de especies tetraédricas Q^4 (SiO_4) en una matriz unidimensional de nanotubos en forma de panal; dentro de los poros Q^3 los grupos ($\text{O}_3\text{-SiOH}$) proporcionan al material propiedades ácidas débiles y actúan como sitios activos donde se realiza una mayor funcionalización de la pared del poro. La familia M41S se ha clasificado en cuatro grupos principales: (i) MCM-41 con una matriz hexagonal de poros unidireccionales y no interconectados; (ii) MCM-48 con una estruc-

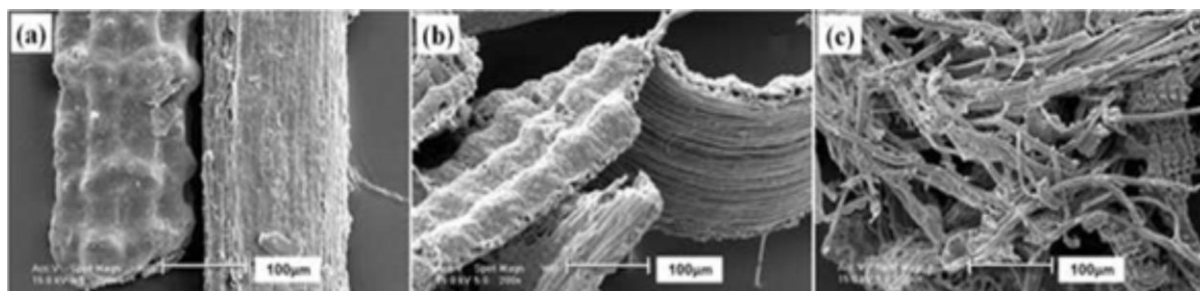


Figura 4. Micrografía electrónica de barrido de (a) Fibras de cáscara de arroz sin tratar, (b) fibras de cáscara de arroz con álcali y (c) fibras de cascarilla de arroz blanqueada. Tomado de JOHAR ET AL. (2012).

tura tridimensional de poros cúbicos; (iii) MCM-50 con una estructura laminar inestable y; (iv) barras desordenas (BHATTACHARYYA ET AL. 2006).

La Silica MCM-41, es un material mesoporoso de matriz hexagonal con poros grandes y una distribución de tamaño de poro controlada estrecha, presenta un área de superficie alta, sin embargo, este carece de sitios activos, debido a su composición química inherente por lo que es necesario modificarlo para que este material presente un mejor desempeño como adsorbente y catalizador, aprovechando los iones metálicos rutenio (Ru), hierro (Fe), niobio (Nb), vanadio(V), molibdeno(Mo), aluminio (Al), cobalto (Co), zirconio (Zr) y titanio (Ti) que este material tiene en su composición (GALLO ET AL. 2004; KUMAR ET AL. 2004; WU ET AL. 2005). Los métodos de síntesis de este material se enfocan en el control de la porosidad y la forma del mismo, empleando surfactantes iónicos, neutrales y/o sin ningún surfactante (WU ET AL. 2005).

En los últimos años los investigadores han desarrollado nuevas técnicas para la preparación de materiales mesoporosos; esto se traduce en la creación de nuevos materiales como «Santa Bárbara Amorphous» (SBA), sílice mesoporosa hexagonal (HMS), material Michigan State University (MSU), KIT, metales soportados sobre materiales mesoporosos (COK), con tamaños de poroso variables y algunos de ellos

interconectados por canales y jaulas como es el caso del material mesoporoso Santa Bárbara Amorphous (SOLTANI ET AL. 2015).

Síntesis de sílica mesoporosa a partir de la cascarilla de arroz

Una síntesis típica de materiales de sílica mesoporosa, requiere un mínimo de cuatro reactivos: un solvente (agua y/o etanol), un precursor de sílice (ortosilicato de tetraetilo (TEOS), ortosilicato de tetrametilo (TMOS), ortosilicato de tetrabutilo (TBOS)), un surfactante iónico (aniónico o catiónico) o un surfactante neutro (no cargado) y un catalizador. Dependiendo de la metodología de síntesis la reacción podría ocurrir en un medio ácido o básico con diferentes proporciones sílice-surfactante. La mezcla se agita, se deja en reposo a temperatura ambiente o se calienta a 100,00°C y se coloca en un autoclave estático durante varias horas. La plantilla del tensoactivo se elimina por calcinación (WU ET AL. 2005). Desde que aumentó el interés científico de la comunidad de investigadores hacia este material mesoporoso, por las excelentes propiedades que presentan como material absorbente y catalizador, han surgido nuevas y novedosas rutas de síntesis que van desde el no uso de surfactantes (PANG ET AL. 2000) y el uso de la preparación asistida por microondas que presenta ventajas significativas ante los métodos de hidrotermales convencionales por la disminución de los tiempos de reacción y el

calentamiento homogéneo en la misma que proporciona un mejor control de la textura y morfología del material mesoporoso MCM-41 (PARK *ET AL.* 1998; WU *ET AL.* 2005).

nizas grises con bajo contenido de carbono, ceniza color rosa o blanco sin contenido de carbón. Esto ocurre por el uso de diferentes

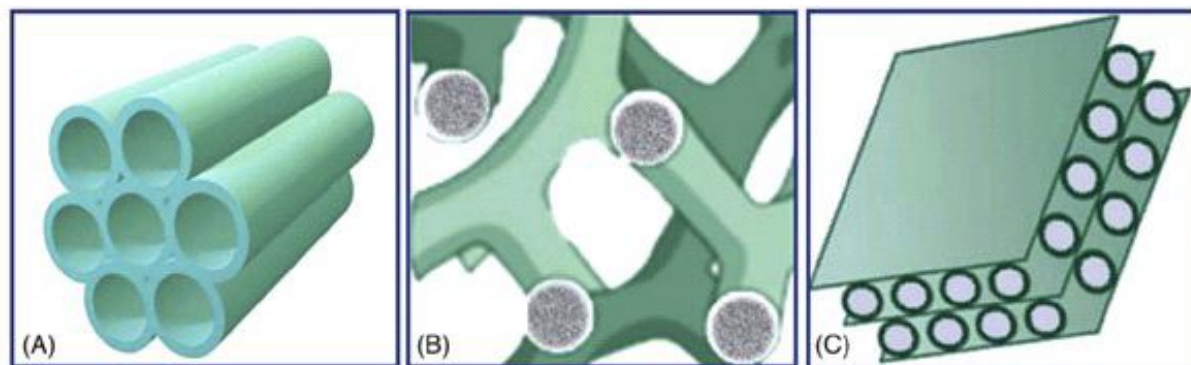


Figura 5. Estructura de materiales mesoporosos (a) MCM-41, (b) MCM-48 y (c) MCM 50. Tomado de CHODIMELLA (2020).

La síntesis verde de los materiales de sílica mesoporosa, a partir de biomasa, como la cascarilla de arroz que son una fuente rica en sílice con un contenido de hasta 65,00% de la misma, ha tomado mucho auge últimamente, debido que ésta busca reducir las emisiones de CO₂ las sales inorgánicas que se generan como subproductos de la síntesis típica a escala industrial de este material que atenta contra los principios del desarrollo sustentable (CHODIMELLA 2020). La biomineralización de la sílice en diversos sistemas biológicos ha motivado a la realización de muchos estudios, para buscar las mejores técnicas de obtención de la sílice biogénica y a partir de biomasa y organismos vivos, especialmente en las diatomeas (BOSE *ET AL.* 2020). La ceniza de la cascarilla de arroz es generada durante la quema de la cáscara de arroz para generar energía, lo cual convierte a este material en una fuente de materia prima económicamente viable para la generación de geles y polvos de silicio (KAMATH Y PROCTOR 1998).

Dependiendo de la combustión y de la composición de cáscara de arroz, la ceniza de la misma puede tener diferentes colores, que podrían ser carbón con alto contenido de carbono, ce-

temperaturas de tratamiento, procesos de pre y post purificación con diferentes agentes tales como ácidos y bases, que permiten la obtención de diferentes estructuras con diferentes grados de pureza (SOLTANI *ET AL.* 2015).

En la mayoría de los procesos de obtención de materiales de sílica mesoporosa, a partir de la cáscara de arroz, los hornos juegan un papel muy importante. Los procesos de combustión de esta biomasa se pueden clasificar: (i) controlada y (ii) no controlada; siendo la combustión controlada la más idónea cuando se procesa esta biomasa a escala industrial (BAPAT 2012). En la **Figura 6** se muestra la clasificación térmica para cada tipo de combustión en la producción de la cascarilla de arroz.

La obtención de la sílica amorfa ocurre cuando se aplica el proceso de calcinación en aire estático a temperaturas inferiores a 800,00°C, mientras que la sílice cristalina se produce a temperaturas superiores a los 900,00°C (CHANDRASEKHAR *ET AL.* 2006). Los tipos de hornos que trabajan bajo el esquema de combustión controlada son los ideales para obtener cenizas de la cascarilla de arroz activada y de alta pureza; estos hornos pueden ser: horno

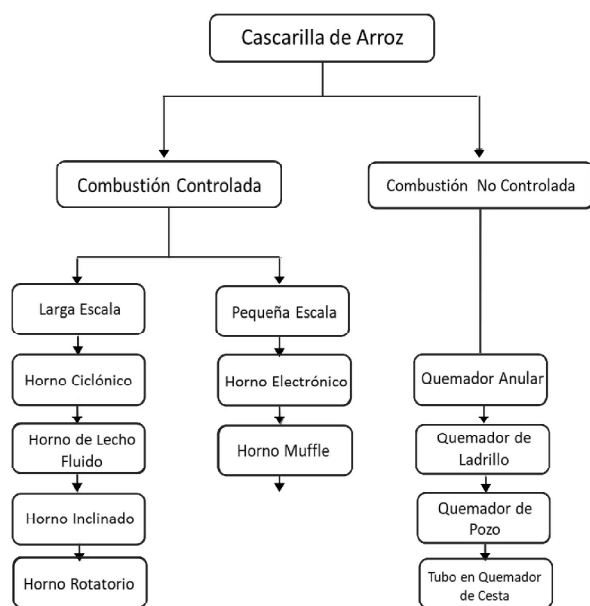


Figura 6. Producción de cenizas de cáscara de arroz por tratamiento térmico. Tomado de BAPAT (2012)

ciclónico, horno de lecho fluidizado, horno rotatorio y horno de parrilla inclinada (BAPAT 2012).

Caracterización de materiales de sílice mesoporosa

Las caracterizaciones que se le realizan al material de sílice mesoporoso se hacen en dos etapas: una posterior a su síntesis y la otra después de su modificación morfológica y/o funcionalización con otros grupos orgánicos e inorgánicos para potenciar su rendimiento; esto dependerá de la aplicación que se le vaya a dar al material. Por lo general, las técnicas de caracterización morfológica que se le realizan a este tipo de material son las siguientes: Espectroscopia infrarroja (FT-IR), microscopia electrónica de barrido (SEM), Difracción de rayos X (XRD), área superficial del material (BET) y análisis termogravimétrico (TGA). Esta sección se enfoca en las técnicas de caracterización de las cáscaras de arroz para entender completamente las relaciones estructura-propiedad.

Espectrometría infrarrojo por transformada de Fourier

FT-IR es una técnica de caracterización empleada para identificar la estructura química de grupos funcionales presentes en la biomasa o en las nanopartículas en un rango de 4000,00 a 400,00 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} . En esta técnica, se hace incidir luz infrarroja en una muestra que absorbe la onda infrarroja de acuerdo al comportamiento de sus enlaces químicos y estructura molecular, generando un espectro que proporciona información de los grupos químicos presentes en la muestra. En este caso, específicamente partiendo de un proceso por pirólisis controlada para obtener la sílice de la biomasa tal como se muestra en la **Figura 7**; el espectro de transmitancia muestra la formación de los grupos siloxanos Si-O-Si por las vibraciones de estiramiento asimétrico en una banda 1044,00 y 1100,00 cm^{-1} (HOSSAIN ET AL. 2019). Las vibraciones simétricas de inflexión y estiramiento de los enlaces Si-O se encuentran entre las bandas 438,00-475,00 cm^{-1} y 796,00-900,00 cm^{-1} , respectivamente (COSTA Y PARANHOS 2018). Para los enlaces de los grupos silanol Si-OH y H-O-H la vibración de estiramiento en la superficie de la sílice se encuentra en la banda 2500,00-3800,00 cm^{-1} . Mientras que los enlace Si-H se encuentran en la banda 2100,00 cm^{-1} aproximadamente (MA ET AL. 2012; SARIKAYA ET AL. 2016; AKHAYERE ET AL. 2019; SETYAWAN ET AL. 2019). Cuando la sílice es de carácter cristalino, se visualiza a 621,00 cm^{-1} (LEE ET AL. 2013).

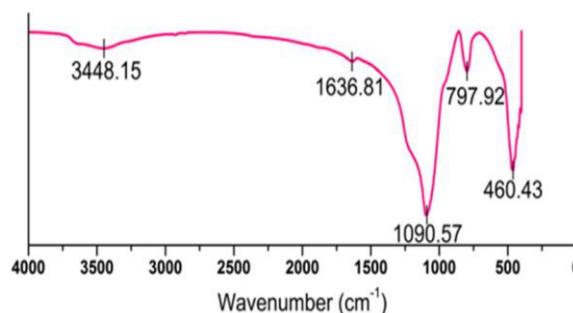


Figura 7. Espectro FT-IR por transmitancia de nanopartículas de SiO₂.

Área superficial y porosidad

La capacidad de adsorción es un proceso por el cual los átomos en la superficie de un sólido, atraen y retienen moléculas de otros compuestos. Estas fuerzas de atracción son conocidas como Fuerzas de Van Der Waals. Por lo tanto, al ser un fenómeno que ocurre en la superficie, mientras mayor sea el área superficial disponible en un sólido, se comportará como un mejor adsorbente (ENSUNCHO-MUÑOZ Y CARRIAZO 2014). Las nanopartículas de sílice poseen alta área superficial y volumen de poros que les proporciona buena capacidad de adsorción (JIN *ET AL.* 2009). Es por ello, que se emplean las isothermas de adsorción por la teoría BET (BRUNAUER *ET AL.* 1969), para determinar por medio de una relación de equilibrio, que demuestre como se distribuye el adsorbato (gas nitrógeno), en los poros de la sílice. Los resultados de las isothermas BET demuestran que la media del diámetro de poro de la sílice lixiviada con ácido es de ~5,60 nm y la sílice sin lixiviar es de 7,00 nm, lo que indica que principalmente mesoporosos (**Tabla 1**).

la muestra; posteriormente se mide el ángulo formado entre las direcciones del haz emitido y recibido. Los rayos difractados, están íntimamente relacionados con la naturaleza de los átomos y existen patrones ya definidos para su identificación. En el caso de la sílice que se obtiene de la calcinación de la cáscara de arroz es amorfa y tiene corta distancia en la orientación de los átomos (RUFAL *ET AL.* 2012), que podría transformarse en sílice cristalina si aumenta la temperatura a partir de 850,00°C y se prolonga el tiempo de combustión (ONOJAH *ET AL.* 2012), lo que podría volverse pegajosa y las partículas pueden aglomerarse siendo una condición indeseable. Con respecto a la técnica, el pico ancho y poco nítido para un ángulo de 20,00-22,00° (en 2 θ) demuestra que la sílice tiene carácter amorfo (YALCIN Y SEVINC 2001; MOR *ET AL.* 2017). En base a otros estudios, también se obtienen picos estrechos y agudos a 19,00°, 22,00°, 26,00°, 31,00° y 33,00°, que se atribuyen a la cristobalita, trimidita y cuarzo como polimorfismos de sílice cristalina (FERNANDES *ET AL.* 2016; BANGWAR *ET AL.* 2017).

Tabla 1. Área superficial BET para sílice sin lixiviar, sílice lixiviada con ácido clorhídrico y lixiviada con ácido sulfúrico. Tomado de BAKAR *ET AL.* (2016)

Muestra	Área superficial BET m ² /g	Volumen de poro total cm ³ /g	Promedio diámetro de poro (4V/A) por BET, nm
Sílice sin lixiviar a 600,00 °C	116,00	0,23	7,84
Sílice lixiviación con ácido clorhídrico a 600,00 °C	218,00	0,32	5,56
Sílice lixiviación con ácido sulfúrico a 600,00 °C	208,00	0,31	5,68

Difracción de rayos X

Es una técnica analítica que se emplea para identificar el grado de cristalinidad, composición química, tamaño de los cristales y la deformación y orientación preferida entre otros. Se obtiene emitiendo un haz de rayos X hacia

El principal componente es el SiO₂, alrededor del 83,00-90,00 % (ZARIB *ET AL.* 2019); sin embargo, pueden registrarse otros óxidos como impurezas, como óxido de aluminio en un pico de 2,00 θ alrededor de 17,00°, así como óxido de hierro, óxido de potasio y óxido de calcio en picos alrededor de 32,00°, 45,00° y 57,00°.

respectivamente (MULJANI ET AL. 2014). Por otro lado, se ha determinado que cuando incrementa el tiempo de molienda aplicado a una muestra, los picos en ángulos altos, tienden a desaparecer como ejemplo los planos (113) y (212), mientras que el plano predominante (101) se mantiene en todas las muestras. Esto indica que la cristalinidad de la sílice se reduce de acuerdo al tiempo de molienda y en consecuencia su tamaño, como se observa en la **Figura 8** (HINCAPIÉ ET AL. 2018).

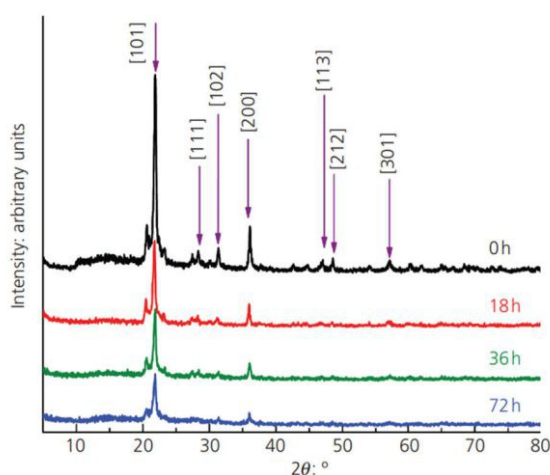


Figura 8. Patrones XRD de nanopartículas de SiO₂ a diferentes tiempos de molienda. Tomado de HINCAPIÉ ET AL. (2018).

Microscopia electrónica de barrido

Las micrografías SEM son muy útiles y es una técnica muy empleada que permite obtener una distribución de tamaño de las partículas que por lo general se encuentra en rangos entre 20,00 nm y 500,00 micrones. Por otro lado, se pueden revelar las diferentes morfologías y cavidades que están presentes en la sílice. Adicionalmente, en la **Figura 9**, se observa el comportamiento de aglomeraciones, ya que las nanopartículas de sílice poseen alta área superficial y volumen de poros (JIN ET AL. 2009) que les atribuye una fuerte fuerza de cohesión entre ellas, comparada con la fuerza

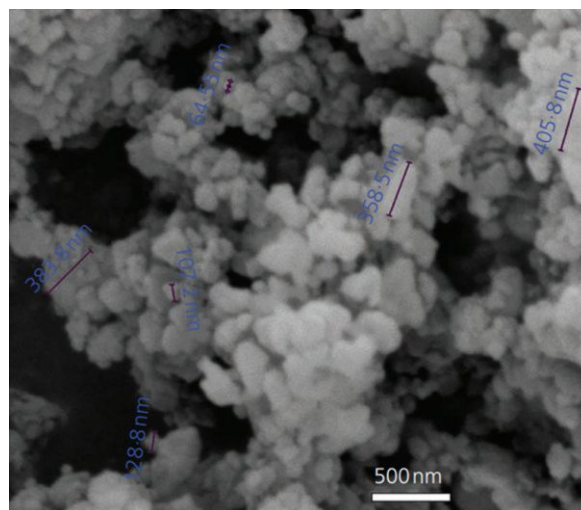


Figura 9. Micrografía SEM a 80000X de la ceniza de la cáscara de arroz lixiviada con ácido nítrico y con 72,00 horas de molienda con molino de bolas. Tomado de HINCAPIÉ ET AL. (2018).

gravitacional y como consecuencia, tienden a aglomerarse (MIN ET AL. 2008; HOSSAIN ET AL. 2019). Las cavidades o poros en la superficie de la sílice, son variables importantes para el desempeño en los procesos de adsorción (FENG ET AL. 2020).

Análisis térmico-termogravimétrico

Es una técnica que se implementa para evaluar la estabilidad térmica que posee la nanopartícula de sílice; es decir, permitirá obtener los rangos de descomposición térmica de la materia. En la **Figura 10** la línea de color rojo describe la pérdida de masa en función de la temperatura (TGA), mientras que la línea azul representa el diagrama termogravimétrico derivativo (DTA). Se aprecia una rápida disminución del peso DTA (azul) en el primer tramo de la curva que va desde temperatura ambiente hasta 130,00°C, correspondiente a la liberación de agua absorbida físicamente en los poros de la superficie de la sílice (PANDEY ET AL. 2014) u otros compuestos volátiles, es decir que ocurre la deshidratación de la muestra que representa aproximadamente entre 1,00 y 5,00% de masa. En el segundo tramo ocurre la

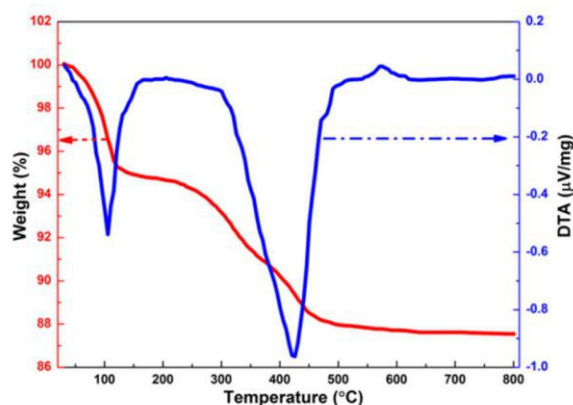


Figura 10. Diferencial térmico-termogravimétrico (DTA-TGA) análisis de nanopartículas de sílice. Tomado de HOSSAIN *ET AL.* (2019)

descomposición térmica de la hemicelulosa y celulosa como los principales componentes orgánicos de la cascara de arroz ya que se descomponen entre 150,00-350,00°C y 275,00-350,00°C respectivamente, (LIU *ET AL.* 2007) y son liberados en forma de gases, y representan alrededor del 48,00% de la masa. El tercer tramo entre 370,00°C y 600,00°C se conoce como la zona de pirolisis pasiva por la descomposición de la lignina que representa aproximadamente el 26,00-30,00% en pérdida de masa (LIOU 2004; BAKAR *ET AL.* 2016). El residuo obtenido después de los 600,00°C, es la ceniza de la cascara de arroz (sílice) y representa aproximadamente entre 16,00-22,00% de masa.

Efecto de la temperatura sobre la estructura de la sílice obtenido a partir de la cascara de arroz

YALCIN Y SEVINC (2001), demostraron en su trabajo titulado «Estudios sobre sílice obtenido a partir de la cascara de arroz» que la densidad y el contenido de sílice aumentan al aumentar la temperatura. También, indicaron que un aumento de la presión parcial de oxígeno ayudó a reducir el porcentaje de carbono, aumentando el porcentaje de SiO₂ a 98,32%. En este estudio los investigadores realizaron me-

Tabla 2. Densidad y contenido de sílice de cascara de arroz calcinada. Tomado de YALCIN Y SEVINC (2001)

Temperatura (°C)	Densidad g/cm ³	SiO ₂ (% peso)
Cáscara de arroz sin tratar	0,559	25,81
500,00	1,825	83,66
600,00	1,923	91,50
700,00	1,938	91,85
800,00	1,960	92,90

diciones de densidad, contenido de sílice de la cascara de arroz sin tratar y calcinada a 500,00°C, 600,00°C, 700,00°C, 800,00°C durante 4 horas, los resultados de estas mediciones se muestran en la **tabla 2**.

En la **Figura 11**, los autores PROCTOR Y PALANIAPPAN (1990) en su trabajo de investigación titulado «Adsorción de ácidos grasos libres de aceite de soya por cenizas de cáscara de arroz» muestran estructuras de cascara de arroz extraídas a diferentes temperaturas de incineración. La **Figura 11(a)** muestra la estructura porosa de la superficie absorbente y muestra la estructura de la mazorca de maíz incinerada a 300,00°C. Las **Figuras 11 (b) y (c)** muestran las estructuras de ceniza de la cascara de arroz incineradas a 500,00°C y 700,00°C respectivamente; en estas imágenes se pueden observar, específicamente en la **Figura 11(b)**, que las paredes celulares alrededor de los poros se fracturan y alargan al calentarse y los esqueletos reticulados algo ordenados quedan expuestos debido a la quema de materiales menos densos. La **Figura 11(c)**, correspondiente a la ceniza de la cascara de arroz a 700,00°C, exhibió una estructura interna menos fracturada y paredes celulares más gruesas, dando menos poros que la muestra incinerada a 500,00°C. El calentamiento a 900,00°C (**Figura 11(d)**) presentó una apariencia vidriosa con poros pequeños y suaves con

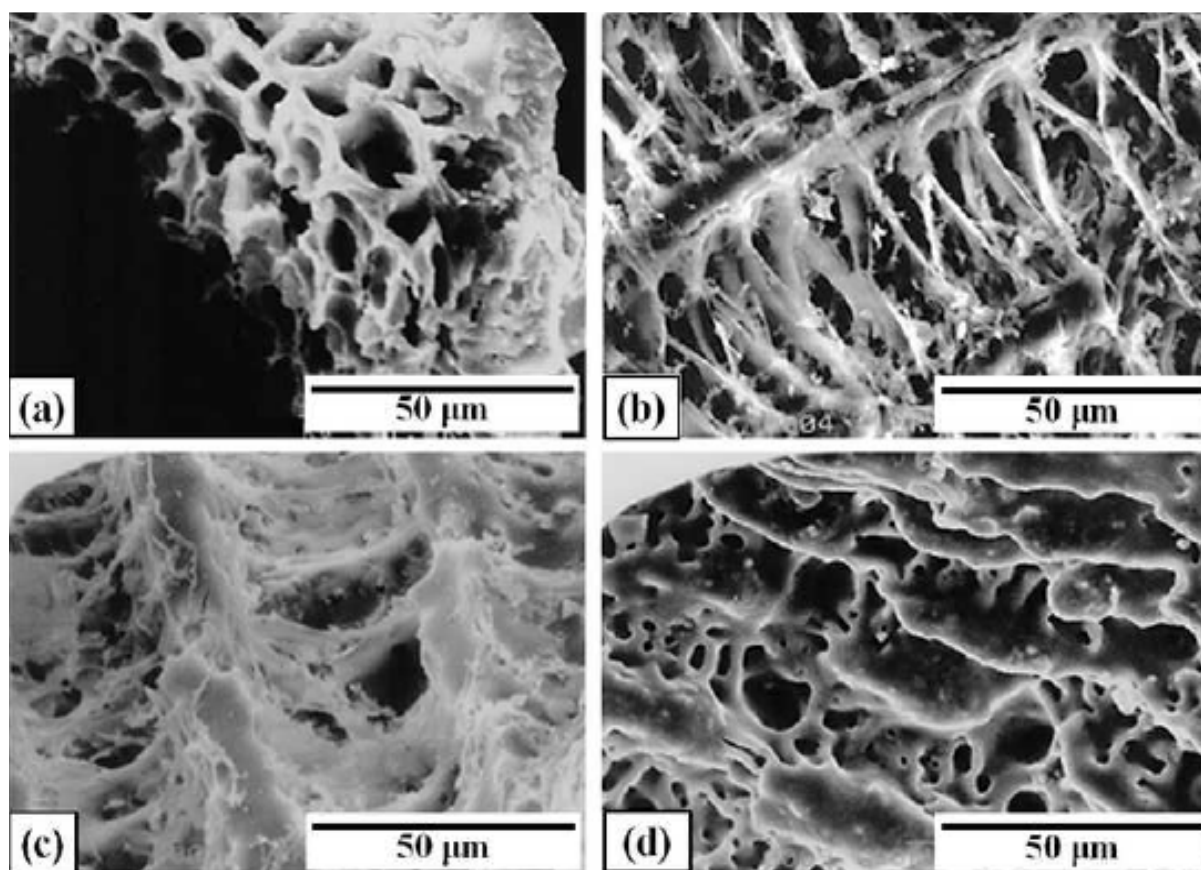


Figura 11. Micrografía SEM de la ceniza de la cáscara de arroz (a) ceniza de la cascarilla de arroz a 300,00°C, (b) ceniza de la cascarilla de arroz a 500,00°C, (c) ceniza de la cascarilla de arroz a 700,00°C y (d) ceniza de la cascarilla de arroz a 900,00°C. Tomado de PROCTOR Y PALANIAPPAN, (1990).

estructuras internas que parecen estar más fusionadas; este comportamiento de la muestra incinerada a 900,00°C muestra la formación de estructuras de sílice mesoporoso cristalino tal como lo refleja CHANDRASEKHAR ET AL. (2006).

La investigación de SARANGI ET AL. (2009) sobre el efecto de la temperatura en la morfología y transformaciones de la fase de la sílice nanocristalina obtenidas de la cascarilla de arroz, reportó la variación del tamaño cristalino de estos materiales calcinados en función de la temperatura. Estos resultados les permitieron a los investigadores establecer dos regiones: La primera de ellas para temperaturas comprendidas entre 500,00°C y 700,00°C en la que el tamaño de los cristalitos crece lentamente con

el incremento de la temperatura. La segunda región es para temperaturas superiores a 700,00°C donde los efectos de la agregación juegan un papel muy importante, debido a que gracias este mecanismo se produce un crecimiento significativo en el tamaño de los cristalitos. Estos procesos de agregación son producidos por la condensación de los grupos silanol (Si-OH) para temperaturas superiores a los 700,00°C hasta los 1100,00°C.

CONCLUSIONES

La cascarilla de arroz se ha convertido en una importante fuente de materiales a base de silicio y carbono. Esta investigación mostró como la conversión de la cascarilla de arroz, empleando métodos de síntesis verde, contribuye como

parte de la solución de eliminación de residuos y subproductos en referencia a los métodos típicos y/o tradicionales de generación de materiales mesoporosos de silicio a través de precursores orgánicos. Asimismo, propicia un aumento en la disponibilidad de materiales de bajo costo a la hora de elaborar materiales a base de silicio, además de generar conocimientos a través de las investigaciones científico-tecnológicas que le proporciona un valor agregado a la síntesis y obtenciones de materiales de sílica mesoporosa en las múltiples áreas del conocimiento ciencias de los materiales en donde son utilizados en la actualidad.

En el marco de los objetivos planteados en esta revisión se pueden extraer las siguientes conclusiones más relevantes:

- La biomasa lignocelulósica dentro de su estructura fundamental contiene materiales de celulosa, hemicelulosa y lignina.

- La cascarilla de arroz está compuesta por celulosa en un 34,40%, hemicelulosa en 24,30%, lignina en 19,20%, ceniza en 18,85% y otras sustancias en 3,25%.

- Los métodos de síntesis de los materiales de sílica mesoporosa se enfocan en el control de la porosidad y la forma de los mismos, empleando surfactantes iónicos, neutrales y/o sin ningún surfactante.

- Los métodos de caracterización morfológica de los materiales de sílica mesoporosa más empleados son (SEM), (XRD), (TGA), (FT-IR) y (BET).

- La estructura, propiedades y pureza de la sílice obtenida a partir de la cascarilla de arroz son muy sensibles a los métodos de extracción empleados.

- Dependiendo de la temperatura seleccionada o de los tratamientos químicos empleados los productos pueden variar desde amorfos a dife-

rentes fases cristalinas

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKHAYERE E., KAVAZ D. & VASEASHTA A. 2019. Synthesizing nano silica nanoparticles from barley grain waste: effect of temperature on mechanical properties. *Pol. J. Environ. Stud.* 28: 2513-2521. doi:10.15244/pjoes/91078
- BAKAR R. A., YAHYA R. & GAN S. N. 2016. Production of high purity amorphous silica from rice husk. *Procedia Chem.* 19: 189-1985. doi:10.1016/j.proche.2016.03.092
- BANGWAR D., SAAND A., KEERIO M., SOOMRO M. & BHATTI N. 2017. Development of an amorphous silica from rice husk waste. *Eng. Technol. Appl. Sci. Res.* 7: 2184-2188. doi:10.5281/zenodo.1118285
- BAPAT J. 2012. *Mineral Admixtures in cement and concrete*. CRC Press 6976. 1994.tb00033.x
- BHATTACHARYYA S., LELONG G. & SABOUNGI M.L. 2006. Recent progress in the synthesis and selected applications of MCM-41: a short review. *J. Exp. Nanosci.* 1(3): 375-395. doi:10.1080/17458080600812757
- BOSE R., SAHA R., CHATTOPADHYAY S. & PAL R. 2020. Utilization of nanoporous biosilica of diatoms as a potential source material for fabrication of nanoelectronic device and their characterization. *J. Appl. Phycol.* 32(5): 3041-3049. doi:10.1007/s10811-020-02134-z
- BRINCHI L., COTANA F., FORTUNATI E. & KENNY J. M. 2013. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications. *Carbohydr. Polym.* 94(1): 154-169. doi:10.1016/j.carbpol.2013.01.033

- BRUNAUER S., SCALNY J. & BODOR E. 1969. Adsorption on nonporous solids. *J. Colloid Interface Sci.* 30(4): 546-552.
- CHANDRASEKHAR S., PRAMADA P. N. & MAJEED J. 2006. Effect of calcination temperature and heating rate on the optical properties and reactivity of rice husk ash. *J. Mat. Sci.* 41(23): 7926-7933. doi:10.1007/S10853-006-0859-0
- CHODIMELLA V. P. 2020. *Mesoporous silica-related catalysts for biomass valorization. Advanced Functional Solid Catalysts for Biomass Valorization.* In C.M. Hussain, & P. Sudarsanam (Eds.), Advanced functional solid catalysts for biomass valorization (pp. 161-185). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820236-4.00007-6>
- COSTA J. & PARANHOS C. 2018. Systematic evaluation of amorphous silica production from rice husk ashes. *J. Clean Prod.* 192: 688-697.
- CURRIE H. A. & PERRY C. C. 2007. Silica in plants: Biological, biochemical and chemical studies. *Ann. Bot.* 100: 1383-1389.
- ENSUNCHO-MUÑOZ A. & CARRIAZO J. 2014. Characterization of the carbonaceous materials obtained from different agro-industrial wastes A.E. *Environ. Technol.* 36(5): 547-555. doi:10.1080/09593330.2014.952679
- FENG E. A. 2020. Activadores y carbón activado a base de biomasa: preparación de carbón activado de mazorca de maíz mediante activación química con líquidos de pirólisis de biomasa. *ACS Omega.* 5 (37): 24064-24072.
- FERNANDES I., CALHEIRO D., KIELING A., MORAES C., ROCHA T. & BREHM F. 2016. Characterization of rice husk ash produced using different biomass combustion techniques for energy. *Fuel.* 165: 351-359. doi:10.1016/j.fuel.2015.10.086
- GALLO J., PAULINO I. & SCHUCHARDT U. 2004. Cyclooctene epoxidation using Nb-MCM-41 and Ti-MCM-41 synthesized at room temperature. *Appl. Catal. A: Gen.* 266(2): 223-227. doi:10.1016/j.apcata.2004.02.010
- GUERRIERO G., HAUSMAN J. F. & LEGAY S. 2016. Silicon and the plant extracellular matrix. *Front. Plant Sci.* 7: 1-8.
- HINCAPIÉ D., PINEDA P. & ROSALES A. 2018. Synthesis and characterization of submicron silica particles from rice husk. *Green Mater.* 6: 15-22. doi:10.1680/jgrma.17.00019
- HOSSAIN S., MATHUR L., BHARDWAJ A. & ROY P. 2019. A facile route for the preparation of silica foams using rice husk ash. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 16: 1069-1077.
- JIN Y., LI A., HAZELTON S., LIANG S., JOHN C., SELID P. & ZHAO J. 2009. Amorphous silica nanohybrids: synthesis, properties and applications. *Coord. Chem. Rev.* 253: 2998-3014. doi:10.1016/j.ccr.2009.06.005
- JOHAR N., AHMAD I. & DUFRESNE A. 2012. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. *Ind. Crops Prod.* 37(1): 93-99. doi:10.1016/j.indcrop.2011.12.016
- KAMATH S. R. & PROCTOR A. 1998. Silica gel from rice hull ash: Preparation and characterization. *Cereal Chem. J.* 75(4): 484-487. doi:10.1094/cchem.1998.75.4.484
- KOWALCHUK C. M., SCHMID G., MEYER-ZAIKA W. & HUANG, Y. 2004. Preparation, characterization, and condensation of copper tellurolate clusters in the pores

- of periodic mesoporous silica MCM-41. *Inorg. Chem.* 43(1): 173-180. doi:10.1021/ic0300868
- KUMAR N., MÄKI-ARVELA P., HAJEK J., SALMI T., MURZIN D. Y., HEIKKILÄ T. & VÄYRYNEN J. 2004. Physico-chemical and catalytic properties of Ru-MCM-41 mesoporous molecular sieve catalyst: influence of Ru modification methods. *Microporous Mesoporous Mat.* 69: 173-179. doi:10.1016/j.micromeso.2004.02.008
- LEE T., OTHMAN R. & YEOH F. 2013. Development of photoluminescent glass derived from rice husk. *Biomass Bioenergy.* 59: 1-13. doi:10.1016/j.biombioe.2013.08.028
- LIU T. 2004. Evolution of chemistry and morphology during the carbonization and combustion of rice husk. *Carbon.* 42(4): 785-794.
- LIU K., FENG Q., YANG Y., ZHANG G., OU L. & LU Y. 2007. Preparation and characterization of amorphous silica nanowires from natural chrysotile. *J. Non Cryst. Solids.* 353: 1534-1539.
- LIU Q., LI Y., CHEN H., LU J., YU G., MÖSLANG M. & ZHOU Y. 2020. Superior adsorption capacity of functionalised straw adsorbent for dyes and heavy-metal ions. *J. Hazard. Mater.* 15: 382. (121040).
- LUAN Z., CHENG C. F., ZHOU W. & KLINOWSKI J. 1995. Mesopore molecular sieve MCM-41 containing framework aluminum *J. Phys. Chem.* 99: 1018-1024.
- MA L., LIU L., LIU X., LI Y., FENG Y., TIAN Y. & WANG, X. 2021. Acid hydrolysis to provide the potential for rice husk derived C/SiO₂ composites for lithium ion batteries. *J. Electron. Mater.* 50(8): 4426-4432. doi:10.1007/s11664-021-08965-x
- MA X., ZHOU B., GAO W., QU Y., WANG L. & WANG Z. 2012. A recyclable method for production of pure silica from rice hull ash. *Powder Technol.* 217: 497-501. doi:10.1016/j.powtec.2011.11.009
- MIN Y., AKBULUT M., KRISTIANSEN K., GOLAN Y. & ISRAELACHVILI J. 2008. The role of interparticle and external forces in nanoparticle assembly. *Nat. Mater.* 7: 527-538.
- MOR S., MANCHANDA C., KANSAL S. & RAVINDRA K. 2017. Nanosilica extraction from processed agricultural residue using green technology. *J. Clean. Prod.* 143: 1284-1290.
- MULJANI S., SETYAWAN H., WIBAWA G. & ALTWAY A. 2014. A facile method for the production of high-surface-area mesoporous silica gels from geothermal sludge. *Adv. Powder Technol.* 25: 1593-1599. doi:10.1016/j.appt.2014.05.012
- NAKAMURA E., OZAKI N., OAKI Y. & IMAI H. 2021. Cellulose intrafibrillar mineralization of biological silica in a rice plant. *Sci. Rep.* 11(1): 7886. doi:10.1038/s41598-021-87144-87148.
- NEETHIRAJAN S., GORDON R. & WANG L. 2009. Potential of silica bodies (phytoliths) for nanotechnology. *Trends Biotechnol.* 27: 461-467.
- ONOJAH A., AMAH A. & ECHI I. 2012. Polymorphs of crystalline silica from rice husk ash. *J. Basic Phys. Res.* 3: 73-75.
- PANDEY S., MEWADA A., THAKUR M., & PILLAI S. 2014. Synthesis of mesoporous silica oxide/C-dot complex (meso-SiO₂/C-dots)) using pyrolysed rice husk its application in bioimaging. *RSC Adv.* 4(20): 1174-1179.
- PANG J.B., QIU K. Y., WEI Y., LEI X. J. & LIU Z. F. 2000. A facile preparation of transparent and monolithic mesoporous

- silica materials. *Chem. Commun.* 6: 477-478. doi:10.1039/a909420b
- PARK S. E., KIM D. S., CHANG J. S. & KIM W. Y. 1998. Synthesis of MCM-41 using microwave heating with ethylene glycol. *Catal. Today.* 44(1-4): 301-308. doi:10.1016/s0920-5861(98)00203-x
- PATEL M., KARERA A. & PRASANNA P. 1987. Effect of thermal and chemical treatments on carbon and silica contents in rice husk. *J. Mat. Sci.* 22(7): 2457-2464. doi:10.1007/bf01082130
- PROCTOR A. & PALANIAPPAN S. 1990. Adsorption of soy oil free fatty acids by rice hull ash. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 67(1): 15-17. doi:10.1007/BF02631381
- ROSALES-CALDERON O. & ARANTES V. 2019. A review on commercial scale high value products that can be produced alongside cellulosic ethanol. *Biotech. Biofuels.* 12(1): 240. doi: 10.1186/s13068-019-1529-1. PMID: 31624502; PMCID: PMC6781352
- RUFAT I., UCHE O. & OGORK E. N. 2012. Biosilica from rice husk ash as a new engineering raw material in Nigeria. *Natl. Eng. Conf. Exhib. Annu. Gen. Meet.* 1-20.
- SARANGI M., BHATTACHARYA S. & BEHERA R. C. 2009. Effect of temperature on morphology and phase transformations of nanocrystalline silica obtained from rice husk. *Phase Transit.* 82(5): 377-386. doi:10.1080/01411590902978502
- SARIKAYA M., DEPCI T., AYDOGMUS R., YUCEL A. & KIZILKAYA N. 2016. Production of nanoamorphous SiO₂ from Malatya pyrophyllite. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 44: 1-5. doi:10.1088/1755-1315/44/5/052004
- nanoparticles from rice husk using technical grade solvent: effect of volume and concentration. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 309: 1-8. doi:10.1088/1755-1315/309/1/012032.
- SOLTANI N., BAHRAMI A., PECH-CANUL M. I. & GONZÁLEZ L. A. 2015. Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials. *Chem. Eng. J.* 264: 899-935. doi:10.1016/j.cej.2014.11.056
- SUTRA P., FAJULA F., BRUNEL D., LENTZ P., DAELÉN G. & NAGY J. B. 1999. Characterisation of alkali ions in the Y-type zeolites by multi MAS NMR studies. *Colloids Surf.* 158(21): 21-28.
- UZUNOVA S., UZUNOV I., VASSILEV S., ALEXANDROVA A., STAYKOV S. & ANGELOVA D. 2010. Preparation of low-ash-content porous carbonaceous material from rice husks. *Bulg. Chem. Commun.* 42(2): 130-137.
- WANG W., MARTIN J. C., FAN X., HAN A., LUO Z. & SUN L. 2012. Silica nanoparticles and frameworks from rice husk biomass. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 4(2): 977-981. doi:10.1021/am201619u
- WU Z., WANG Y. & ZHU J. 2005. Direct synthesis of Cu-modified MCM-41 functional materials. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 156: 139-146.
- YALÇIN N. & SEVINÇ V. 2001. Studies on silica obtained from rice husk. *Ceram. Int.* 27(2): 219-224. doi:10.1016/S0272-8842(00)00068-7
- ZARIB N., ABDULLAH S. & JAMIL N. 2019. Extraction of silica from rice husk via acid leaching treatment. *Eur. Proc. Soc. Behav. Sci.* 62:175-18
- SETYAWAN N. & HOERUDIN-WULANAWATI A. 2019. Simple extraction of silica