

Study of operating conditions of silica extraction from rice husk for special use in rubber

Mehdi Shiva, Morteza Golmohammadi*, Mohammad Reza Fekri

Department of Chemical Engineering, Birjand University of Technology, Birjand, Iran

Abstract

Research subject: As a low price biomass, rice husk is able to accumulate a large amount of silica in its texture. The process for extracting this silica is greener than the conventional ones. The present research addresses the effects of the different process parameters on amorphous silica extraction from rice husk through a precipitation method.

Research approach: In the extraction process, first the rice husk was burned in the open air and then turned into white ash in an electric furnace. This ash was converted into sodium silicate solution using NaOH, and finally the silica was precipitated from this solution by sulfuric acid. The effect of solid to solvent ratio, the duration of the alkaline dissolution step as well as the pH and temperature of acid precipitation step have been investigated. Moreover, a special application of the amorphous silica in rubber industry was also investigated.

Main results: The results showed that a low solid to solvent ratio at the alkaline dissolution stage as well as an acidic pH along with a high precipitation temperature are required to obtain the highest production efficiency and to obtain high purity amorphous silica. The purity and chemistry of obtained silica were quite similar to commercial sample in the rubber industry; however, the surface area and pore volume of obtained silica was less than the commercial one. It was also found that prolonging the alkali dissolution step slightly increases the production efficiency. The obtained silica exhibited very close performance to the commercial sample, in the rubber-to-fiber adhesion system (RFS). This indicates the high ability of precipitated silica to be replaced by commercial types, which are mainly produced by more cost-effective and less biocompatible processes.

key words

Biomass

Alkaline extraction

Precipitated silica

Adhesion of rubber to fibers

*To whom correspondence should be addressed:
Golmohammadi@birjandut.ac.ir

پژوهش‌های کاربردی مهندسی شیمی - پلیمر

مطالعه شرایط عملیاتی فرایند استحصال سیلیکا از شلتوک برای استفاده ویژه در لاستیک

مهدی شیوا، مرتضی گل محمدی*، محمدرضا فکری

گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی بیرجند

چکیده

شلتوک برنج، زیست‌توده‌ای ارزان‌قیمت است که توانایی انباشت مقادیر قابل توجه سیلیکای بی‌شکل در بافت خود را دارد. فرایند استحصال این سیلیکا سبتر از فرایندهای معمول تولید سیلیکای بی‌شکل است. در این پژوهش تأثیر عوامل فرایندی استحصال سیلیکا از شلتوک برنج به روش رسوبی، به همراه کاربرد ویژه آن در صنعت لاستیک مورد مطالعه قرار گرفته است. در فرایند استحصال، ابتدا شلتوک برنج در فضای آزاد سوزانده شده و سپس در کوره الکتریکی به خاکستر سفید تبدیل شد که در مراحل بعدی به کمک سود سوزآور به محلول سیلیکات سدیم تبدیل شده و در نهایت سیلیکا از این محلول به کمک اسیدسولفوریک رسوب داده شده است. در این مطالعه تأثیر نسبت جامد به حلال (0/17-0/3 g/g) و مدت زمان مرحله انحلال قلیایی (1-2 h) و تأثیر pH (5-9) و دما در مرحله ترسیب اسیدی (25-90 °C) بررسی شده است. نشان داده شده که نسبت جامد به حلال کم در مرحله انحلال قلیایی و pH اسیدی در کنار دمای ترسیب بالا برای حصول بیشترین بازده تولید و به دست آوردن سیلیکایی بی‌شکل با خلوص بالا لازم است. سیلیکای رسوبی با درصد خلوص و شیمی مشابه با نمونه تجاری مورد استفاده در صنعت لاستیک اما مساحت سطح (106/8-86/6 g/m²) و حجم حفرات کمتر (1/29-0/63 g/cm³) از نمونه تجاری تولید شد. همچنین مشخص شد که طولانی‌تر شدن مرحله انحلال قلیایی موجب افزایش اندک بازده تولید می‌شود. سیلیکای تولیدشده، در سامانه چسبندگی لاستیک به الیاف (RFS) عملکرد بسیار نزدیک به نمونه تجاری را نشان داد که نشان‌دهنده توانایی بالای آن برای جایگزین شدن با انواع تجاری است که عمدتاً با فرایندهای با هزینه بیشتر و زیست‌سازگاری کمتر تولید می‌شوند.

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته‌ای

سال پنجم، شماره ۲، نسخه ۱
تابستان ۱۴۰۰، صفحه ۶۵-۷۷

کلمات کلیدی

زیست‌توده

استحصال قلیایی

سیلیکای رسوبی

چسبندگی لاستیک به الیاف

*مسئول مکاتبات:

Golmohammadi@birjandut.ac.ir

۱ مقدمه

شلتوک برنج محصول جانبی فراوری برنج و دورریز کشاورزی با ارزش است. این ماده علاوه بر منبع تأمین انرژی، امکان استفاده به عنوان جاذب، افزودنی در لاستیک، رنگ، بتن، عایق و غیره را دارد که به دلیل وزن کم، مساحت سطح بالا، تخلخل و محتوای بالای سیلیکای این ماده است [۱]. با عنایت به مقادیر بالای سیلیکای بی شکل، از این ماده می توان به عنوان ماده خام اقتصادی و در دسترس در تولید سیلیکا و ترکیبات سیلیکاتی استفاده کرد. روش های استحصال سیلیکا از ضایعات کشاورزی از جمله شلتوک برنج توسط چندین محقق مرور شده است. حسین و همکاران [۲] و پاتیل و همکاران [۳] روش های استحصال سیلیکا از شلتوک برنج را به دو گروه روش های احتراقی یا سوزاندن و روش های شیمیایی تقسیم کرده اند.

در این تقسیم بندی، روش های شیمیایی به دو گروه آمایش اسیدی و آمایش بازی تقسیم می شود. در آمایش اسیدی ابتدا ناخالصی های عمدتاً فلزی ضایعات کشاورزی خارج شده و سپس تحت آمایش حرارتی قرار می گیرند. اما در آمایش قلیایی، سیلیکای موجود در ضایعات کشاورزی توسط مواد قلیایی عمدتاً سود سوزآور به شکل محلول سیلیکات سدیم درآمده و سپس با اسید مناسب رسوب داده می شود. سلطانی و همکاران [۱] روش های استحصال سیلیکا از شلتوک برنج را به چهار شاخه روش های حرارتی در بازه ۴۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتی گراد، روش های گرمایی (Hydrothermal) دمابالا و دمابایین، روش های بیولوژیکی و روش های شیمیایی (اسیدی، قلیایی و سایر) تقسیم بندی کرده اند. در روش های آمایش حرارتی، ضایعات کشاورزی در محیط مناسب سوزانده می شوند.

روش آمایش رسوبی - (انحلال در قلیا و سپس ترسیب با اسید) در مقایسه با روش های آمایش حرارتی و آمایش اسیدی - حرارتی دارای تعداد متغیرهای فرایندی بیشتری است که منجر به کنترل بیشتر و بهتر خواص ریختاری سیلیکای استحصال می شود. لذا در سال های اخیر روش های استحصال رسوبی مورد توجه بیشتر محققین بوده است. در روش استحصال رسوبی، ابتدا شلتوک برنج سوزانده و کربن زدایی می شود. این مرحله می تواند با یک مرحله اسیدشویی جهت حذف ناخالصی هایی که عمدتاً ترکیبات فلزی است، توأم شود. سپس خاکستر حاصل در محلول قلیایی (NaOH) حل می شود تا محلول سیلیکات سدیم تولید شود. مرحله بعد شامل ترسیب و تشکیل ژل سیلیکا توسط اسید مناسب است. معمولاً از اسید کلریدریک یا اسیدسولفوریک در این مرحله استفاده می شود. همچنین رویکرد تجاری شده ترسیب با دی اکسید کربن نیز ارائه شده است [۴]. ترسیب با اسید کلریدریک برای تولید سیلیکا از شلتوک

برنج توسط چندین محقق مطالعه شده است. تایاجی (Tyagi) و همکاران [۵] از اسید کلریدریک برای ترسیب سیلیکا از محلول سیلیکات سدیم تولید شده از شلتوک برنج استفاده کردند. مطالعات مشابهی توسط فرناندز (Fernandes) و همکاران [۶]، کالاپاسی (Kalapathy) و همکاران [۷] و سلواکومار (Selvakumar) و همکاران [۸] برای استحصال سیلیکای بی شکل از شلتوک برنج انجام شده که در همه آنها از اسید کلریدریک به عنوان عامل ترسیب استفاده شده است. در بعضی از مطالعات فرایند اسیدشویی نیز بر روی شلتوک برنج یا خاکستر آن انجام شده [۸] و در بعضی مطالعات بدون این فرایند خاکستر شلتوک برنج وارد فرایند استحصال به روش رسوبی شده است [۶]. همچنین مطالعات محدودی در خصوص تأثیر شرایط فرایندی بر بازده استحصال و خصوصیات سیلیکای مستحصل در اختیار است. کاستا و پارانوس (Costa and Paranhos) [۹] تأثیر زمان و دمای کربن زدایی و غلظت سود و زمان انحلال بازی بر بازده استحصال و خصوصیات سیلیکای رسوبی از شلتوک برنج را مطالعه کرده اند. تعدادی مطالعه نیز با استفاده از اسیدسولفوریک به عنوان عامل ترسیب یا تشکیل ژل انجام شده اما مطالعه سیستماتیک تأثیر عوامل فرایندی به خصوص در مرحله ترسیب اسیدی اندک است [۱۰، ۱۱]. گش و باتاچرجی (Ghosh and Bhattacharjee) [۱۱] تأثیر دمای کربن زدایی برای تولید خاکستر سفید و مقدار خاکستر مورد استفاده و غلظت سود مورد استفاده در مرحله انحلال بازی را مطالعه کرده اند. مرور مراجع نشان می دهد طیف گسترده ای از متغیرهای فرایندی در مراحل کربن زدایی، انحلال بازی و ترسیب اسیدی در فرایند استحصال سیلیکا از شلتوک برنج به روش رسوبی وجود دارد که همگی تأثیر عمیق بر بازده تولید و خصوصیات سیلیکای مستحصل دارند. بنابراین لازم است مطالعه بیشتری در خصوص تأثیر شرایط فرایندی بر بازده و خصوصیات سیلیکای مستحصل از شلتوک برنج انجام گیرد.

یکی از موارد خاص کاربرد سیلیکای بی شکل در سامانه چسبندگی لاستیک به الیاف و فلزات است. در واقع سیلیکاهای هیدراته قادرند اتصال لاستیک-لاستیک و چسبندگی لاستیک-الیاف را هم در دماهای کم و هم در دماهای زیاد بهبود بخشند. همچنین این بهبود می تواند در کنار افزودن دو ماده تشکیل دهنده رزین یعنی رزورسینول (Resorcinol) و هگزا متیلن تترامین (به صورت مخفف هگزا) به لاستیک باشد. به عبارت دیگر ورود سیلیکای هیدراته به کامپوزیت های لاستیکی چه به تنهایی و چه در ترکیب با تشکیل دهنده های رزین می تواند چسبندگی لاستیک به مواد مختلف نظیر فلزات، الیاف و دیگر پلیمرها را بهبود بخشد [۱۲، ۱۳]. به طوری که امروزه سامانه سه تایی شامل رزورسینول،

فضای آزاد، ۲) کربن‌زدایی در کوره الکتریکی، ۳) تولید محلول سیلیکات سدیم از خاکستر شلتوک برنج از طریق واکنش با محلول سود، ۴) تشکیل ژل سیلیکایی از طریق ترسیب محلول سیلیکات سدیم با اسید، ۵) خشک کردن ژل، ۶) شستشوی پودر و ۷) خشک کردن نهایی. همان‌طور که مشخص است متغیرهای فرایندی متنوعی وجود دارد که هر یک از آن‌ها می‌تواند بر خواص سیلیکا و بازده تولید آن اثر بگذارد. لذا در این پژوهش تلاش بر این بوده تا تأثیر تعدادی از عوامل در فرایند تولید سیلیکای رسوبی از شلتوک برنج مطالعه شود. متغیرهای مورد بررسی در این مطالعه شامل نسبت جامد به حلال، زمان انحلال در مرحله انحلال بازی با NaOH و pH و دمای ترسیب در مرحله تشکیل ژل توسط اسیدسولفوریک از محلول سیلیکات سدیم است.

ماده اولیه مورد استفاده خاکستر سیاه، شلتوک برنج است. این خاکستر سیاه با سوزاندن شلتوک برنج در فضای آزاد به دست می‌آید. بنابراین مرحله اول که شامل کربن‌زدایی از خاکستر سیاه و تولید خاکستر سفید است با شرایط یکسان در کوره الکتریکی دمای 700°C به مدت ۳ ساعت انجام شد. از اینجا به بعد ماده حاصل RHA نامیده می‌شود. دلیل انتخاب این دما این است که دمای بیشتر به‌عنوان مثال 800°C درجه سانتی‌گراد باعث تمایل به تبلور سیلیکا و کاهش بازده تولید می‌شود. همچنین در همه آزمایش‌ها این تحقیق از سود ۱ مولار برای انحلال سیلیکا از RHA در مرحله انحلال بازی استفاده شده است. به نظر می‌رسد طبق مراجع علمی این غلظت مناسبی برای حصول بازده بالای استحصال سیلیکا از شلتوک برنج باشد [۷، ۱۱]. هرچند غلظت‌های بالاتر سود در کنار زمان‌های طولانی‌تر در مرحله انحلال بازی نیز مطالعه شده است [۹].

ابتدا تأثیر نسبت جامد به حلال بر بازده استحصال سیلیکا از RHA بررسی شد. برای این منظور ۵، ۱۵ و ۲۵ گرم RHA به‌طور جداگانه در ۱۵۰ سی‌سی سود یک نرمال در حال جوشش و در شرایط رفلاکس به مدت یک ساعت هم زده شد. محلول حاصل از این مرحله بعد از خنک شدن، توسط کاغذ صافی، صاف شد تا مواد حل‌نشده جدا و محلول شفاف به دست آید؛ این محلول سیلیکات سدیم است. در مرحله بعد محلول سیلیکات سدیم به دست آمده با اسیدسولفوریک ۱ مولار به آرامی در شرایط دمای محیط تا $\text{pH}=7$ تیترا شد تا ژل سفیدرنگی شکل بگیرد. این ژل بعد از خشک شدن در دمای اتاق به پودر سفیدرنگ تبدیل شد. پودر حاصل چندین بار شستشو داده شد (۳ مرتبه) و در هر مرحله به کمک سانتریفیوژ جامد شسته و از آب مقطر جدا شد. در نهایت پودر شسته شده در آون 100°C درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک

هگزا (به‌عنوان دهنده فرمالدئید) و سیلیکا موسوم به سامانه HRH یا RFS به‌طور موفقیت‌آمیز برای اتصال لاستیک به الیاف نخی و سیمی استفاده می‌شود. همان‌طور که توسط اوجی (Ooij) اظهار شده [۱۴] اصل عملکرد این سامانه سه‌تایی به‌عنوان عامل اتصال این است که رزورسینول می‌تواند به راحتی با فرمالدئید، رزینی با وزن مولکولی کنترل شده تشکیل دهد. فرمالدئید توسط آب‌کافت هگزامتیلن-تترامین - که خود به واسطه سیلیکا تأمین می‌شود - حاصل می‌شود. رزین حاصل به سطح تماس لاستیک-الیاف نفوذ کرده و موجب ارتقای اتصال سطح تماس می‌شود. یکی از موارد کاربرد این سامانه چسبندگی در اتصال الیاف نایلونی و پلی‌استری به آمیزه لاستیکی در بخش لایه تاپر است به طوری که کامپوزیت لاستیک-رَسَن (Cord) حاصل دارای شرایط مناسب استحکامی برای تأمین نیازهای عملکردی تاپر شود.

در مقاله قبلی استحصال سیلیکا از شلتوک برنج شمال ایران به روش حرارتی و اسیدی-حرارتی به خوبی مورد مطالعه قرار گرفت [۱۵]. در این پژوهش ضمن مطالعه تأثیر عوامل فرایندی در استحصال سیلیکای بی‌شکل از شلتوک برنج شمال ایران، اثرات استفاده از آن در آمیزه لایه تاپر سواری مورد مطالعه قرار گرفته و با نمونه سیلیکای تجاری مقایسه شده است.

۲ تجزیه

۲-۱ مواد

مواد مورد استفاده در بخش استحصال سیلیکا از شلتوک عبارتند از: شلتوک برنج شمال ایران که از شالیزارهای بابلسر استان مازندران تهیه شد، اسیدسولفوریک، سود پرک و آب مقطر که همگی با کیفیت خوب از بازار خریداری شد. همچنین مواد مورد نیاز در بخش لاستیک نیز عبارت بودند از: کائوچوی طبیعی (Natural rubber)، کائوچوی مصنوعی (Synthetic rubber)، دوده (Carbon black)، روغن (Aromatic oil)، سیلیکای التراسیل (Ultrasil VN3) با چگالی توده 0.782 g/cm^3 ، رزورسینول (Resorcinol)، رزین ۷۲-۳۴ (HMT)، گوگرد (Sulfur)، شتاب‌دهنده (TBBS)، سایر مواد شیمیایی نظیر اکسید روی (ZnO)، اسید استئاریک (Stearic acid)، محافظت‌کننده، رَسَن پلی‌استر پوشش داده شده (Coated polyester cord) که همگی مواد مورد استفاده در خط تولید شرکت کویر تاپر هستند.

۲-۲ روش کار

۲-۲-۱ روش استحصال سیلیکا از شلتوک برنج و مطالعات عوامل فرایندی

استحصال سیلیکای رسوبی از شلتوک برنج شمال ایران طبق روش زیر انجام شد: ۱) سوزاندن شلتوک برنج در

است. به این ترتیب که مرحله انحلال بازی به مدت ۲ ساعت انجام شد. محلول سیلیکات سدیم حاصل در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد یک بار در pH=۷ و یک بار در pH=۵ رسوب داده شد. در همه مراحل فوق، وزن سیلیکای حاصل بعد از گذشت زمان کافی اندازه‌گیری و ثبت شد. بازده استحصال از تقسیم وزن سیلیکای به دست آمده به وزن RHA ارائه شده است.

۲-۲-۲ مشخصه‌یابی سیلیکا

آزمون‌های انجام شده برای مشخصه‌یابی شامل آزمون چگالی، BET، XRF، XRD و FTIR است. برای تعیین چگالی توده وزن مشخصی سیلیکا داخل استوانه مدرج ریخته

شد، تا پودر سفید سیلیکا به دست آید. در بخش دیگر این تحقیق تأثیر دما و pH در مرحله ترسیب با اسیدسولفوریک مطالعه شده است. به این ترتیب که ۱۵ گرم RHA در ۱۵۰ سی‌سی سود ۱ نرمال به مدت ۱ ساعت در شرایط رفلاکس جوشانده شد و محلول صاف شده سیلیکات سدیم در چهار حالت مختلف زیر با اسیدسولفوریک تیترا شد: دمای محیط و pH مختلف ۷، ۹، ۵ و دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد و pH ۷ و ۵. در هر مرحله ژل سیلیکایی به دست آمده بعد از خشک کردن و شستشو با آب مقطر در آون به مدت ۲۴ ساعت و دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. در مطالعه آخر در این بخش تأثیر زمان انحلال بازی مطالعه شده

جدول ۱ تجهیزات و روش‌های مشخصه‌یابی مورد استفاده برای مطالعه استفاده از سیلیکا در لاستیک
Table 1 Equipment and characterization methods applied to study the effect of silica on the

Test	Properties(unit)	Instruments (model) and standard of the methodology	Summary of the test
Rheometry	Minimum Torque (lbf-in) Maximum torque(lbf-in) Delta torque(lbf-in) Scorch time (s) Optimum curing time(s) Curing rate (lbf-in/min)	ODR 2000 E, Alpha technologies	5 g of uncured compound was tested at 185 °C for 5 min and the torque per time was recorded
Tearing force	Tearing force (kN/m)	Mold, curing press, Tensile tester device (10-5 K-S, Hounsfield, UK) ASTM D624- Die C	After curing of a rubber sheet in a curing press at 150 °C for 30 min, three Die C punched sample was tested in a tensile tester device and the average tearing force was reported
Tension	Tensile strength (MPa) Elongation at break (%), Modulus 300 (MPa)	Mold, curing press, Tensile tester device (10-5 K-S, Hounsfield, UK) ASTM D412	After curing of a rubber sheet in a curing press at 150 °C for 30 min, three dumbbell punched sample were tested in a tensile tester device and the averages were reported
Hardness	Hardness (Shore A)	Mold, curing press, Shore-A durometer (Zwick 3100, Germany) ASTM D2240	After curing of a rubber sheet in a curing press at 150 °C for 30 min, the harness was measured
Density	Density (g/cm ³)	Densimeter Brabender Elatest, Germany	Measurement according to the mass and volume of the uncured sample
Resilience	Resilience (%)	Mold, curing press, Wallace UK Dunlop Tripsometer R2 DIN 53512	After curing of a rubber sheet in a curing press at 150 °C for 30 min, the resilience was measured
H test	The required force to detach rubber from the cord (N)	Mold, curing press, tensile tester ASTM D02-4776	After curing of a rubber-cord composite in the form of H in a curing press at 150 °C for 30 min, the force of detachment was measured at a tensile tester device for ten samples of each formula in normal and aging (100 °C, 72 h) conditions and the averages were reported

روال کار در جدول ۱ ارائه شده است.

۳ نتایج و بحث

۳-۱ مطالعه تأثیر عوامل فرایندی بر بازده تولید و خصوصیات سیلیکاهای مستحصل از شلتوک برنج به روش رسوبی شرایط عملیاتی و نتایج بازده تولید و چگالی توده سیلیکاهای به دست آمده از شلتوک برنج در جدول ۲ ارائه شده است.

با توجه به نتایج ارائه شده در جدول ۲ مشخص می شود کاهش نسبت جامد به حلال منجر به افزایش بازده تولید سیلیکا می شود (مقایسه سیلیکای شماره ۱، ۲ و ۳). هر سه سیلیکا در شرایط ترسیب در دمای محیط تا pH خنثی در مرحله تشکیل ژل تولید شده اند. باین حال برای مراحل بعد از نسبت حلال ۰/۱ استفاده شد تا تفاوت های اثرات pH و دمای ترسیب بر بازده تولید مشخص تر شود و در ادامه نشان داده می شود که با تنظیم این دو متغیر و افزایش زمان انحلال بازی می توان به مقادیر بالای بازده ۷۰٪ نیز رسید.

مقایسه نتایج سیلیکاهای تولید شده (شماره ۴ تا ۸) که در دو دمای ترسیب مختلف محیط و ۹۰ درجه سانتی گراد و چندین pH مختلف تولید شده اند نشان می دهد، بازده تولید سیلیکا با افزایش دما و کاهش pH در مرحله ترسیب افزایش و چگالی توده سیلیکای تولید شده کاهش می یابد. همچنین نتایج ارائه شده در جدول ۲ نشان می دهد افزایش زمان انحلال بازی از ۱ به ۲ ساعت باعث افزایش جزئی در بازده تولید

شده و سپس وزن به حجم محاسبه شده است. بازده تولید از نسبت سیلیکای نهایی تولید شده به مقدار RHA مصرفی محاسبه شده است. از دستگاه آنالیز عنصری XRF مدل PW1480 ساخت شرکت PHILIPS طبق استاندارد ASTM-E1621 برای تعیین درصد خلوص سیلیکاهای تولید شده استفاده شد. از دستگاه سنجش BET Brunauer Emmett Teller (Analysis Adsorption) مدل BELSORP Mini II, Thailand برای تعیین مساحت سطح و حجم حفره سیلیکاهای تولید شده استفاده شد. همچنین از دستگاه XRD مدل advance D8 ، شرکت Bruker کشور آلمان و طیف سنجی FTIR مدل Tensor II شرکت Bruker کشور آلمان برای تعیین شیمی و ریختار سیلیکای تولید شده استفاده شده است. طیف FTIR در ناحیه $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ به دست آمده است.

۲-۲-۳ نحوه آزمون در لاستیک

بخش دوم کار تجربی در شرکت کویر تایر و با استفاده از مواد موجود و تجهیزات آزمایشگاهی این شرکت انجام شد. در این بخش نتایج استفاده از سیلیکا در آمیزه لایه رَسَن پلی استر تایر رادیال سواری مورد مطالعه قرار گرفته است. سیلیکای رسوبی یکی از اجزای سامانه چسبندگی لاستیک به الیاف است. اثر استفاده از سیلیکای مستحصل از شلتوک برنج شمال ایران بر این سامانه چسبندگی بررسی و با نمونه تجاری مقایسه شده است. آمیزه های حاوی سیلیکا در دو مرحله بر روی میل دوغلتکی و بر اساس دستور اختلاط یکسان تهیه شدند. آزمون های انجام شده، تجهیزات مورد استفاده و

جدول ۲ شرایط عملیاتی و مشخصات سیلیکاهای مستحصل از خاکستر شلتوک برنج

Table 2 Operating conditions and properties of silica obtained from rice paddy ash.

Code	White rice husk ash (g)	Solid to solvent ratio	Dissolution time(h)	precipitation temperature (°C)	precipitation pH	Amount of silica (g)	Yield	Pour density (g/cm ³)
1	25	0.17	1	25	7	10.72	0.429	0.437
2	15	0.1	1	25	7	8.35	0.557	0.407
3	5	0.03	1	25	7	4.65	0.93	0.396
4	15	0.1	1	25	7	9.87	0.6	0.54
5	15	0.1	1	25	9	7.68	0.512	0.62
6	15	0.1	1	90	7	9.57	0.638	0.24
7	15	0.1	1	25	5	9.72	0.648	0.3
8	15	0.1	1	90	5	10.08	0.672	0.22
9	15	0.1	2	90	7	10.31	0.687	0.298
10	15	0.1	2	90	5	10.4	0.693	0.259

بنابراین افزایش H+ و نیز دما به پیشرفت واکنش‌های فوق کمک می‌کند. هرچند امکان انجام واکنش‌های تولید نمک به‌عنوان مثال سولفات و هیدروکسید آلومینیوم وجود دارد به نظر نمی‌رسد که این نمک‌ها در شرایط دمای بالا رسوب کنند و اگر هم این اتفاق بیفتد در مرحله شستشوی نمک حذف خواهند شد [۱۶-۱۸].

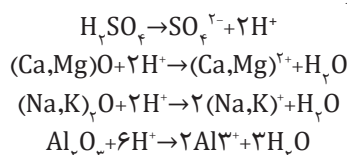
همچنین نتیجه مهم دیگر این است که تحت این شرایط تولید، دیگر نیاز به مرحله اسیدشویی RHA قبل از مرحله ترسیب یا آمایش حرارتی نیست، آن‌طور که در تعدادی مراجع علمی انجام شده است [۸]. بنابراین با حذف مرحله اسیدشویی تعداد عملیات لازم برای استحصال سیلیکا کاهش می‌یابد. سلواکومار و همکاران [۸]، نشان داده‌اند که اسیدشویی خاکستر شلتوک برنج قبل از استفاده در فرایند ترسیب با اسید کلریدریک باعث افزایش بازده تولید سیلیکا در مقایسه با حالت اسیدشویی نشده می‌شود. همچنین آن‌ها گزارش دادند که نوع اسید مورد استفاده در فرایند اسیدشویی بر بازده تولید تأثیر دارد. حداکثر بازده تولید سیلیکا حدود ۸۰ درصد و با استفاده از اسید کلریدریک هم در مرحله اسیدشویی و هم در مرحله ترسیب بود. آن‌ها از اسید دیگری برای مرحله ترسیب استفاده نکرده بودند. در تحقیق حاضر بازده ۷۰ درصد با استفاده از اسیدسولفوریک و حذف کامل مرحله اسیدشویی آن‌هم در شرایط غیربهینه نسبت جامد به حلال ۰٫۱ حاصل شده است. کاستا و پارانوس [۹] نیز از یک مرحله اسیدشویی RHA استفاده نموده‌اند و مرحله ترسیب و تشکیل ژل در pH=۹ انجام شده است تا سیلیکای خالص به‌دست آید.

حذف مرحله اسیدشویی اولیه تأثیر قابل توجهی بر کاهش هزینه‌های عملیاتی و زمان فرایند تولید سیلیکا دارد. باین‌حال همان‌طور که در مراجع علمی ذکر شده مرحله اسیدشویی اولیه شلتوک برنج می‌تواند از لحاظ ریختاری مفید باشد زیرا ممکن است در مرحله کلسیناسیون اولیه یا کربن‌زدایی حضور فلزات نظیر پتاسیم باعث رشد بلور و افت مساحت سطح سیلیکای تولید شده شود [۶]. باین‌حال آن‌طور که در ادامه آمده سیلیکاهای تولیدشده در پژوهش حاضر با هدف استفاده در لاستیک و به‌طور خاص در سامانه چسبندگی لاستیک-الیاف دارای مساحت سطح مناسبی هستند که با تنظیم pH و دمای ترسیب حاصل شده است. نتایج آزمون BET برای برخی نمونه‌ها در جدول ۴ ارائه شده است. این نتایج نشان می‌دهد شرایط ترسیب بر ریختار سیلیکای تولیدشده تأثیرگذار است. سیلیکای مستحصل در pH بالا مساحت سطح حدود 73 g/m^2 دارد درحالی‌که سیلیکای مستحصل در pH های کمتر دارای مساحت سطح بالاتری هستند (g/m^2) ۸۷ و ۱۰۷). به نظر می‌رسد ترسیب در pH کمتر باعث

سیلیکا شده است (سیلیکای ۹ و سیلیکای ۱۰). در مورد سیلیکای ۹ در مقایسه با سیلیکای ۶ که برای هر دو ترسیب در دمای ۹۰ و pH=۷ انجام شده است با افزایش زمان انحلال از ۱ به ۲ ساعت بازده تولید سیلیکا از ۰/۶۴ به ۰/۶۹ افزایش یافته است. همچنین برای سیلیکای ۱۰ در مقایسه با سیلیکای ۸ (هر دو ترسیب در دمای ۹۰ و pH=۵ انجام شده است) بازده تولید از ۰/۶۷ به ۰/۶۹ افزایش یافته است. مقادیر بازده تولید به‌دست‌آمده در این تحقیق در بازه مقادیر گزارش‌شده در مطالعه گش و باتاچرجی است که تأثیر مقدار خاکستر مورد استفاده و غلظت باز بر بازده استحصال سیلیکا از خاکستر شلتوک برنج را به روش رسوبی مطالعه کرده‌اند [۱۱]. همچنین مقادیر بازده استحصال به‌دست‌آمده در این تحقیق کمتر از مقادیر گزارش‌شده در کار کاستا و پارانوس است که از نسبت جامد به حلال بازی ۰/۱ و مقادیر مختلف غلظت باز و زمان‌های مختلف انحلال بازی استفاده کرده‌اند [۹]. چگالی بالاتر نمونه‌هایی که در pH بالا و دمای محیط رسوب داده شده‌اند (سیلیکاهای ۱ تا ۴ دمای ترسیب محیط و pH=۷ و سیلیکای ۵ دمای ترسیب محیط و pH=۹) می‌تواند به دلیل حضور ناخالصی‌های فلزی و باقیمانده نمک‌های سولفات سدیم تولید شده که پس از ۳ بار شستشو هنوز باقی‌مانده‌اند باشد. برای بررسی این فرضیه، آزمون XRF بر روی تعدادی از نمونه‌ها انجام و نتایج آن در جدول ۳ آورده شد.

همان‌طور که مشخص است، نتایج XRF سیلیکای شماره ۴ که در دمای محیط و pH=۷ رسوب داده شده مؤید این موضوع است که حاوی تنها ۸۸/۸٪ سیلیکا و مقادیر نسبتاً زیاد Na_2O ، همچنین باقی‌مانده P_2O_5 ، SO_3 ، K_2O و CaO است. درحالی‌که با افزایش دمای ترسیب و کاهش pH، ضمن افزایش بازده استحصال سیلیکا، چگالی توده آن‌ها کاهش و درصد خلوص به‌خوبی افزایش می‌یابد. سیلیکاهای رسوب‌یافته در دمای ۹۰ و pH=۵ (شماره ۸ و ۱۰) دارای بازده استحصال بالا، چگالی کم و خلوص بالا هستند. درصد خلوص سیلیکای شماره ۱۰ طبق نتایج XRF (جدول ۳) بالا و برابر ۹۷/۲۸۶ و بدون ناخالصی‌های فلزی (تنها N_2O) است. این نتیجه مهمی است که نشان می‌دهد با تنظیم شرایط فرایند استحصال سیلیکا در pH اسیدی و دمای ترسیب بالا، سیلیکای بسیار خالص به‌دست می‌آید.

واکنش‌های انحلال و حذف فلزات توسط اسیدسولفوریک به شرح زیر است [۱۶، ۱۷]:



جدول ۳ نتایج XRF سیلیکاهای رسوبی به‌دست‌آمده از شلتوک برنج و سیلیکای تجاری التراسیل.
Table 3 XRF results of precipitated silica obtained from rice husk along with commercial Ultrasil VN3 silica.

	RHA	Silica No. 4 (Precipitation Temp.=25 °C at pH=7)	Silica No. 6 (Precipitation Temp.=90 °C at pH=7)	Silica No. 10 (Precipitation Temp.=90 °C at pH=5)	Commercial silica (Ultrasil)
SiO ₂	93.897	88.819	93.471	97.286	98.003
Na ₂ O	0.474	8.458	4.127	2.714	1.009
MgO	0.722	>>	-	-	-
Al ₂ O ₃	0.231	-	-	-	-
P ₂ O ₅	1.295	0.305	-	-	-
SO ₃	0.293	1.31	2.4	<<	0.864
K ₂ O	1.956	1.021	<<	-	-
CaO	0.939	0.088	-	-	0.124
TiO ₂	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	0.111	-	-	-	<<
V ₂ O ₅	-	-	-	-	-
MnO	0.082	-	-	-	<<
Cr	-	-	-	-	-
Ba	-	-	-	-	-
Zn	-	-	-	-	-
Sr	-	-	-	-	-
V	-	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-
F	-	-	-	-	-
Zr	-	-	-	-	-
Cl	-	-	-	-	<<
Nb	-	-	-	-	-
Ce	-	-	-	-	-
Ba	-	-	-	-	-
W	-	-	-	-	-

مساحت سطح سیلیکاهای تولیدشده توسط آنها از شلتوک برنج به روش آمایش حرارتی و اسیدی-حرارتی بسیار پایین بود. همچنین سیلیکای بی شکل با مساحت سطح 409 g/m^2 توسط قربانی و همکاران [۱۰] گزارش شده که از خاکستر شلتوک برنج به روش رسوبی و خشک کردن با خشک کن انجمادی به دست آمده است.

نتایج FTIR سیلیکاهای مستحصل از شلتوک برنج ایران به همراه نمونه سیلیکای تجاری با نام التراسیل در شکل ۱ ارائه شده است. سه قله جذب قابل توجه در محدوده $1070-1057 \text{ cm}^{-1}$ و $799-793 \text{ cm}^{-1}$ و $456-453 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی O-Si-O است که برای همه سیلیکاها مشاهده می شود [۲۰، ۲۱]. این سه اندیس اصلی مواد سیلیکایی است که بیانگر سنتز

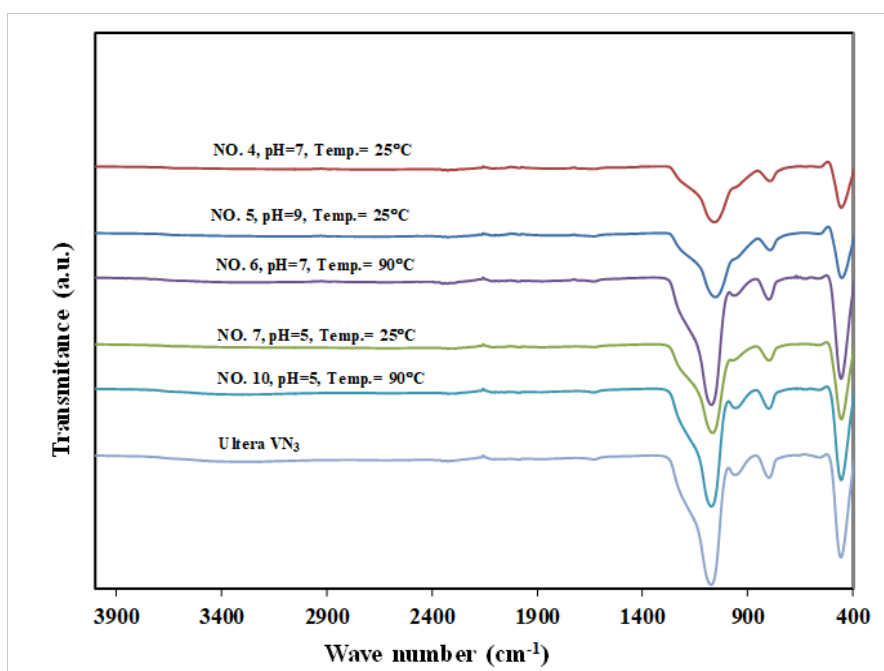
افزایش تخلخل سیلیکای رسوبی می شود که نتیجه آن افزایش مساحت سطح آن است [۱۹]. شایان گفتن است که نتایج BET نمونه سیلیکای تجاری مورد استفاده در صنعت لاستیک با نام تجاری التراسیل در همین جدول آمده است. مشاهده می شود سیلیکاهای تولید شده مساحت سطح و حجم حفره کمتر از نمونه تجاری دارند، لذا مطالعه بیشتری برای تولید سیلیکای رسوبی از شلتوک برنج مناسب برای اهداف کاربرد لاستیک به خصوص در مرحله ترسیب سیلیکا از محلول سیلیکات سدیم مورد نیاز است.

سیلیکای مستحصل از شلتوک برنج به روش رسوبی با مساحت سطح بالای حدود 290 g/m^2 توسط فرناندز و همکاران [۶] نیز گزارش شده که از اسیدکلریدریک برای مرحله تشکیل ژل استفاده کرده اند. هرچند،

جدول ۴ نتایج آزمون BET برای تعدادی از سیلیکاهای تولیدشده.

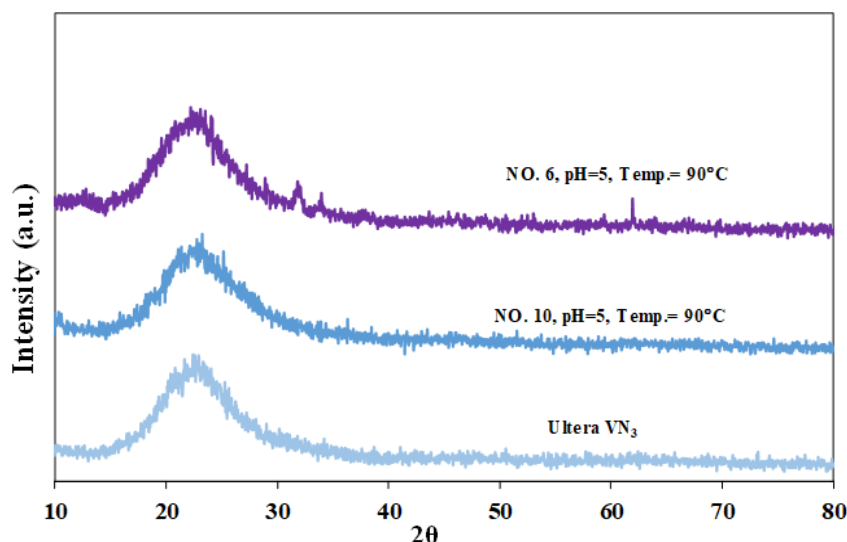
Table 4 BET test results for a number of obtained silica samples.

Silica code	Surface area BET (m^2/g)	Pore Volume (cm^3/g)	Pore diameter (nm)
5	72.95	0.3327	18.243
6	106.8	1.297	48.578
10	86.59	0.6266	28.946
Commercial (Ultrasil)	138.56	1.3146	37.95



جدول ۵ فرمول مورد استفاده در بخش مطالعه تابر

Table 5 The formula used in the rubber study section.



شکل ۲ نتایج XRD سیلیکای مستحصل از شلتوک برنج و مقایسه آن با نمونه تجاری التراسیل.
Fig. 2 XRD results of extracted silica from rice husk and its comparison with the commercial sample of Ultrasil.

با نمونه تجاری مقایسه شده‌اند. همان‌طور که مشخص است همه سیلیکاها ساختاری بی‌شکل و طیف XRD مشابه هم دارند.

۳-۳ کاربرد لاستیکی، تأثیر سیلیکای رسوبی بر چسبندگی لاستیک-الیاف

سیلیکای رسوبی یکی از اجزای سامانه چسبندگی لاستیک به الیاف است. فرمول مورد استفاده در این پژوهش در جدول ۵ ارائه شده است. مقدار سیلیکای مورد استفاده در فرمول اصلی (شماره ۱) ۲/۶۵ قسمت وزنی است و از سیلیکای رسوبی با نام تجاری التراسیل استفاده شده است. در فرمول شماره ۲، سیلیکای رسوبی

موفق این مواد است [۱۰]. باین حال قله جذب cm^{-1} ۹۵۸ که مربوط ارتعاشات کششی Si-OH به گروه‌های سیلانولی است [۲۲] که فقط برای نمونه تجاری و سیلیکاهایی دیده می‌شود که در دمای بالا و pH پایین ترسیب یافته‌اند. نکته قابل توجه این است که طیف به‌دست‌آمده از سیلیکای شماره ۱۰ کاملاً منطبق بر نمونه تجاری است. عدم ظهور قله جذب در محدوده cm^{-1} ۱۶۰۰ و cm^{-1} ۳۴۰۰ که مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی H-O-H است، نشان‌دهنده عدم حضور مولکول‌های آب در این سیلیکاها است [۲۲، ۲۳]. در نهایت نتایج XRD تعدادی از نمونه‌های سیلیکای مستحصل از شلتوک برنج در شکل ۲ نشان داده شده و

جدول ۵ فرمول مورد استفاده در بخش مطالعه تأثیر

Table 5 The formula used in the rubber study section.

	A-1	A-2	A-3
Natural Rubber	50	50	50
Synthetic Rubber	50	50	50
Carbon black	52	52	52
Silica from rice husk	0	0	2.65
Commercial silica	2.65	0	0
Aromatic oil	12.5	12.5	12.5
Resorcinol	1	1	1
Other chemicals	6.8	6.8	6.8
accelerator	1	1	1
Sulfur	3	3	3
Hexa resin	1.8	1.8	1.8
Total	180.75	178.1	180.75

۰/۲۸۷). با این حال مساحت سطح این سیلیکا و حجم حفره آن کمتر از نمونه تجاری است.

۳-۳-۱ تأثیر سیلیکا بر ویژگی‌های پخت و خواص فیزیکی مکانیکی آمیزه لایه

۳-۳-۲ تأثیر سیلیکا بر چسبندگی لاستیک-رَسَن آمیزه لایه

نتایج آمیزه‌ها در جدول ۶ آمده است. در خصوص خواص رئومتر و خواص فیزیکی مکانیکی نظیر استحکام کششی، نیروی پارگی، سختی و جهندگی تفاوت زیادی در بین سه آمیزه مشاهده نمی‌شود. اما اثرات واضح در نتایج چسبندگی لاستیک به رَسَن در حضور سیلیکا و

به‌طور کامل حذف شده تا تأثیر عدم حضور سیلیکا بر خواص مختلف آمیزه لاستیکی تعیین شود. در فرمول شماره ۳ از سیلیکای رسوبی مستحصل از شلتوک برنج شمال ایران استفاده شده که سیلیکای بخش قبل (شماره ۸ و ۱۰) است که در مرحله ترسیب در شرایط اسیدی (pH=۵) و دمای ترسیب ۹۰ °C به‌دست آمده است. بر اساس نتایج XRF، درصد خلوص این سیلیکا ۹۷/۳٪ و بسیار نزدیک به نمونه تجاری با درجه خلوص ۹۸٪ است. همچنین قله FTIR این دو نمونه نیز کاملاً بر هم منطبق است. چگالی نمونه‌های مستحصل از شلتوک برنج نیز حدود ۰/۲۲ تا ۰/۲۵۹ g/cm^۳ و نزدیک به چگالی توده نمونه تجاری است

جدول ۶ خواص آمیزه‌های لاستیکی
Table 6 Properties of rubber compounds.

	A-1	A-2	A-3
Minimum torque, ML (lbf-in)	5.2	5.2	5.7
Maximum torque, MH (lbf-in)	30.22	30.5	29.8
Delta torque, MH-ML(lbf-in))	25.2	25.3	24.11
Scorch time, TS2(s)	62	62	67
Optimum curing time, T90(s)	141	137	145
Curing rate, CR(lb-in/min)	22.4	24.7	21.4
Dispersion	5	5.66	3.66
Tearing-Force(kN/m)	41.38	34.9	36.8
Tensile force (MPa)	14.83	13.14	13.06
Elongation at break (EAB)	401.29	385.16	398.3
Modulus 100, M100 (MPa)	3.26	2.86	2.76
Modulus 300, M300 (MPa)	10.96	9.66	9.3
Hardness (Shore A)	57	55	56
Density(g/cm ³)	1.135	1.131	1.129
Resilience (%)	37.2	40	40
Rubber to cord adhesion force at normal conditions H Force (Normal)	137.9	101.5	126.5
Rubber to cord adhesion force at aging conditions H Force (Aged)	116.5	80.8	108.6

بازده تولید، درصد خلوص، شیمی سطح و مساحت سطح سیلیکای مستحصل دارد. سیلیکای حاصل، پتانسیل کاربردهای مختلف از جمله به‌عنوان پرکننده در لاستیک را دارد. در پژوهش حاضر نشان داده شد سیلیکای رسوبی به‌دست‌آمده از شلتوک برنج به‌عنوان جزئی از سامانه چسبندگی لاستیک-رَسَن می‌تواند عملکرد مؤثری داشته باشد. در پایان ذکر این نکته مهم، ضروری است که سیلیکای تولید شده در این پژوهش فقط برای اهداف کاربردی خاص (چسبندگی لاستیک به الیاف) بررسی شد و این به معنی آن نیست که سیلیکای تولیدشده در این پژوهش توانایی استفاده به‌عنوان پرکننده تقویت‌کننده در لاستیک را داشته باشد زیرا در این پژوهش تلاشی در جهت مشخصه‌یابی و بهینه‌سازی ساختار (Structure) سیلیکا (در کنار بهینه‌سازی مساحت سطح آن) انجام نشده که ویژگی مهم در تعیین درجه پراکنش این پرکننده در بستر لاستیک بوده و درجه تقویت‌کنندگی لاستیک را به‌شدت تحت تأثیر قرار می‌دهد. قطر حفره‌ها در ساختار سیلیکا باید به‌گونه‌ای باشد که توسط زنجیرهای لاستیک در مرحله اختلاط در مخلوط‌کن لاستیک در دسترس قرار بگیرد تا با نفوذ زنجیرهای لاستیک به داخل حفره‌ها امکان شکستن ساختار سیلیکا و تولید ذرات ریز با مساحت سطح بیشتر در لاستیک فراهم آورده شده و از پتانسیل تقویت‌کنندگی سیلیکا استفاده شود. لذا مطالعه و پژوهش بیشتری برای بهینه‌سازی ساختار در کنار مساحت سطح سیلیکا در مراحل مختلف تولید سیلیکای رسوبی از شلتوک برنج به‌خصوص در مرحله ترسیب وجود دارد جایی که غلظت مواد شرکت‌کننده در واکنش (سیلیکات سدیم و اسید)، نحوه افزودن آن‌ها، دما، pH، حضور یا عدم حضور الکترولیت و نوع راکتور، شدت هم‌زدن و زمان واکنش همگی تأثیر عمیق بر خواص ریختاری سیلیکای حاصل دارند.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از دانشگاه صنعتی بیرجند و مدیریت عامل شرکت کویر تاینر که زمینه فعالیت‌های تحقیقاتی با هدف بومی‌سازی محصولات مورد استفاده در صنعت لاستیک را فراهم ساخته‌اند نهایت تشکر و قدردانی را دارند.

غیاب آن‌هم در شرایط معمولی و هم در شرایط زمانمندی مشاهده می‌شود. نتایج H-test نمونه به‌وضوح نشان می‌دهد که حذف سیلیکا از فرمول، باعث افت شدید نیروی چسبندگی لاستیک-رَسَن می‌شود. همچنین سیلیکای مستحصل از شلتوک برنج عملکرد بهبوددهنده تقریباً مشابه و اندکی ضعیف‌تر از نمونه تجاری دارد. با توجه به اینکه شیمی و درصد خلوص سیلیکای مستحصل از شلتوک برنج و نمونه تجاری کاملاً به هم نزدیک است تفاوت جزئی در خواص فیزیکی-مکانیکی و به‌خصوص در رفتار چسبندگی لاستیک-الیاف احتمالاً مربوط به تفاوت‌هایی در ریختار این سیلیکاها باشد. سیلیکای تجاری دارای مساحت سطح بیشتری است لذا سطح برهم‌کنش بیشتری فراهم می‌آورد که اثرات آن در همه خواص لاستیک حتی در مقادیر نسبتاً کم استفاده از آن نشان داده می‌شود.

کریسی و همکاران [۱۳] بهبود چسبندگی لاستیک به الیاف در حضور سیلیکا در سامانه RFS را به ارتقای پیوند هیدروژنی در سطح تماس لاستیک و سطح جامدات از طریق افزایش انرژی سطحی آمیزه لاستیکی و کنترل واکنش بین رزورسینول و فرمالدئید نسبت داده است. سازوکار عمل به این صورت است که واکنش پلیمری شدن بین رزورسینول و هگزا که در حین فرایند اختلاط در لاستیک به‌خوبی پخش شده‌اند در مرحله پخت اتفاق می‌افتد به‌گونه‌ای که قطعات پلیمری با وزن مولکولی پایین قادر به نفوذ در ناحیه سطح تماس بین لاستیک و ماده جامد هستند. سیلیکا با کاهش گسترش واکنش رزورسینول و فرمالدئید قطعات با وزن مولکولی کمی فراهم می‌آورد که قادر به نفوذ در ماتریس لاستیک هستند تا حداکثر اتصالات از نوع پیوند هیدروژنی حاصل شود.

۴ نتیجه‌گیری

از آنجاکه روش‌های متداول تولید سیلیکای رسوبی بی‌شکل پرهزینه بوده و چندان دوست‌دار محیط‌زیست نیستند، تلاش برای توسعه روش‌های نوین تولید این ماده پرکاربرد ضروری است. استحصال سیلیکا از شلتوک برنج یکی از این روش‌هاست. در این پژوهش نشان داده شد امکان استحصال سیلیکای بی‌شکل با خلوص بالا و ریختار نزدیک به نمونه تجاری مورد استفاده در لاستیک از شلتوک برنج شمال ایران به روش رسوبی وجود دارد؛ به‌طوری‌که بعد از سوزاندن شلتوک برنج و کربن‌زدایی از آن در دمای مناسب، می‌توان سیلیکای موجود در خاکستر سفید را در حضور سود و شرایط عملیاتی مناسب به محلول سیلیکات سدیم تبدیل و سپس تحت شرایط کنترل‌شده به کمک اسیدسولفوریک ترسیب کرد. نشان داده شده شرایط عملیاتی در هر دو مرحله انحلال بازی و ترسیب اسیدی تأثیر زیادی بر

مراجع

- [1] Soltani N., Bahrami A., Pech-Canul M., and González L., Review on the Physicochemical Treatments of Rice Husk for Production of Advanced Materials, *Chemical Engineering Journal*, 2015 ,935-899 ,264.
- [2] Hossain S.S., Mathur L., and Roy P., Rice Husk/ Rice Husk Ash as An Alternative Source of Silica in Ceramics: A Review, *Journal of Asian Ceramic Society*, 2018 ,313-299 ,(4)6.
- [3] Patel K.G., Shettigar R.R., and Misra N.M., Recent Advance in Silica Production Technologies from Agricultural Waste Stream, *Journal of Advanced Agricultural Technology*, 2017 ,279-274 ,(3)4.
- [4] Subbukrishna D., Suresh K., Paul P., Dasappa S., and Rajan N., Precipitated Silica from Rice Husk Ash by IPSIT Process, 15th European Biomass Conference & Exhibition, 11-7 May 2007, Berlin, Germany .
- [5] Tyagi V., Pandit S., Sharma A., and Gupta R.K., Extraction and Characterization of Silica from Rice Husk for Use in Food Industries, *Extraction*, 2017 ,53-50 ,(4)2.
- [6] Fernandes I.J., Calheiro D., Sánchez F.A.L., Camacho A.L.D., de Campos Rocha T.L.A., Moraes C.A.M., and de Sousa V.C., Characterization of Silica Produced from Rice Husk Ash: Comparison of Purification and Processing Methods, *Materials Research*, 2017 ,518-512 ,20.
- [7] Kalapathy U., Proctor A., and Shultz J., A Simple Method for Production of Pure Silica from Rice Hull Ash, *Bioresource Technology*, -257 ,(3)73 2000 ,262.
- [8] Selvakumar K., Umesh A., Ezhilkumar P., Gayatri S., Vinith P., and Vignesh V., Extraction of Silica from Burnt Paddy Husk, *International Journal of ChemTech Research*, 4459-4455 ,(9)6 2014.
- [9] Costa J.A.S. and Paranhos C.M., Systematic Evaluation of Amorphous Silica Production from Rice Husk Ashes, *Journal of Cleaner Production*, 2018 ,697-688 ,192.
- [10] Ghorbani F., Sanati A.M., and Maleki M., Production of Silica Nanoparticles from Rice Husk as Agricultural Waste by Environmental Friendly Technique, *Environmental Studies of Persian Gulf*, 2015 ,65-56 ,(1)2.
- [11] Ghosh R. and Bhattacharjee S., A Review Study on Precipitated Silica and Activated Carbon from Rice Husk, *Journal of Chemical Engineering and Process Technology*, 2013 ,7-1 ,(4)4.
- [12] Wagner M., Reinforcing Silicas and Silicates, *Rubber Chemistry and Technology*, -703 ,(3)49 1976 ,774.
- [13] Creasey J.R., Russell D., and Wagner M.P., Role of Silicas and Silicates in Rubber Adhesion, *Rubber Chemistry and Technology*, -1300 ,(5) 41 1968 ,1311.
- [14] Ooij, W.V., Fundamental Aspects of Rubber Adhesion to Brass-Plated Steel Tire Cords, *Rubber Chemistry and Technology*, 1979 ,675-605 ,(3)52.
- [15] Shiva M., Golmohammadi M., and Ziatabar S.A., Preparation of Silica Powder from Rice Husk by Thermal Treatment and Comparison of its Performance with Commercial Silica in Blend of Passenger Radial Tire Belt, *Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering*, ,(3)4 2020 ,80-69.
- [16] Seidel A. and Zimmels Y., Mechanism and Kinetics of Aluminum and Iron Leaching from Coal Fly Ash by Sulfuric Acid, *Chemical Engineering Science*, 1998 ,3852-3835 ,(22)53.
- [17] Barry T.S., Uysal T., Birinci M., and Erdemoğlu M., Thermal and Mechanical Activation in Acid Leaching Processes of Non-Bauxite Ores Available for Alumina Production—A Review, *Mining, Metallurgy & Exploration*, 2019 ,569-557 ,(3)36.
- [18] Hosseini S.A., Niaei A., and Salari D., Production of γ -Al₂O₃ from Kaolin, *Open Journal of Physical Chemistry*, 2011 ,27-23 ,(2)1.
- [19] Thornhill F.S., *Method of Preparing Silica Pigments*, CA602604A, 1960.
- [20] Sankar S., Sharma S.K., Kaur N., Lee B., Kim D.Y., Lee S., and Jung H., Biogenerated Silica Nanoparticles Synthesized from Sticky, Red, and Brown Rice Husk Ashes by A Chemical Method, *Ceramics International*, 2016 ,4885-4875 ,(4)42.
- [21] Bakar R.A., Yahya R., and Gan S.N., Production of High Purity Amorphous Silica from Rice Husk, *Procedia Chemistry*, 2016 ,195-189 ,19.
- [22] Ma X.Y., Wang L.L., Cui S.P., and Wang Y.L., A Recyclable Method for Preparation of Hydrochars and Silica from Rice Husk, *Materials Science Forum*, 2014 ,170-164 ,787.
- [23] Cui J., Sun H., Luo Z., Sun J., and Wen Z., Preparation of Low Surface Area SiO₂ Microsphere from Wheat Husk Ash with A Facile Precipitation Process, *Materials Letters*, 2015 ,45-42 ,156.