

تعیین روش بهینه برای استخراج سیلیکای فعال از پوسته برنج به عنوان یک پسماند کشاورزی

زهرا قاسمی وجه سری^۱، حبیب الله یونسی*^۱، حسین کاظمیان^۲

^۱گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، مازندران

^۲گروه تحقیق و توسعه زئولیت، مرکز رشد تکنولوژی، پارک علم و فناوری دانشگاه تهران، تهران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۸/۱۰/۱، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۸۸/۱۰/۲۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۸۹/۳/۱۸

چکیده پوسته برنج محصول جانبی عمده در صنعت عمل آوری برنج است. در تحقیق حاضر روشی بهینه برای استخراج سیلیکای بی شکل از پوسته برنج ارائه گردیده و تأثیر تیمارهایی شامل تیمار Leaching و شستشو روی خلوص سیلیکای استخراجی بررسی شده است. اهمیت بی شکل بودن سیلیکای به دست آمده در این است که سیلیکا در شکل بی شکل، فعال و واکنش پذیر است. ابتدا پوسته برنج از طریق کلسینه کردن به خاکستر تبدیل شد و سپس سیلیکا به وسیله محلول قلیایی مناسب از خاکستر پوسته برنج استخراج گردید. بدین منظور، ابتدا با انجام Leaching روی پوسته برنج و تیمار حرارتی در 700°C ، خاکستر سفید به دست آمد. در مرحله بعد، انحلال قلیایی خاکستر سفید با محلول دو مولار هیدروکسید سدیم و نهایتاً رسوب دهی آن با هیدروکلریدریک اسید منجر به استخراج سیلیکای فعال و دارای خلوص بالا گردید. کیفیت و خلوص سیلیکای استخراج شده به وسیله دستگاه های فلورسانس پرتو ایکس و پراش پرتو ایکس مورد بررسی قرار گرفت. مزیت روش استفاده شده در تحقیق حاضر نسبت به روشهای کلاسیک تولید سیلیکا در این است که مصرف انرژی در این روش کمتر شده، دمای استخراج به شدت کاهش یافته است و ماده اولیه استخراج سیلیکا به وفور در دسترس می باشد.

کلمات کلیدی پوسته برنج، سیلیکا، فلورسانس پرتو ایکس، پراش پرتو ایکس.

Determination of optimal method for extraction of amorphous silica from rice husk as an agricultural waste

Zahra Ghasemi¹, Habibillah Younesi*¹, Hosein Kazemian²

¹Department of Environmental Science, Faculty of Natural Resources & Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Noor, Mazandaran, Iran

²Zeolite Research & Development Group, Technology Incubation Center, Science and Technology Park of Tehran University, Tehran, Iran

Abstract Rice husk is the major by-product of rice milling industry. In the present study, an optimal approach for extraction of amorphous silica from rice husk is demonstrated. The effects of Leaching and rinsing treatments on the purity of extracted silica are investigated. The importance of amorphous phase of obtained silica is the reactivity of amorphous silica. Initially, rice husk was converted to ash by calcination and then the silica was extracted from rice husk ash by a proper alkaline solution. For this purpose, white ash was obtained by Leaching process on rice husk and heating treatment at 700°C and then obtained white ash dissolved in alkaline solution of sodium hydroxide (2M). Subsequently, precipitation by means of hydrochloridric acid resulted in the extraction of active silica with high percentage of purity. The quality and purity of extracted silica was analyzed by X-ray fluorescence and X-ray Diffraction techniques. The advantage of applied method in the present research over the classic methods of silica production is the reduction of energy consumption, the decrease of extraction temperature and the abundance of raw materials needed for silica extraction.

Keywords Rice husk, Silica, X-ray Fluorescence, X-ray Diffraction.

*عهده دار مکاتبات

نشانی: گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، مازندران.

تلفن: ۰۱۲۲-۶۲۵۳۱۰۱، دورنگار: ۰۱۲۲-۶۲۵۳۴۹۹، پیام نگار: hunesi@modares.ac.ir

۱- مقدمه

سدیم در دمای 1300°C تولید می‌شود [۷]. پوسته برنج محصول جانبی عمده صنعت عمل‌آوری برنج است که می‌تواند ماده خام در دسترس و از نظر اقتصادی مقرون‌به‌صرفه برای تولید سیلیکات‌ها و سیلیکا باشد و به عنوان منبع جایگزین ارزان قیمت سیلیکات‌های فعال برای تولید مواد با بنیان سیلیکون برای مصرف تکنولوژیکی و صنعتی به کار رود [۸]. بنابراین توضیحات ارائه شده، هدف از انجام تحقیق حاضر توسعه یک روش ساده با مصرف انرژی کم برای تولید سیلیکات خالص از پوسته برنج به‌عنوان یک پسماند کشاورزی است که می‌تواند جایگزین مناسبی برای روش‌های کلاسیک تولید سیلیکا باشد.

۲- نحوه انجام آزمایش

۲-۱- تهیه خاکستر پوسته برنج

برای تهیه خاکستر از پوسته برنج دو روش مختلف به کار رفت. در روش اول پوسته برنج طارم محلی (تهیه شده از کارخانه برنج‌کوبی فریدون کنار) به‌منظور جدا شدن ذرات شن و گرد و غبار، غربال شده و سپس با آب مقطر شستشو داده شد و در هوای آزاد خشک گردید. پوسته‌های خشک شده به مدت ۶ ساعت در دمای 700°C [۹] با شیب افزایش دمایی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ قرار گرفتند.

در روش دوم پوسته برنج به منظور جدا شدن ذرات شن و گرد و غبار، غربال شده و سپس با آب مقطر شستشو داده شد. در مرحله بعد پوسته‌ها به مدت ۴ ساعت در محلول هیدروکلریدریک اسید (Merck, 37%) یک مولار Leaching شدند. بعد از گذشت مدت زمان معین، پوسته‌ها مجدداً شستشو داده شده و در هوای آزاد خشک گردیدند. پوسته‌های خشک شده به مدت ۶ ساعت در دمای 700°C [۹] با نرخ دمایی مشابه بالا قرار گرفتند تا خاکستر پوسته برنج به دست

سیلیکا (SiO_2) ماده خام بنیادی است که به طور گسترده در صنایع و مواد الکترونیکی، سرامیکی و پلیمری کاربرد دارد. به دلیل قطر کوچک ذرات سیلیکا، استفاده از پودر سیلیکات فوق‌ریز کاربردهای تکنولوژیکی فراوانی از جمله به عنوان عامل‌های تیکسوتروپیک، عایق حرارتی، مواد کمپوزیت پرکننده و غیره دارد [۱]. سیلیکات‌های تولید شده از سیلیکا به‌طور گسترده به عنوان ترکیب عمده در شیشه، سرامیک‌ها و سیمان و همچنین به عنوان عامل پیوند و چسبنده در صنایع دارویی، آرایشی و پاک‌کننده و پالایش روغن گیاهی به کار می‌روند. سیلیکا همچنین به عنوان ماده اولیه اصلی برای تولید مواد آلی-فلزی و غیرآلی متنوعی استفاده می‌شود که در سنتز مواد شیمیایی به عنوان کاتالیزت و در فیلم‌های نازک یا پوشش برای مواد الکترونیکی و نوری کاربرد دارند [۲ و ۳].

بسیاری از محققان به این نتیجه رسیده اند که پوسته برنج منبع بسیار عالی، با درجه بالایی سیلیس بی شکل می باشد [۴ و ۵]. گیاهان زیادی قابلیت انباشت ترکیبات سیلیکون را دارند. یک نمونه شامل گیاه دم اسب دائمی (Equisetum arvense) است که قبلاً به عنوان عامل سائیدن و صیقل دادن به کار می‌رفت؛ مثال دیگر، برنج (Oryza sativa)، یکی از گیاهان عمده انباشت دهنده ترکیبات سیلیکون در جهان است [۶]. تولید نسبتاً بالای سالانه برنج در کشور، سبب جمع‌آوری مقدار زیادی پوسته برنج می‌گردد. این واقعیت سبب شد تا تحقیقاتی بر روی پوسته برنج جهت استخراج سیلیکا انجام شود. در این تحقیق روشی بهینه برای استخراج سیلیکات بی‌شکل از پوسته برنج ارائه شده است. اهمیت بی‌شکل بودن سیلیکات به دست آمده در این است که خاکستر سیلیکا در شکل بلورین، غیرفعال است. سیلیکات سدیم، ماده اولیه برای تولید سیلیکا معمولاً به‌وسیله گداختن سنگ کوارتز با کربنات

۱- قرار گرفتن در محیط مائی و نشت یا خروج یونهای معدنی محلول

در محیط آبی از پوسته برنج

PW2404 برای تجزیه کمی و تعیین مقدار و درصد وزنی سیلیکای موجود در پودر حاصل از خاکستر پسته برنج استفاده شد. به منظور حصول اطمینان از بی‌شکل بودن^۵ پودر سیلیکای استخراج شده، نمونه‌ها با دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD, Philips, PW1800, Netherland) مورد بررسی قرار گرفتند.

۳- نتایج و بحث

نتیجه تجزیه کمی و درصد وزنی مقدار ترکیبات مختلف موجود در خاکستر به دست آمده از دو روش ذکر شده به وسیله دستگاه فلورسانس پرتو ایکس، در جدول ۱ آورده شده‌اند. به دلیل کالیبره نبودن دستگاه فلورسانس پرتو ایکس عناصر با مقادیر زیر ۰/۵ درصد بسیار کم شناسایی و درصد مقادیر آنها صفر در نظر گرفته شد و در تعیین مقدار سیلیکا (SiO₂) لحاظ نگردیده است. نتایج جدول ۱ کاهش معنی‌دار در مقدار اکسید کلسیم (CaO) را به دلیل استفاده از عمل Leaching در روش دوم نشان می‌دهد.

جدول ۱. درصد وزنی ترکیبات موجود در نمونه‌های خاکستر پسته برنج حاصل از آنالیز فلورسانس پرتو ایکس.

LOI	CaO	SiO ₂	ترکیب
۹/۷۶	۴/۷۸۹	۸۵/۴۵۱	روش اول (درصد وزنی)
۹/۸۴	Trace	۹۰/۱۶	روش دوم (درصد وزنی)

شکل ۱ آنالیز پراش اشعه ایکس نمونه خاکستر تحت Leaching را نشان می‌دهد. با توجه به پیک‌های کوچک قابل مشاهده در تصویر، خاکستر به دست آمده بلورین می‌باشد.

آید. خاکسترهای به دست آمده توسط دستگاه‌های فلورسانس پرتو ایکس^۱ و پراش پرتو ایکس^۲ مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند.

۲-۲- استخراج سیلیکا از خاکستر

برای استخراج سیلیکا از خاکستر پسته برنج نیز دو روش متفاوت استفاده گردید. در روش اول مشابه روش Kalapathy و همکاران [۲]، مقدار متناسبی از خاکستر با محلول دو مولار هیدروکسید سدیم به نسبت ۱:۶ به مدت یک ساعت جوشانده شد و pH محلول به دست آمده با هیدروکلریدریک اسید یک مولار به ۷ رسانده شد و ژل به دست آمده، ۱۸ ساعت عمردهی^۳ شد. بعد از این مرحله، ۱۰۰ ml آب مقطر به ژل اضافه گردیده و به اصطلاح ژل شکسته شد. محلول به دست آمده به مدت ۱۵ دقیقه با دور ۲۵۰۰ rpm سانتریفیوژ گردیده و در دمای ۸۰°C در طول شب خشک شد.

در روش دوم مقدار متناسبی از خاکستر با محلول دو مولار هیدروکسید سدیم (Merck, %98) برای ۱۲ ساعت تقطیر برگشتی^۴ گردید. بعد از طی زمان معلوم، برای رسوب کامل محلول، هیدروکلریدریک اسید غلیظ به آن اضافه شد. ژل حاصل فیلتر گشت و با آب مقطر خوب شستشو داده شد و با کاغذ صافی واتمن فیلتر شد تا زمانی که عاری از یون کلر گردد. ماده حاصل در دمای ۱۲۰°C در طول شب خشک گردید [۱۰].

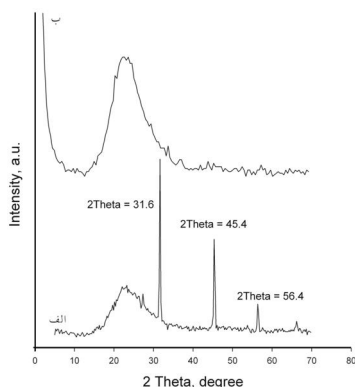
۲-۳- تعیین مشخصات سیلیکا

از کوره الکتریکی (ATBIN, Jumo Dicon 50, Germany) برای حرارت دادن به نمونه‌ها استفاده گردید. از دستگاه فلورسانس اشعه ایکس (XRF, Philips, Spectrometer

جدول ۲. درصد وزنی ترکیبات موجود در نمونه‌های سیلیکای استخراج شده از خاکستر پوسته برنج حاصل از آنالیز فلورسانس پرتو ایکس.

ترکیب	Cl	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	LOI
روش اول (درصد وزنی)	۵/۸۱۶	Trace	Trace	Trace	۷۵/۰۰۵	Trace	Trace	۸/۸۳۶	۱۰/۳۴
روش دوم (درصد وزنی)	-	۰/۰۴۷	۰/۰۸۵	۰/۱۲۱	۸۷/۹۸۸	۰/۴۷۷	۰/۰۷۷	۰/۵۶۶	۱۰/۶۴

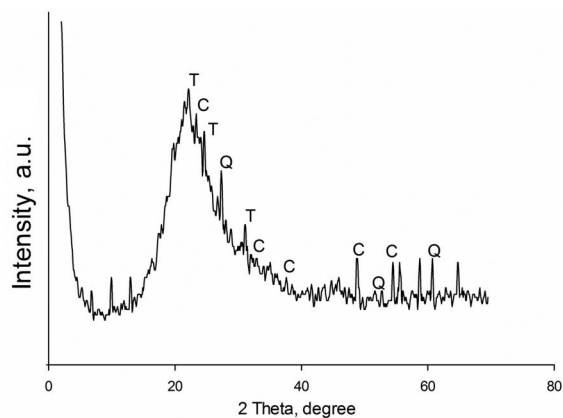
این تصویر پیک‌های مشاهده شده، مربوط به بلور کلرید سدیم (NaCl) می‌باشد. پیک مشخصه بلور NaCl در $2\theta = 31.6^\circ$ قرار دارد [۱۱] که در شکل ۲-الف قابل مشاهده است.



شکل ۲. خصوصیات فیزیکی و الگوی XRD نمونه‌های سیلیکای حاصل از (الف) روش اول و (ب) روش دوم به وسیله آنالیز پراش اشعه ایکس.

۳-۱- خاکستر پوسته برنج

در تحقیق حاضر برای تهیه خاکستر از پوسته برنج، دو روش مختلف به کار رفت. در روش اول، پوسته‌ها بدون انجام Leaching در اسید تحت تیمار حرارتی قرار گرفتند ولی در



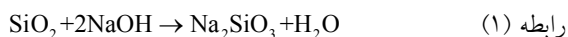
شکل ۱. خصوصیات فیزیکی نمونه خاکستر تهیه شده تحت تیمار Leaching حاصل از آنالیز پراش اشعه ایکس.

جدول ۲ نتیجه تجزیه کمی و درصد وزنی ترکیبات مختلف موجود در پودر سیلیکای استخراجی از خاکستر به دو روش مختلف را به وسیله دستگاه فلورسانس پرتو ایکس نشان می‌دهد. مقدار اکسید سدیم (Na₂O) و کلر (Cl) در روش دوم نسبت به روش اول کاهش قابل توجهی را نشان می‌دهد. شکل ۲ الف و ب آنالیز پراش اشعه ایکس نمونه سیلیکای به دست آمده از دو روش متفاوت را نشان می‌دهد. در

روش دوم، ابتدا پوسته‌ها به مدت ۴ ساعت در محلول اسید هیدروکلریک یک مولار خیسانده شدند و سپس در دمای 700°C به مدت ۶ ساعت حرارت دیدند تا خاکستر سفید پوسته برنج به دست آید. هدف از سوزاندن پوسته، افزایش مقدار نسبی اکسید سیلیکون به وسیله کاهش مواد کربنی موجود در نمونه و همچنین سوختن دیگر ترکیبات نامطلوب موجود در نمونه است [۴، ۸-۱۱]. خاکستر به دست آمده پس از سوزاندن پوسته در دمای 700°C به مدت ۶ ساعت، کاملاً سفید بود که مؤید کاهش قابل توجه مواد کربنی موجود در پوسته می‌باشد. Della و همکاران [۹] گزارش نمودند که سیلیکای فعال با مساحت سطحی زیاد می‌تواند از خاکستر پوسته برنج بعد از تیمار حرارتی در دمای 700°C به مدت ۶ ساعت تولید شود.

۳-۲- سیلیکای استخراج شده از خاکستر پوسته برنج

استخراج سیلیکا از خاکستر پوسته برنج با انحلال قلیایی از طریق واکنش خاکستر با هیدروکسید سدیم طبق رابطه ۱ که به صورت زیر می‌باشد:



سپس رسوبدهی محلول با اسید هیدروکلریک غلیظ صورت گرفت. حلالیت سیلیکای بی‌شکل در $\text{pH} < 10$ خیلی کم است و به سرعت در $\text{pH} > 10$ افزایش می‌یابد. این قابلیت انحلال، استخراج سیلیکای خالص از خاکستر پوسته برنج را به وسیله انحلال تحت شرایط قلیایی و به دنبال آن رسوب دادن در pH پایین امکان‌پذیر می‌سازد. انحلال خاکستر پوسته برنج در محلول NaOH موجب می‌گردد که تمام سیلیکای موجود در خاکستر، صرف نظر از محتوای سیلیکای موجود در خاکستر، به محلول سدیم سیلیکات تبدیل گردد [۱۰] و سپس با رسوبدهی محلول حاصل با HCl غلیظ، سیلیکای خالص به دست آید. با توجه به اینکه سیلیکای موجود در خاکستر به طور کامل در محلول NaOH تحت تقطیر برگشتی به محلول سدیم سیلیکات تبدیل می‌شود، در نتیجه مقدار سیلیکای موجود در خاکستر، که مقدار آن بسته به شرایط سوزاندن، نوع کوره، انواع برنج، محتوای رطوبتی پوسته برنج، اقلیم و منطقه جغرافیایی متغیر است [۱۵]، اثری روی خلوص سیلیکای به دست آمده ندارد. نظر به آنچه در فوق ذکر شد، استخراج قلیایی سیلیکا از خاکستر پوسته برنج، به دلیل عدم وابستگی به مقدار سیلیکای موجود در پوسته که تحت شرایط

نتایج جدول ۱ کاهش معنی‌دار در مقدار اکسید کلسیم را به دلیل استفاده از Leaching در روش دوم نشان می‌دهد. براساس نتایج XRF، تنها ترکیب کاهش یافته به دلیل استفاده از عمل Leaching در روش دوم، مقدار ترکیب اکسید کلسیم بود. با توجه به نتیجه به دست آمده، محلول حاصل از Leaching تهیه خاکستر به روش دوم دارای ترکیب اکسید کلسیم جدا شده از پوسته برنج می‌باشد. پژوهش‌های متعددی نشان داده‌اند که تیمار Leaching باعث کاهش مقدار ترکیبات معدنی موجود در پوسته برنج و نهایتاً کاهش آنها در سیلیکای استخراج شده می‌گردد [۱۲ و ۱۳]. البته در تحقیق حاضر طی Leaching تنها کاهش ترکیب معدنی اکسید کلسیم مشاهده شد. با توجه به آنالیز فلورسانس پرتو ایکس، خاکستر به دست آمده از روش دوم دارای خلوص سیلیکای بالاتری بوده و این خاکستر برای استخراج سیلیکا استفاده گردید. با توجه به نتیجه ذکر شده در شکل ۱، پیک‌های کوچک قابل مشاهده در تصویر نشان‌دهنده بلورینگی خاکستر به دست آمده به صورت فرم‌های کوارتز، کریستوبالیت و تری‌دی‌میت می‌باشد. حضور کوارتز با پیک‌های

سیلیکای واکنش پذیر است که در واکنش‌ها شرکت می‌کند و این حالت در مورد سیلیکای بی‌شکل صادق است؛ درحالی‌که سیلیکا در فاز بلورین، غیرفعال بوده و در واکنش‌ها شرکت نمی‌کند [۷، ۱۵]. با توجه به نتایج آنالیز XRF و XRD، نمونه سیلیکای استخراج شده به روش دوم با استفاده از خاکستر به-دست آمده تحت تیمار Leaching، روشی مناسب برای استخراج بهینه سیلیکا از پوسته برنج می‌باشد.

به‌طور کلی در این تحقیق نشان داده شد که محصول فرعی کشاورزی می‌تواند با کاربرد روشی کم هزینه به محصولی با ارزش افزوده، تبدیل گردد. با توجه به نتایج به‌دست آمده مشخص گردید که سیلیکای بی‌شکل با درصد خلوص ۸۷٪ را می‌توان با انجام Leaching روی پوسته برنج و تیمار حرارتی در 70°C و سپس انحلال قلبایی خاکستر سفید به-دست آمده با محلول دو مولار هیدروکسید سدیم و نهایتاً رسوب‌دهی آن با هیدروکلریدریک اسید استخراج نمود. تیمار Leaching موجب کاهش ناخالصی‌های معدنی مانند CaO از پوسته برنج می‌گردد. شستشوی پودر به‌دست آمده با آب مقطر برای خروج کلر اضافی، عامل کلیدی برای افزایش خلوص سیلیکای استخراج شده می‌باشد. نتایج حاصل از آنالیز XRF و XRD سیلیکای استخراج شده نشان‌دهنده خلوص و درصد بالای سیلیکای استخراج شده و فعال بودن آن است. استخراج در دمای پایین زمانی‌که با تولید سیلیکا از منابع غیرآلی مانند سنگ و معدنی مقایسه می‌گردد که نیازمند فرآیند گداختن در دمای بالا است بسیار مقرون به صرفه و مؤثر بر هزینه به‌نظر می‌رسد [۷]. بنابراین مزیت روش استفاده شده در تحقیق حاضر نسبت به روشهای کلاسیک تولید سیلیکا در این است که مصرف انرژی در این روش کمتر شده، دمای استخراج به شدت کاهش یافته است و ماده اولیه استخراج سیلیکا به وفور در دسترس می‌باشد.

مختلف متفاوت است، روشی مناسب برای استخراج سیلیکای خالص از این منبع می‌باشد. تیمارهای انجام شده روی پوسته برنج نیز موجب کاهش ناخالصی‌های معدنی موجود در آن (CaO) و خلوص بالاتر سیلیکای استخراج شده گردید.

برای تعیین مشخصات SiO_2 موجود در پودر سیلیکای به‌دست آمده از روش‌های دستگاهی طیف‌سنج XRD به‌منظور حصول اطمینان از بی‌شکل بودن پودر به‌دست آمده و XRF برای تجزیه کمی و تعیین مقدار و درصد وزنی SiO_2 موجود در پودر حاصله استفاده شد. با توجه به جدول ۲، مقدار Na_2O و Cl در روش دوم نسبت به روش اول کاهش قابل توجهی را نشان می‌دهد که این امر به دلیل شستشوی کافی محصول به-دست آمده با آب مقطر در این روش می‌باشد. لازم به ذکر است که آنالیز XRF سیلیکای استخراج شده به روش دوم با دستگاه کالیبره شده انجام گردیده است و مقادیر Trace در این نمونه شناسایی شده است و درصد وزنی SiO_2 در این نمونه ۸۷/۹۸۸ می‌باشد.

شکل ۲ آنالیز XRD نمونه‌های سیلیکا به‌دست آمده از دو روش متفاوت را نشان می‌دهد. وجود پیک‌های NaCl در شکل ۲-الف که به دلیل عدم وجود مرحله شستشو با آب مقطر در روش اول می‌باشد منجر به خارج نشدن کلر و ترکیب آن با سدیم شده است و نهایتاً خلوص پایین‌تر سیلیکای به-دست آمده را به دنبال دارد. هرچند محصول نهایی در روش دوم به‌صورت ژل می‌باشد که شستشوی محصول به دست آمده تأثیری روی حذف مقدار NaCl ندارد. الگوی شکل ۲-ب نشان می‌دهد که سیلیکای موجود در خاکستر پوسته برنج در روش دوم کاملاً بی‌شکل می‌باشد. عدم وجود پیک‌های معنی‌دار در این الگو و همچنین وجود ماکزیمم انتشار در $23^{\circ} = 2\theta$ بیانگر عدم وجود بلور و بی‌شکل بودن سیلیکا است. اهمیت بی‌شکل بودن سیلیکای به‌دست آمده در این است که سیلیکای بی‌شکل، فعال است. سیلیکای فعال،

مراجع

14. Lanning, F. C. "Plant Constituents, Silicon in Rice", *J. Agric. Food Chem.* 11, (1963) 437-435
15. Ramli, Z., Listiorini, E., and Hamdan, H. "optimization and reactivity study of silica in the synthesis of zeolites from rice husk", *Journal Technology* 25, (1996), 27-35.
16. Ramli, Z., Listiorini, E., and Hamdan, H. (1996) optimization and reactivity study of silica in the synthesis of zeolites from rice husk, *Journal Technology* 25, 27-35.
1. Liou, T.-H. "Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk", *Mater. Sci. Eng., A* 364, (2004), 313-323.
2. Kalapathy, U., Proctor, A., and Shultz, J. "A simple method for production of pure silica from rice hull ash", *Bioresour. Technol.* 73, (2000), 257-262.
3. Proctor, A., Clark, P., and Parker, C. "Rice hull ash adsorbent performance under commercial soy oil bLeaching conditions", *J. Am. Oil Chem. Soc.* 72, (1995), 459-462.
4. Mohamed, M. M., Zidan, F. I., and Thabet, M. "Synthesis of ZSM-5 zeolite from rice husk ash: Characterization and implications for photocatalytic degradation catalysts", *Microporous Mesoporous Mater.* 108, (2008), 193-203.
5. Rawtani, A. V., Rao, M. S., and Gokhale, K. V. G. K. "Synthesis of ZSM-5 zeolite using silica from rice-husk ash", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 28, (2002), 1411-1414.
6. Prasetyoko, D., Ramli, Z., Endud, S., Hamdan, H., and Sulikowski, B. "Conversion of rice husk ash to zeolite beta", *Waste Manage.* 26, (2006), 1173-1179.
7. Kalapathy, U., Proctor, A., and Shultz, J. "An improved method for production of silica from rice hull ash", *Bioresour. Technol.* 85, (2002), 285-289.
8. Kordatos, K., Gavela, S., Ntziouni, A., Pistiolas, K. N., Kyritsi, A., and Kasselouri-Rigopoulou, V. "Synthesis of highly siliceous ZSM-5 zeolite using silica from rice husk ash", *Microporous Mesoporous Mater.* 115, (2008), 189-196 .
9. Della, V. P., Kühn, I., and Hotza, D. "Rice husk ash as an alternate source for active silica production", *Mater. Lett.* 57, (2002), 818-821.
10. Thuadaij, N., and Nuntiya, A. "Preparation of Nanosilica Powder from Rice Husk Ash by Precipitation Method", *Chiang Mai Journal of Science* 35, (2008), 206-211.
11. Telang, C., Suryanarayanan, R., and Yu, L. "Crystallization of D-Mannitol in Binary Mixtures with NaCl: Phase Diagram and Polymorphism", *Pharm. Res.* 20, (2003), 1939-1945.
12. Yalçın, N., and Sevinç, V. "Studies on silica obtained from rice husk", *Ceram. Int.* 27, (2001), 219-224.
13. Loiha, S., Prayoonpokarach, S., Songsiririthigun, P., and Wittayakun, J. "Synthesis of zeolite beta with pretreated rice husk silica and its transformation to ZSM-12", *Mater. Chem. Phys.* 115, (2009), 637-640.