

Nano partículas de Sílice obtenidas de la cascarilla de arroz en composites poliméricos.

Silica nanoparticles obtained from rice husks in polymeric composites

Chirinos, Ana¹⁻³; Castillo, Jimmy²; Muñoz, Aaron⁴, Pereira, Juan Carlos^{1 *}

¹ Laboratorio PHD de FACYT, Universidad de Carabobo, Carabobo, Venezuela.

² Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

³ Laboratorio Físico-Químico Firestone, Valencia, Venezuela.

⁴ Departamento de Física: FACYT, Universidad de Carabobo,
Bárbula, Carabobo, Venezuela.

[*jcpereir@uc.edu.ve](mailto:jcpereir@uc.edu.ve)

Resumen

El desarrollo de materiales con aplicaciones de partículas nanométricas, ha alcanzado un notable interés, porque mejora las propiedades físico mecánicas del compuesto, comparados con los materiales compuestos donde se han utilizado rellenos convencionales de tamaño micrométrico. En el caso particular de los nanocompuestos con partículas inorgánicas, se ha demostrado que las propiedades de estos materiales dependerán del tamaño y la forma de las partículas, así como del tipo de polímero y/o la geometría de las muestras, la dispersión de las nanopartículas, sobre la matriz y/o la muestra global. El objetivo principal de esta investigación es proporcionar bases conceptuales y técnicas, para la aplicación de nano partículas de sílice amorfa obtenidas de la cascarilla de arroz en una matriz polimérica. En la caracterización del material se midió propiedades físico mecánicas en la máquina de tracción Instrons y propiedades reológicas en el Reometro MDR 2000 Monsanto. Los resultados obtenidos muestran una potenciación en la propiedad físico mecánica de módulo tensión y elongación casi el doble de resistencia a la fractura y desgaste del compuesto polimérico obtenido de la sílice biogénica proveniente de la cascarilla de arroz en comparación con el compuesto de la roca cristabolita. La curva reométrica observada del compuesto obtenido de sílice biogénica, presenta mejor continuidad al final de la línea de trazo, lo cual refleja una mejora en las propiedades físico mecánicas del compuesto, al someterse a condiciones extremas de fatiga cuando experimentando reversión el material. Las nanopartículas de sílice se obtuvieron de la cascarilla de arroz por lixiviación con digestión ácida, empleando HCl al 15 % v/v, para disminuir el contenido de metales presentes y por combustión, a temperatura controlada, para la obtención de los cristales de SiO₂, finalmente se aplicó molienda para reducir el tamaño. A las nanopartículas sintetizadas se les realizó una caracterización morfológica aplicando la técnica de: difracción de rayos X (XRD), la biomasa lixiviada y sin lixiviar se caracterizó por Espectroscopia de Laser inducido (LIBS). En la caracterización del tamaño de la nanopartícula se aplicó el método de dispersión dinámica de luz D.L.S., obteniendo un tamaño de partícula de 30 nm. Esta investigación arroja resultados satisfactorios en la aplicación de esta biomasa en la preparación de material polimérico como relleno reforzante.

Palabras clave: NCP: nanocompuestos poliméricos, NF: nano cargas

Abstract

The development of materials with applications of nanometric particles has reached considerable interest, because it improves the physical-mechanical properties of the composite, compared to composite materials where conventional micro-metric-sized fillers have been used. In the particular case of nanocomposites with inorganic particles, it has been shown that the properties of these materials will depend on the size and shape of the particles, as well as the type of polymer and/or the geometry of the samples, the dispersion of the nanoparticles on the matrix and/or the global sample. The main objective of this research is to provide conceptual and technical bases for the application of amorphous silica nanoparticles obtained from rice husks in a polymeric matrix. In the characterization of the material, physical-mechanical properties measured in the Instrons traction machine and rheological properties in the MDR 2000 Monsanto Rheometer. The results obtained

show an enhancement in the physical-mechanical property of tensile and elongation modulus, almost twice the resistance to fracture and wear of the polymeric composite obtained from the rice husk compared to the composite from crystallite rock. The observed rheometric curve of the composite obtained from rice husks shows better continuity at the end of the line, which reflects an improvement in the physical-mechanical properties of the composite, when subjected to extreme fatigue conditions when the material is experiencing reversion. The silica nanoparticles were obtained from the rice husk by leaching with acid digestion, using HCL at 15% v/v, to reduce the content of metals present and by combustion, at a controlled temperature, to obtain SiO₂ crystals, finally grinding was applied to reduce the size. In this investigation to the synthesized nanopartículas were carried out a characterization morfológica applying diffraction of rays X (XRD), the leached biomass and without being leached was characterized for Espectroscopy of Laser (LIBS). In the characterization of the size of the nanoparticle, the D.L.S. dynamic light scattering method was applied, obtaining a particle size of 30 nm. This research yields satisfactory results in the application of this biomass in the preparation of polymeric material as a reinforcing filler.

Keywords: NCP: polymeric nanocomposites, NF: nanofillers.

1 Introducción

La cascarilla de arroz de la investigación fue traída de la zona de cultivo agrícola donde convergen los ríos Boco-nó, Guanare, Acarigua, Sarare y Cojedes, Portuguesa - Venezuela. Los suelos en su mayoría se han formado en sedimentos aluviales depositados por los principales cauces de agua. Las series de suelo Algodonal Guanare y Fanfurria, del Estado Portuguesa, corresponden a la clase I. Las tierras se agrupan en ocho clases de capacidad, incrementándose progresivamente los riesgos de deterioro y las limitaciones en su uso al pasar de Clase I a Clase VIII. Las tierras comprendidas dentro de las cuatro primeras clases (I, II, III, IV) con adecuadas prácticas, pueden utilizarse para producir cultivos pastos y arboles maderables. La Clase I, son las mejores tierras de la zona, tienen pocas limitaciones que restringen su uso. Los suelos son bien drenados, fértiles, profundos y planos. En la mayor parte de la extensión de este suelo se siembra maíz o sorgo seguido por la siembra de ajojonli, arroz o algunas leguminosas (Strebin, 1991).

En la solución del suelo se encuentran, simultáneamente, aniones y cationes que provienen de las sales disueltas. Los principales cationes son calcio, magnesio, potasio y sodio los aniones fosfatos, sulfato, carbonato, cloruro. En el suelo no hay, sales, sino iones: aniones y cationes.

La cascarilla de arroz al ser sometida a calcinación produce una alta cantidad de ceniza, entre 13 y 29% del peso inicial, la cual está compuesta principalmente por sílice, 87-97%, y pequeñas cantidades de sales inorgánicas (Uzunova, 2010). Estas sales inorgánicas son impurezas que pueden ser eliminadas utilizando reflujos en medio ácido (Lanning, 1963).

Las nanopartículas de sílice (SiO₂) obtenidas de la cascarilla de arroz, tienen propiedades mecánicas y ópticas específicas, dependiendo de su estructura y morfología (Sato, y col., 2017).

El objetivo de este estudio consiste en aplicar minerización ácida por vía seca con HCl al 15 % a la cascarilla de arroz y posterior caracterización con métodos ópticos como Dispersión Dinámica de luz (DLS), Difracción de rayos X,

Espectroscopía Inducido por Laser (LIBS) para validar el efecto del tratamiento de mineralización ácida en la obtención de la nanopartícula con posterior aplicación a matriz polimérica. El desempeño de la nanopartícula obtenida en el compuesto se evidencia con la medición de propiedades físicas como Módulo, Tensión, Elongación y Reometría.

2 Marco Teórico

2.1 Mecanismo de adsorción de nutrientes en el suelo.

La absorción de los elementos nutritivos por la planta se atribuye a un fenómeno de migración de iones entre dos soportes: el complejo absorbente y las raíces, a través de un medio formado por las soluciones salinas del suelo, que sirve de vehículo, es decir, es un desplazamiento de elementos químicos cargados de electricidad estática con una carga. Cuando hablamos de poder adsorbente o absorbente hacemos referencia a la propiedad que tiene el complejo arcillo-húmico de retener enérgicamente, en su superficie, ciertos iones de la solución del suelo. En realidad, solamente los cationes, de carga positiva, son atraídos por el complejo arcilloso-húmico, que tiene carga eléctrica negativa. Los nutrientes principales de los cultivos son el nitrógeno, el fósforo y el potasio. Además de estos, el arroz absorbe también cantidades importantes de silicio, magnesio, azufre y zinc. El Silicio, tiene varias funciones claramente demostradas en el crecimiento de las plantas de arroz, una buena absorción de silicio protege las plantas contra la infección de hongos e insectos, y una buena capa cuticular de silicio sirve como barrera contra hongos, insectos y ácaros. El aporte del silicio a la planta de arroz, consiste en mayor crecimiento vegetal, plantas más fortalecidas y compactas, hojas más fuertes, mayor fotosíntesis, mayor tolerancia a condiciones de baja luminosidad, y tolerancia a estrés hídrico y térmico. La mayoría de las dicotiledóneas (plantas de hojas amplias) recogen pequeñas cantidades de silicio y acumulan menos del 0,5 % en sus tejidos. Algunas monocotiledóneas (pastos) como el arroz y otros pastos de humedales acumulan entre un 5 y un 10 % de silicio en sus tejidos, lo que es más alto que los valores normales de nitrógeno o potasio.

Actualmente se admite que las plantas superiores pueden contener hasta 60 elementos, de los cuales 16 de ellos (C, H, O, N, P, K, Ca, Mg, S, Fe, Mn, B, Mo, Cu, Zn y Cl) son considerados esenciales para su normal desarrollo, otros como Na, Si, Co y V son considerados solo esenciales para algunas de ellas. Todos estos elementos desempeñan funciones muy importantes en las plantas, y cuando están presentes en cantidades insuficientes, pueden producirse graves alteraciones y reducirse notablemente el crecimiento de las mismas. De los 16 elementos esenciales, los 3 primeros son suministrados mayoritariamente por el aire y el agua, mientras que los 13 restantes son aportados por el suelo. Estos elementos nutritivos suministrados por el suelo se pueden clasificar en macro- y microelementos, dependiendo de si las plantas necesitan absorber cantidades relativamente grandes o pequeñas de ellos. Como macroelementos cabe destacar el N, P, K, Ca, Mg y S y como microelementos, elementos traza u oligoelementos esenciales para las plantas se encuentran el Fe, Mn, B, Mo, Cu, Zn, y Cl. Aunque el silicio no entra en esta clasificación estudios recientes lo han colocado en la lista de los nutrientes esenciales de las plantas.

La cascarilla de arroz, requiere de cuidadosos estudios de caracterización para comprender mejor su naturaleza y poder determinar las modificaciones necesarias en el proceso de obtención de sílice para mejorar sus propiedades, entre ellas la de adherencia a la matriz polimerica cuando se utiliza como relleno en los materiales compuestos.

2.2 Mecanismo de adsorción del silicio en las plantas.

El silicio es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre y se puede encontrar una gran cantidad en la tierra; sin embargo, el silicio solo puede ser absorbido por la planta en forma de ácido monosilícico $\text{Si}(\text{OH})_4$. El ácido silícico es un nombre genérico con el cual se denomina a una familia de compuestos químicos que contienen silicio adosado a grupos óxido o hidroxilo. Estas familias de compuestos poseen la fórmula general $[\text{SiOx}(\text{OH})_{4-2x}]_n$. Algunos ácidos silícicos han sido identificados, pero únicamente en disoluciones acuosas sumamente diluidas, como por ejemplo el ácido metasilícico (H_2SiO_3) cuya formula estructural la observamos en la Figura 1, el ácido ortosilícico formula estructural se evidencia en la Figura 3, (H_4SiO_4 , $\text{pKa}_1=9.84$, $\text{pKa}_2=13.2$ a 25°C), el ácido disilícico ($\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), y el ácido pirosilícico ($\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$); sin embargo en estado sólido estos probablemente condensan formando ácidos silícicos poliméricos de estructura compleja; el silicio se encuentra asociado en la naturaleza en varias configuraciones, las cuales se observan en la Figura 2. El ácido silícico es polimerizado para formar silicio biogénico, que utilizan las plantas para construir sus paredes celulares.

Formula estructural de acido metasilicico:

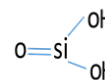


Fig 1. Acido metasilicico. (Propia ,2022)

Para entender los mecanismos moleculares que controlan la biosilificación, es esencial caracterizar las proteínas que están ocluidas en estructuras silicificadas biológicamente. La cisteína presente en el sitio activo de las proteasas es reemplazada por serina en la silicateína a, proteína encargada de ser la precursora del mecanismo de la biosilificación en las plantas; sin embargo, las seis cisteínas que forman los puentes disulfuro en las catepsinas, si están en las silicateínas, lo cual sugiere que las estructuras terciarias de ambos tipos proteicos son similares. La silicateína a también contiene un arreglo en tándem único de múltiples hidroxilos, característica estructural que podría ayudar a explicar los mecanismos de biosilificación y la actividad de las silicateínas, que promueven la condensación de sílice y polímeros de siloxano modificados orgánicamente (Siever, 1991).

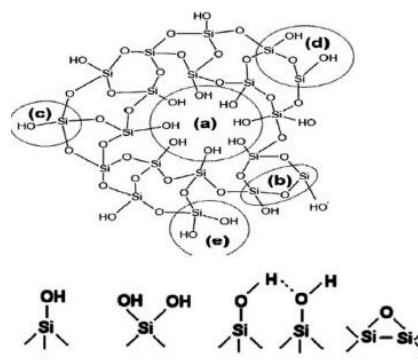


Fig 2. Como se encuentra el sílice asociado (a) libre (b) germinal (c) asociado (d) siloxano.

Las moléculas proteicas interactúan con los grupos de Si-OH , de la matriz inorgánica a través de puentes de H_2 para formar ácido ortosilícico a partir de dos moléculas de ácido silícico. Aún queda mucho por explorar acerca del papel bioquímico y fisiológico de este elemento en las plantas (Cha, 1999).

A continuación se presenta la estructura química de ácido ortosilícico:

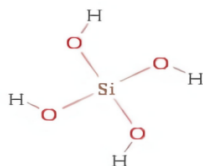


Fig 3. Acido Ortosilícico. (Propia, 2022)

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, 1987)). La celulosa es el componente principal de esta biomasa y al ser esta 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, 2010), la posible unión del silicio con cuatro moléculas de monosacáridos se muestra en la siguiente la Figura 4.

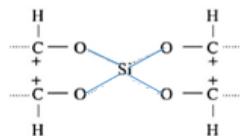


Fig 4. Posible unión de silicio con carbohidratos en cascarilla de arroz. (Soltani, 2015)

2.3 Tratamiento Químico - Térmico de la Cascarilla de arroz en la obtención de nanopartículas de sílice amorfa.

La cascarilla de arroz contiene alrededor de un 85% de material orgánico (Chakraverty, 1988) conformado por celulosa, lignina, D-xilosa y pequeñas cantidades de D-galactosa. Con base en estudios de la sílice obtenida de diferentes plantas (Krisnarao, 2001) y diatomeas, Lanning llegó a la conclusión de que la sílice resultante de la calcinación de la cascarilla de arroz no es exactamente igual al gel de sílice y que ésta se debe clasificar como sílice opalina (Lanning, 1963). Dado el fino tamaño de partícula y la alta reactividad de la sílice obtenida de la calcinación de la cascarilla se usan en la industria en una amplia rama de categorías, en

especial como relleno en composites poliméricos una vez transformada en nanopartículas.

2.4 Rutas para preparar nanocomposito-polimero.

El método tradicional y más simple de preparar polímero /compuestos de sílice es la mezcla directa de la sílice en el polímero. La mezcla generalmente se puede hacer mediante mezcla en estado fundido y mezcla de solución. La principal dificultad en la mezcla el proceso, es siempre la dispersión efectiva de las nanopartículas de sílice en la matriz del polímero, porque generalmente tienden a aglomerarse (Zhang, 2003 y col).

El nanocomposito se obtiene mezclando simplemente la nanopartícula con el polímero. El uso de la palabra “el nano compuesto” implica eso, que los materiales consisten en varias fases con composiciones diferentes, y por lo menos una fase constitutiva (para el polímero/sílice, el nano compuesto, en la matriz polimérica) es sílice y tiene la dimensión de menos 100 nm, (Wu,2005 y col).

2.3 Tecnicas aplicadas en la caracterización de la Cascarilla de arroz para la obtención de nanopartículas de sílice amorfa.

Difracción de Rayos X (DRX): es una herramienta analítica que nos permite determinar la geometría tridimensional de materiales cristalinos. Implica el uso de radiaciones electromagnéticas, es decir rayos X, para elaborar el espacio interatómico dentro de un cristal. Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de energía elevada o por transiciones electrónicas de electrones que se encuentran en los orbitales internos. Los rayos X se obtienen principalmente de cuatro maneras: i) por bombardeo de un blanco metálico con un haz de electrones de energía elevada, ii) por exposición de una sustancia a un haz de rayos X primario donde se busca generar un haz secundario de fluorescencia de rayos X, iii) utilizando una fuente radioactiva cuyo proceso de desintegración da lugar a una emisión de rayos X y iv) a partir de una fuente de radiación sincrotrón. La difracción de rayos X es la dispersión que ocurre entre la interacción del vector eléctrico de la radiación X y los electrones del átomo de la materia. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno de un cristal, tienen lugar interferencias (destructivas y constructivas) entre estos rayos, dando lugar a la difracción (Rufai, 2012).

Dispersión dinámica de Luz (DSL): La dispersión de luz dinámica (DLS), a la que a veces se hace referencia como dispersión de luz cuasi elástica (QELS), es una técnica no invasiva y bien establecida para medir el tamaño y la distribución de tamaño de moléculas y partículas, típica-

mente en la región submicrométrica, y con la tecnología más reciente, inferiores a 1 nm.

Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser (LIBS): Es una técnica espectroscópica de análisis elemental, basada en el uso de un laser para realizar la ablación de la muestra y generar una pluma de plasma con los elementos de la superficie. Es un método cualitativo, ya que está basado en la espectroscopía de emisión atómica, tomando así las líneas de emisión de un elemento como su "huella dactilar". A su vez, es considerado cuantitativo, ya que la intensidad de emisión está directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra. LIBS permite analizar cualquier tipo de muestra, requiriendo poco o casi ningún tratamiento de la misma. Para sólidos posee límites de detección de ppm, en algunos sistemas.

La interacción del plasma con la materia se visualiza en la Figura 5.

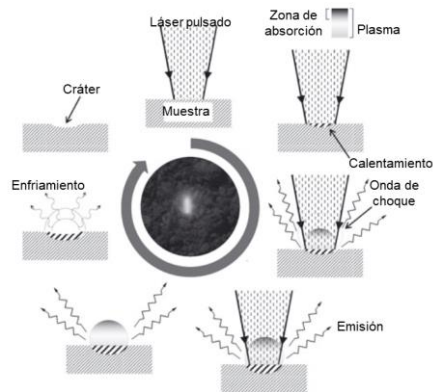


Fig 5. Interacción del plasma con la materia. (Castillo, 2022)

Caracterización del material obtenido midiendo propiedades Reológicas-Reometria. Esta característica consiste en determinar la velocidad de vulcanización de compuestos en proceso, analizando las variaciones de las propiedades viscosas y elásticas de una muestra de goma a temperaturas de 193°C y 160 °C. Esta muestra está sujeta a oscilaciones del torque generado por el rotor con respecto al tiempo ASTM D2084.

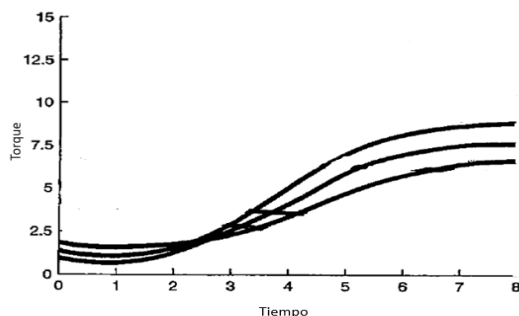


Fig. 6. Curvas reométricas para diferentes compositos ASTM D2080. (Propia, 2022).

En base a los planteamientos teóricos se tiene, que el ácido silícico es polimerizado para formar silicio biogénico. Las silicateínas promueven la condensación de sílice y polímeros de siloxano modificados orgánicamente el cual utilizan las plantas para construir sus paredes celulares. Las moléculas proteicas interactúan con los grupos de Si-OH, de la matriz inorgánica a través de puentes de H₂ para formar ácido ortosilícico a partir de dos moléculas de ácido silícico.

3 Procedimiento Experimental

3.1 Tratamiento de la cascarilla

En un primer paso las cáscaras de arroz se lavan con agua para eliminar cualquier contaminante hidrosoluble. La eliminación de impurezas, presentes dentro de la estructura interna de la cascarilla, se realizó tratando químicamente la biomasa con ácido clorhídrico, HCl 15% v/v grado técnico (Pandey, 2014). Inicialmente se lavó con agua, para disolver las sales solubles en agua presentes en el suelo y materia inerte, a la cual se adicionó el ácido clorhídrico en una relación 1 Kg /2 L de solución HCl 15% con agitación continua hasta impregnar completamente la muestra de cascarilla de arroz. Posteriormente se realizó la lixiviación por 24 h horas. La muestra obtenida se lavó varias veces con agua destilada, para eliminar los iones cloruros presentes, luego se lavó con agua desionizada, para eliminar posibles trazas remanentes de iones lixivados y cloruros, hasta obtener pH 7.0. La cáscara se secó en un horno a 120 °C, para la eliminación de vapores.



Fig 7. Lixiviación de cascarilla de arroz. (Propia, 2022).

En un segundo paso las cáscaras una vez secas, se calientan en un horno marca MERCK 3000 a 600 °C por 7 h para producir SiO₂ biogénico.

Para obtenerlas en tamaño nanométrico, éstas se muelen empleando un molino de bola en una relación de 58.14 g

de bolas de circonio por cada 6 g de cristales de sílice micrométrico durante al menos 24 h. En esta etapa, se obtienen las nanopartículas de SiO₂, cuyo tamaño se verifica durante el proceso de moliendo por dispersión dinámica de luz (DLS).

3.1.2 Dispersión dinámica de luz (DLS)

Para determinar el tamaño de nanopartículas preparadas se empleó la técnica de DLS. En un primer paso se corre el programa ajustando el voltaje en un valor intermedio entre 0.1 voltios y 1 voltios verificando que la frecuencia de muestreo y el número de acumulaciones sea de 50 a 1000, con 60 acumulaciones se adquiere la señal. En un segundo paso se verifica el ángulo, la longitud de onda del láser (635 nm) el índice de refracción del agua (1.33) la viscosidad del agua (1) y la temperatura del laboratorio. Se emplean los métodos Cuntin y Cumulantes para la determinación verificando que los datos obtenidos correspondan con la solución patrón a un rango de desviación de 5 %. Por último para la medición se inserta en la cámara en el tubo con la disolución patrón de nano partículas de silicón y luego el sustrato se disuelve en el solvente que aplica a la naturaleza de material bajo análisis siguiendo propiedades como su polaridad, se inserta la muestra en el tubo a caracterizar. Para este ensayo no aplica ningún calculo los datos son tomados del software del equipo DLS, (Castillo, 2020).

3.1.3 Difracción de Rayos X (DRX).

En el análisis por difracción de rayos X de la muestra de nanopartículas, se montó como polvo distribuido al azar o como agregados orientados. Una muestra de polvo al azar tiene sus cristales dispuestos en todas las orientaciones posibles, de modo que siempre habrá un número grande de cristales orientados en forma tal que sean capaces de dar máximos de difracción para un grupo de planos determinados. En una mezcla de cristales cada especie produce sus máximos de difracción correspondientes a las distancias interplanares de cada especie particular, por lo que en el difractómetro, la muestra se dispuso en forma de muestra plana. El polvo obtenido, cuyas partículas no deben exceder los 1µm, para que el diagrama sea eficaz, se colocó sobre un portamuestras de aluminio rectangular, de modo que la superficie del polvo quede plana y tangente al plano del portamuestras.

3.1.4 Microscopía Óptica.

Se empleó un dispositivo de observación microscópica y adquisición de imágenes con el objetivo de establecer una metodología para obtener imágenes de diferentes superficies del sustrato. El mismo está compuesto mecánicamente por un módulo de desplazamiento de enfoque vertical, al que se le acoplaran lupas comerciales de diferentes características, y un módulo de soporte de muestras con movimien-

tos XY. Los módulos de enfoque y soporte están independizados uno del otro para cualquier eventual ajuste o posicionamiento respecto de las muestras a analizar. Así se dispone de la posibilidad de utilizar el mecanismo de enfoque en superficies donde no es posible el transporte de la muestra para su análisis.

El módulo de soporte de muestras consta de un mecanismo de posicionamiento micrométrico planar XY, compuesto por dos plataformas individuales con movimientos lineales perpendiculares. El sistema posee además la posibilidad de intercambiar soportes para la utilización de microscopios o lupas digitales y un sistema de iluminación por medio de un array leds regulable, de forma directa o indirecta.

Por otra parte, el módulo de desplazamiento vertical es utilizado principalmente para el enfoque de la cámara, y fue construido con una transmisión de movimientos semejante al movimiento de las plataformas XY. El mecanismo utiliza un motor paso a paso de 1,8° por paso, con mayor torque que los utilizados en el módulo de movimiento XY, para cualquier eventual esfuerzo por cambio de sistemas óptico de mayor volumen y peso. El motor se encuentra acoplado a una reducción corona-sin fin, con relación 90/1, para asegurar una resolución mayor a 0,2 µm de desplazamiento vertical. El objetivo de obtener la mayor precisión posible entre imágenes adquiridas, con el menor error posible en el desplazamiento en el eje Z, ya que máxima resolución es de 0,2 µm en las técnicas de microscopía óptica, limitadas por luz visible.

La metodología elaborada para el procesamiento y evaluación de superficies consta de dos etapas principales; adquisición y procesamiento digital de las imágenes, para las cuales se utilizaron software libre o versiones de prueba. Los mejores resultados se obtuvieron con el software MICAM 2.0 (Microscope Image Capture And Measurement). El software permite medir sobre la imagen, con una previa comparación con una cuadrícula patrón calibrada por medio de técnicas de Microscopía de Barrido Ambiental.

En la etapa de adquisición es necesario un equipamiento estable, para el soporte de las cámaras/microscopios y movimientos de precisión de la muestra, tal como se describió anteriormente. La captura de imágenes de las superficies a analizar se realizó a través de microscopios digitales comerciales, marca Celestron, de magnificaciones y aumentos variables con conexión USB.

Las técnicas de procesamiento digital de imágenes empleadas utilizan la información dentro de las mismas, para hacer de ésta un elemento de análisis, tratando de compilar la información necesaria de la región a analizar.

La técnica trata de un proceso por el cual se combinan múltiples imágenes para producir una imagen de mayor resolu-

ción, normalmente mediante un programa computacional y consta de tres pasos principales: registro de imágenes, calibración y solapamiento o mezcla. La composición de las imágenes con diferentes profundidades de campo se generará por medio de un procesamiento computacional posterior con diversos programas tales como: CombineZ, ZereneStacker, Picolay, entre otros.

Para la adquisición de imágenes necesarias para la aplicación de esta técnica, se programó un barrido, con una secuencia definida, las imágenes se capturan con la cámara, desplazándose en un eje por vez, logrando una secuencia de imágenes, que se irán superponiendo o solapando en cierto porcentaje, armando una cuadrilla de imágenes capturadas. La zona de superposición puede variar con la finalidad de lograr solapamientos confiables. Cada imagen adquirida debe estar superpuesta una sobre otra una porción de la misma, que asegure una mayor cantidad de puntos de referencia para facilitar el solapamiento y lograr una menor distorsión de la imagen. El sustrato no se le plica ningún tratamiento para el capture de imágenes.

3.1.5 Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser (LIBS):

El montaje del sistema simple de LIBS estaba constituido por un láser modelo ND YAG λ 1064 nm fundamental, Espectrómetro Mechelle 5000 y óptica para guiar el láser hacia la muestra constituida por una plataforma móvil, lente enfocadora, espejo dicróico y diafragma. En un primer paso se establece las siguientes condiciones de trabajo longitud de onda λ : 355 nm Q-Switched: 160, energía de pulso: 20-23 mJ potencia: 1,25 kV. En un segundo paso se preparan las muestras para la medición. Se comprimen los materiales sin lixiviar y lixiviados. Se pesaron aprox 250mg de muestra, se homogeneizó en un mortero de Agatha, se introdujo la muestra en la pastilladora y se comprimió a 4000psi durante 2min. Para las pastillas de las cáscaras se introdujo directamente la muestra en la pastilladora.

3.2 Preparación del material polimérico con la aplicación de nanopartículas biogénicas obtenidas de la cascarilla de arroz.

En la primera etapa de la preparación de material se cortaron los polímeros en trozos pequeños y se le aplicó 10 paces en el molino de laboratorio marca COPE provisto de un controlador de temperatura marca BURZARD. En la segunda etapa, se adicionó el negro de humo N330, se aplican 10 paces, hasta tener una matriz polimérica homogénea. En la cuarta etapa, se adicionó el relleno blanco de nanopartículas de sílice con masticado de 10 paces en el molino, sin de-

jar restos. Por último se preparó una carga de pigmentos, provista de acelerante y azufre; el material se somete a 14 paces hasta observar incorporación homogénea de los pigmentos. El mismo procedimiento es aplicado al composito control conformado de relleno blanco de sílice proveniente de roca cristabolita.

Tabla 1. Datos de la composición en partes (phr) del composito polimérico con la aplicación de sílice biogénica nanométrica proveniente de la cascarilla de arroz lixiviada con ácido clorhídrico al 15 % v y composito polimérico proveniente de la roca cristabolita (Propia, 2022)

Ingredientes	Sílica precipitada (Cristabolita) phr	Sílice Biogénica (Nps Cascarilla de arroz) phr
Goma Natural	100.00	100.00
Estireno-butadieno	44.00	44.00
Carbon Black, N330	40.0	40.0
Sílica Precipitada	4.0	4.0
Azufre	2.50	2.50
Acelerante MBTS	0.50	0.50

3.3 Caracterización del material obtenido midiendo propiedades mecánicas módulo, tensión, elongación.

En un primer paso se preparó una probeta de matriz polimérica. Se tomó una muestra de la goma a ensayar con dimensiones aproximadas de 50 cm x 50 cm, se pasó la muestra diez (10) veces por el molino, ajustándose los rodillos hasta obtener espesores de 0.5 cm. En un segundo paso se indica la dirección de la lámina (en el sentido de salida de la muestra en el molino) con una flecha hecha con el bolígrafo color plata. El composito es cortado en cuatro partes con la forma de corbata de lazo. Por último es ensayado cada corte de muestra en la Máquina universal de tracción Instron registrándose los valores de tensión, elongación y módulo.

3.4 Caracterización del material obtenido midiendo propiedades Reológicas-Reometría.

En un primer paso se corta la muestra con el troquel circular de diámetro 3 cm. En un segundo paso se dispone la muestra en la bandeja del Reómetro Automático MDR 2000 y se cargan en el programa el código de la goma, el día de ensayo o lote de experimentación y el código de tipo de ensayo aplicado (rehometría 193° C).

4 Discusión y Resultados

4.1 Propiedades Físicas determinadas a la casacarilla de arroz y las nanopartículas de sílice.

Diámetro hidrodinámico (nm): En un primer paso se parte de una cantidad inicial de cascarilla de arroz de 74.45 g calcinándose a 600 °C para obtener un rendimiento de 16.33 % de cristales micrométricos.

$$\% \text{Rendimiento} = \frac{\text{SiO}_2 \text{ g final}}{\text{Cascarilla g inicial}} \times 100 \tag{1}$$

Tabla 2. Datos de la obtención inicial de sílice biogénica aplicando calcinación a 600 °C a la casacarilla de arroz lixiviada con ácido clorhídrico al 15 % v/v (Propia, 2022)

Cristales micrométricos		
SiO2 (masa inicial casacarilla) (g)	SiO2 (masa final sílice biogénica) (g)	Rendimiento (%)
74.45	12.163	16.33

En un segundo paso obteniendo los microcristales de SiO₂ en una cantidad de 12.16 g, se molieron en una relación de 58.14 g de bolas de circonio por cada 6 g de cristales micrométricos de SiO₂ para obtener un rendimiento de 96.76 % de cristales nanométricos.

Tabla 3. Datos de % de rendimiento final de sílice biogénica en la molienda de material para la obtención de cristales nanométricos. (Propia, 2022).

Cristales Nanometricos		
SiO2 μm (Antes de moler) (g)	SiO2 Nps (Despues de moler) (g)	Rendimiento (%)
12.16	11.77	96.76

Por último una vez obtenidas la nanopartículas se di-

solvió una pequeña porción en agua desionizada y se trasegó al tubo de medición del equipo DLS.

A continuación Imagen de Distribucion de tamaño de nanopartículas de Sílice biogénica:

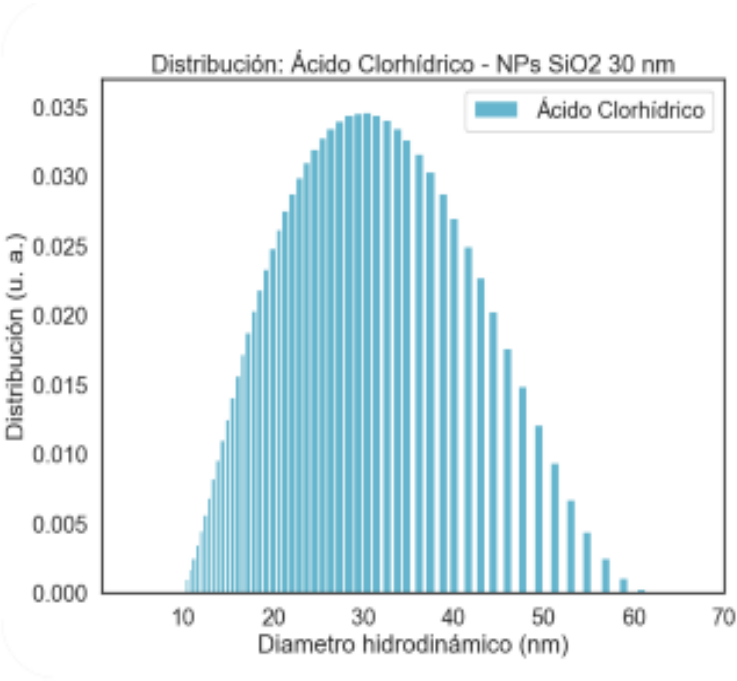


Fig 8. Imagen de Distribución de tamaños de Nps de SiO₂ – Ácido Clorhídrico al 15%. (Castillo, 2020)

Para la obtención de cristales con mejor morfología y cristalinidad se aplicó una rampa de calentamiento controlada.

Geometría tridimensional y cristalina de las nanopartículas de sílice obtenidas de la cascarilla de arroz determinándose Difracción de RAYOS X. La medición arrojó resultados en una mayor proporción de sílice amorfa respecto a la cristalina.

A continuación, se muestra la curva característica observada de las NPs de sílice biogénica proveniente de la casacarilla de arroz.

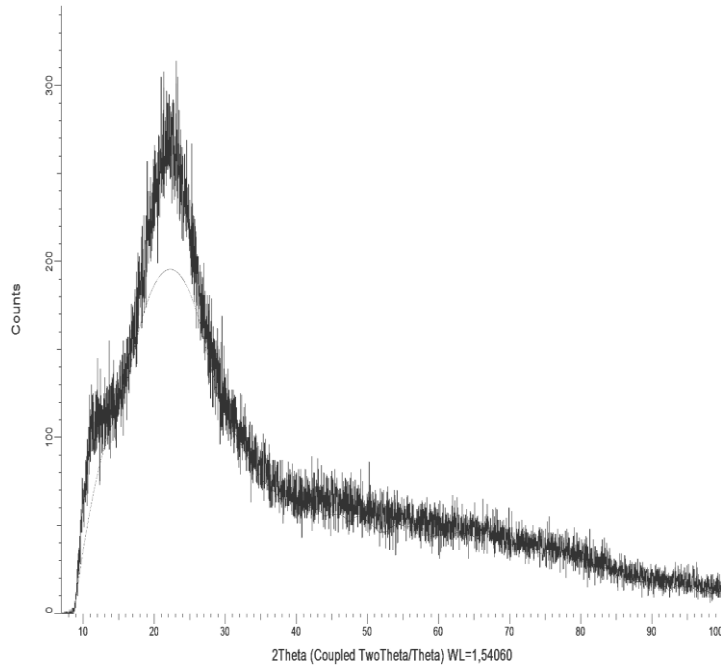


Fig. 9. Imagen de Difracción de Rayos X DE Nps de SiO₂, lixiviadas con ácido Clorhídrico al 15%. (Servolab, 2022).

Las condiciones de medida fueron: 30 kV, 10 mA, Rango 7° - 100° 2θ, Tamaño del paso: 0,02° 2θ, Tiempo del paso: 0,5 segundos, Temperatura: 22°C. Se observa una % Cristalinidad 17,9% y en un 82,1 % cristales amorfos 82,1%.

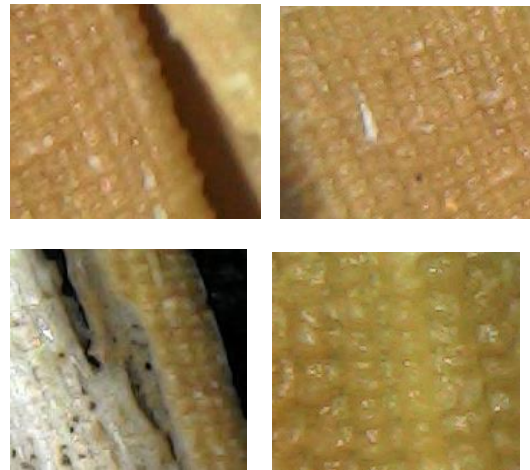
Microscopía óptica: se observó la estructura externa de la muestra, en la Figura 10 (a) se puede observar la estructura de la superficie externa o exocarpo, que presenta un tejido uniestratificado con proyecciones epidérmicas papiliformes interna de la muestra de cascarilla de arroz, microfotografía obtenida con microscopía óptica, que no fue sometida a ningún tratamiento químico o térmico. En ella se visualiza los cúmulos formados de forma cóncava y una coloración verdosa que le confiere la materia orgánica presente en la cascarilla conformada mayormente por celulosa y lignina.

En la Fig 10 (b) de microscopia se logra apreciar una

transformación en la superficie externa exocarpo, con un cambio de tamaño en las proyecciones epidérmicas papiliformes así como coloración parda rojiza de la cascarilla.



(a) Cascarilla de arroz sin lixiviar

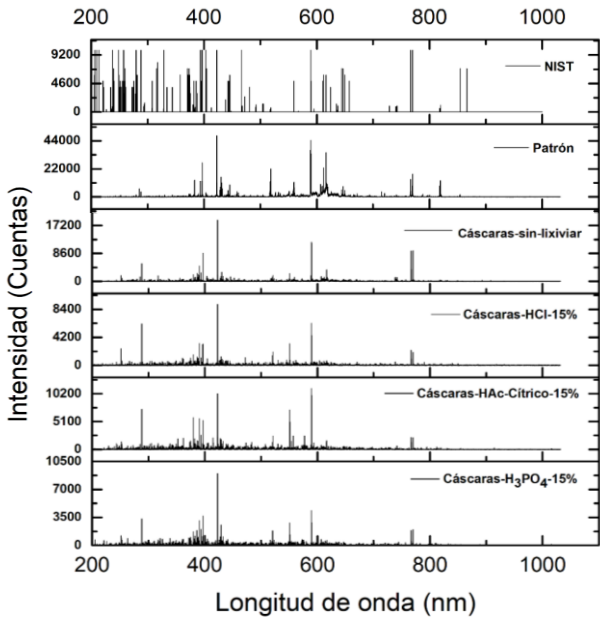


(b) Cascarilla de arroz lixiviada

Fig. 10. Microscopia Optica realizada a la cascarilla de arroz (a) sin lixiviar (b) lixiviativa con ácido Clorhídrico al 15%. (Muños, 2022)

Espectroscopia de Plasma Inducido por Láser (LIBS): En el espectro de emisión de la cascarilla sin lixiviar figura 11, se puede observar la presencia de elementos como Na, K, Mg, Mn, Fe, Al que al ser tratados con los ácidos son arrastrados quedando en la cascarilla lixiviativa de arroz trazas de estos metales reflejándose en la intensidad de la longitud de onda registradas.

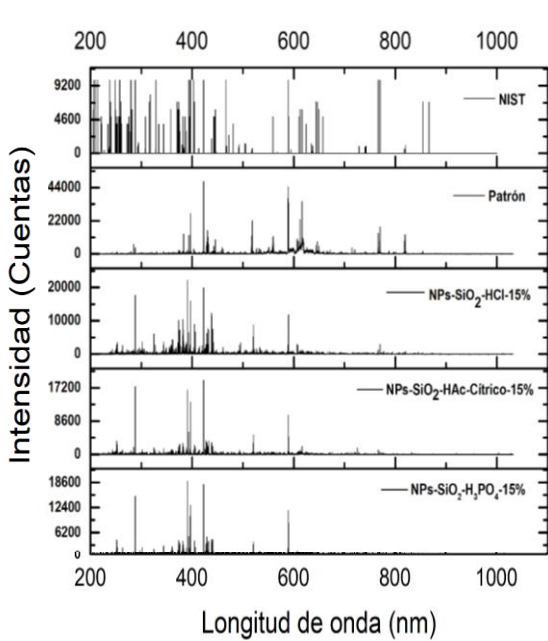
Las nanopartículas de sílice biogénica exhiben el mismo comportamiento en las huellas de los espectros registrados para los diferentes ácidos Figura 12. El ácido con mejor desempeño en la medición es el ácido fosfórico, el cual arroja un espectro con mejor huella, esto se puede observar en la Figura 11.



Elemento	Longitud Onda (nm)
Mn	403.75
Mg	518.36
Al	396.15
K	766.49
Ca	422.67
Fe	438.35
Zn	636.23
Na	588.99
Si	288.15

Fig. 11. Espectroscopia de Plasma inducido por Laser (LIBS) Espectro teórico NIST, espectro pastillas comprimidas de patrones de los diferentes metales caracterizados y espectro de cáscaras de arroz sin lixiviar, espectro de cáscaras de arroz lixiviadas con ácido clorhídrico al 15%, ácido acético-citríco al 15%, ácido fosforico al 15% (Castillo, 2022)

Espectro de pastillas comprimidas de patrones de los diferentes metales caracterizados y espectro de nanoparticu- las provenientes de las cáscaras de arroz lixiviadas:



Elemento	Longitud Onda (nm)
Mn	403.75
Mg	518.36
Al	396.15
K	766.49
Ca	422.67
Fe	438.35
Zn	636.23
Na	588.99
Si	288.15

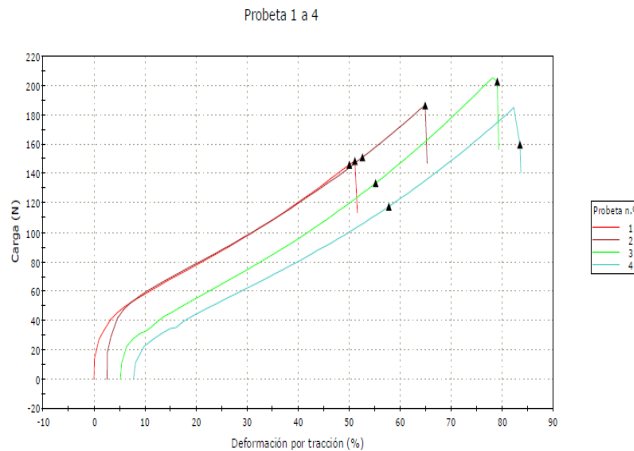
Fig. 12. Espectroscopia de Plasma inducido por Laser (LIBS). Espectro teórico NIST, espectro pastillas comprimidas de patrones de los diferentes metales caracterizados y espectros de nanoparticulas de sílice biogenica provenientes de la cáscaras de arroz lixiviadas con ácido clorhídrico al 15%, ácido acético-citríco al 15%, ácido fosforico al 15% (Castillo, 2022)

4.2 Propiedades mecánicas determinadas.

La medición de la propiedad física módulo, tension

elongación conocida como Stress-Strain, busca proporcionar una vía para determinar el módulo, el límite de resistencia a la tracción, y la elongación en la ruptura de compuestos curados de goma.

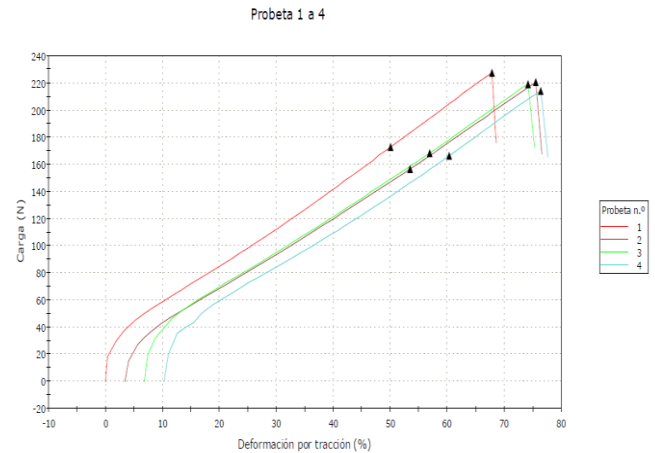
A continuación, se muestran los resultados obtenidos en la caracterización de sílice biogénica de la cascarilla de arroz y las curvas características obtenidas de la roca cristabolita como grupo control.



Numero de medidas	Esfuerzo de Tracción Tensión 50 % (Mpa)	Esfuerzo de Tracción a la ruptura (Mpa)	Deformación por tracción a la ruptura %
1	14.60	19.22	67.79
2	13.17	18.56	72.03
3	14.52	18.90	67.27
4	14.07	18.09	66.05
Mediana	14.30	18.73	67.53

Fig 13. Gráfica de Composito de Cascarilla de arroz Nps de SiO_2 , ensayo de Módulo-Tensión-Elongación. Condición de cura. (Propia, 2022)

A continuación, Gráfica de composito del roca cristabolita SiO_2 μm .



Numero de medidas	Esfuerzo de Tracción Tensión 50 % (Mpa)	Esfuerzo de Tracción a la ruptura (Mpa)	Deformación por tracción a la ruptura %
1	12.19	12.40	51.10
2	11.84	14.6	62.28
3	11.79	17.89	73.81
4	10.28	13.96	75.68
Mediana	11.82	14.28	68.04

Fig. 14. Gráfica de Composito de roca cristabolita SiO_2 μm , ensayo de Módulo-Tensión-Elongación. Condición de cura. (Propia, 2022).

El composito de nano partículas de sílice se caracterizó en la máquina de tracción Instron para validar la propiedad físicomecánica de modulo-tensión elongación del grupo control y el composito preparado con nanopartículas de sílice biogénica provenientes de la cascarilla de arroz. Los resultados señalan una potenciación a la propiedad físico mecánica casi el doble de resistencia a la fractura y desgaste del material obtenido de la cascarilla de arroz respecto a la roca cristabolita reflejadas en las Figuras 13 y 14.

Los materiales nanoestructurados pueden volverse más duros o más blandos según el tamaño de las partículas dis-

minuye, más duro, si son policristalinos con dislocaciones que ya no están presentes por debajo de cierto tamaño, o más suave debido al reducido número de enlaces, en promedio, manteniendo los átomos juntos en el grupo (Israelachvili, 2011).

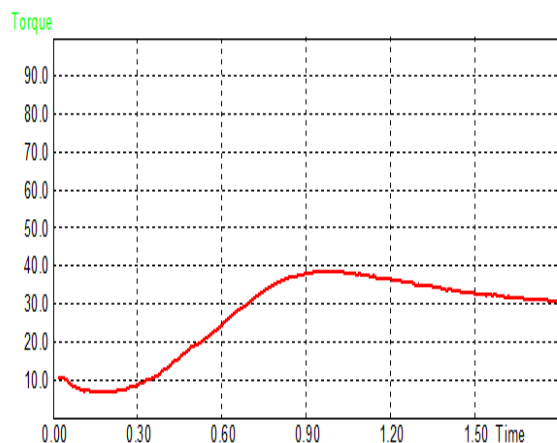


Fig. 15. Curva Reométrica Composito de Cascarilla de arroz Nps de SiO₂ Ensayo de Torque vs Cure Time. (Propia, 2022)

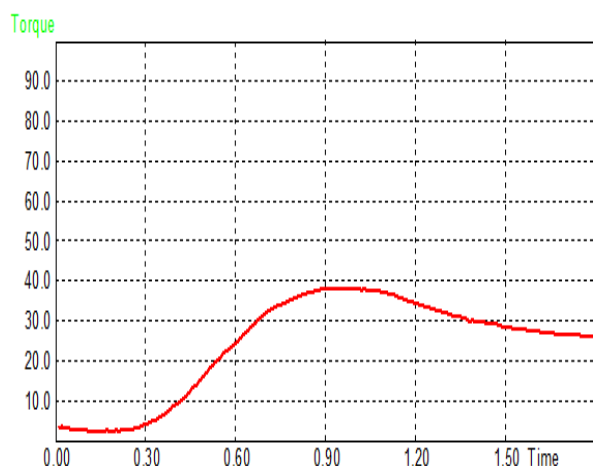


Fig. 16. Curva Reométrica Composito de roca cristobalita SiO₂ μm. Ensayo de Torque vs Cure Time. (Propia, 2022).

Observando las curvas reométricas en las Figuras 15 y 16 la reversión observada respecto al composito de sílice biogénica proveniente de la cascarilla de arroz presenta mejor continuidad al final de la línea de trazo lo que refleja una mejora en las propiedades físico mecánicas del compuesto.

5 Conclusiones

El procedimiento empleado modifica la estructura de la cascarilla de tal manera que se logra extraer sílice biogénico con la eliminación de posibles impurezas provenientes de la biomasa.

La ausencia de picos estrechos en el Difractograma de Rayos X sugiere la eliminación efectiva de posibles impurezas presentes en la biomasa como metales provenientes del sustrato.

La imagen de microscopia óptica de la cascarilla sin lixiviar, evidenció la presencia de estructuras epidérmicas papiliformes en la superficie externa, en forma de cúmulos donde se encuentran asociado o polimerizado la sílice biogénica en mayor proporción.

La cascarilla de arroz esta conformada mayormente por celulosa y lignina.

Se observa potenciación respecto a la propiedad físico mecánica modulo, tensión elongación casi el doble de resistencia a la fractura y desgaste del composito obtenido de la sílice biogénica, respecto a la roca cristobalita.

Se evidencia reducción de la histéresis en la curva reométrica lo que le confiere resistencia y dureza al producto final. Las nanopartículas obtenidas prometen ser materiales con aplicación en pro de mejorar las características de composito como relleno reforzante.

Referencias

- Lanning, F. C. (1963) *Silicon in Rice*. J. Agric. Food. Chem. Vol. 11. 1963. pp. 435-437 <https://doi.org/10.1021/jf60129a024>
- Patel, M., Karera, A., & Prasanna, P. (1987). *Effect of thermal and chemical treatments on carbon and silica contents in rice husk*. Journal of material science, 22(7), 2457-2464. <https://doi.org/10.1007/bf01082130>
- Chakraverty A., Mishra P., Bnerjee H.D (1988). *Investigation of combustion of raw and acid-leached rice husk for production of pure amorphous white silica*. J. Mater.Sci. Vol. 23. pp.21-24. <https://doi.org/10.1007/BF01174029>
- Strebin, Samuel (1991). "Capacidad de uso de las Tierras del estado". Pórtuguesa. Guanare https://nanopdf.com/download/capacidad-de-uso-de-las-tierras-del-estado_pdf.
- Siever, R. (1991). *Silica in the oceans: biological-geological interplay*. In: Schneider, S. H., Boston, P. H. (eds.), *Scientists On Gaia, The MIT Press, Cambridge MA, USA*, pp. 287-295.
- Cha JN, Shimizu K, Zhou Y, Christiansen SC, Chmelka BF, Stucky GD, Morse DE (1999) *Silicate in*

- filaments and subunits from a marine sponge direct the polymerization of silica and silicones in vitro. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 96: 361-365. <https://doi.org/10.1073/pnas.96.2.361>
- Krishnarao R. V., Subrahmanyam J., Jagadish Kumar T. (2001) *Studies on the formation of black particles in rice husk silica ash.* *J. Eur. Ceram. Soc.* Vol.21.pp.99-104. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00170-9](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00170-9)
- Zhang, M. Q.; Rong, M. Z.; Friedrich, K.(2003) In *Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites*; Nalwa, H. S., Ed.; American Scientific Publishers: Stevenson Ranch, CA, Vol 2,pp 113-150. (b) Rong, M. Z.; Zhang, M. Q.; Ruan, W. H. *Mater.Sci. Technol.* 2006, 22, 787.
- D. S. Chaudhary, M. C. (2004) *Jollands. Characterization of rice hull.* *J. App. Polym. Sci.* Vol. 93. 2004.pp.1-8. <https://doi.org/10.1002/app.20217>
- Wu, C. L.; Zhang, M. Q.; Rong, M. Z.; Friedrich, K.(2005) *Compos.Sci.Technol.*2005,65,635 <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.09.004>
- Israelachvili, J. (2011); *Intermolecular and Surface Forces.* 3thrd edition. p 245
- Jin, Y., Li, A., Hazelton, S., Liang, S., John, C., Selid, P., Zhao, J. (2009). *Amorphous silica nanohybrids: synthesis, properties and applications.* *Coord ChemRev*, 23, 2998-3014. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.06.005>
- Uzunova, S., Uzunov, I., Vassilev, S., Alexandrova, A., Staykov, S., & Angelova, D. (2010). *Preparation of low-ash-content porous carbonaceous material from rice husks.* *Bulgarian Chemical Communications*, 42(2), 130-137
- Rufai, 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.
- 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 Advances*, 4(20), 1174-1179. <https://doi.org/10.1039/C3RA45227A>
- 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
- Sato, K., Ozaki, N., Nakanishi, K., Sugahara, Y., Oaki, Y., Salinas, C., . . . Imai, H. (2017). Effects of nanostructured biosilica on rice plant mechanics. *RSC Advances*, 7(22), 13065-13071. doi:10.1039/c6ra27317c
- Recibido:** 15 de enero 2023
- Aceptado:** 27 de junio 2023
- Chirinos, Ana:** Lic. En Química de la UC. Estudiante del Doctorado en Química Tecnológica. Correo electrónico: anacarchiri15@gmail.com. <https://orcid.org/0009-0001-9933-5374>
- Castillo, Jimmy:** Dr. en Química. Director del Laboratorio de Espectroscopia Laser. Profesor Titular Universidad Central de Venezuela (UCV). Correo electrónico: castillo-jimmy@gmail.com <https://orcid.org/0000-0002-6038-1074>
- Aarón Muñoz:** Dr. Doctor en Ciencias con Especialidad en Óptica. Director del Laboratorio de óptica y materiales (LYOM). Profesor Titular Universidad de Carabobo (Carabobo-Venezuela). aamunozmorales@gmail.com <https://orcid.org/0000-0003-0290-2879>
- Pereira, Juan:** Dr. en Ciencias Aplicadas. Director del Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados (PHD). Profesor Titular Universidad de Carabobo (Carabobo-Venezuela) y consultor industrial en fenómenos interfaciales. <https://orcid.org/0000-0003-4600-726X>

