

La cascarilla de arroz como fuente de SiO₂

Husk of rice as source of SiO₂

Claudia Andrea Arcos^a, Diego Macíaz Pinto^b, Jorge Enrique Rodríguez Páez^{a}*

^aGrupo CYTEMAC. Departamento de Física. FACNED, Universidad del Cauca, Calle 5 N.º 4-70, Popayán, Cauca, Colombia.

^bGrupo Estudios de la Diversidad Vegetal. Departamento de Biología. FACNED, Universidad del Cauca, Calle 5 N.º 4-70, Popayán, Cauca, Colombia.

(Recibido el 21 de octubre de 2005. Aceptado el 8 de noviembre de 2006)

Resumen

La cascarilla de arroz calcinada presenta un alto contenido de sílice. Este trabajo estudió la naturaleza de la fracción orgánica donde se nuclean los complejos de sílice y las condiciones óptimas para la síntesis de SiO₂. La cascarilla de arroz y la sílice se analizaron utilizando microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos de X (DRX), infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y análisis térmico diferencial (ATD). La cascarilla fue tratada con HCl para eliminar impurezas como Fe, Na, K, entre otros. Los resultados obtenidos muestran que en la parte externa de la cascarilla, constituida de celulosa, se nuclea la sílice, y el SiO₂ obtenido de la misma es amorfo, con un alto valor de superficie específica (~277 m²/g), morfología no definida y tamaño nanométrico (< 200 nm).

----- *Palabras clave:* cascarilla de arroz, sílice, síntesis, caracterización.

Abstract

The husk of rice contains high levels of silica when calcined. This work was carried out to study the nature of the organic components where the silicon complexes are nucleated and the best conditions for the synthesis of SiO₂. The husk of rice and silica were analyzed by SEM, DRX, FTIR, TGA. The husk was treated with HCl to eliminate impurities as Fe, Na, K, etc. The results show that silica nucleates in the external part of the husk, composite of cellulose. SiO₂ is amorphous, with a high specific surface (~2772 m²/g), arbitrary morphology and nanometric size (< 200 nm).

----- *Key words:* Husk of rice, silica, synthesis, characterization.

* Autor de correspondencia: teléfono: 57 +8 +20 98 00, correo electrónico: jnpaez@unicauca.edu.co (J. Rodríguez).

Introducción

La sílice forma parte de numerosos vegetales, principalmente para cumplir funciones estructurales o para aumentar la resistencia de las mismas [1]. Además, se conoce que en la mayoría de las plantas la sílice se toma del medio como un componente inerte y luego se concentra en ciertas zonas específicas, incluso puede participar en el metabolismo y conformación de compuestos orgánicos. La sílice se encuentra distribuida a través de la estructura de las plantas, especialmente en los tallos, para reforzarlas y endurecerlas; ejemplos de ello son los tallos de pastos y granos, el bambú, la cáscara de las nueces, las espinas duras de algunas plantas como la ortiga y ciertas especies de madera [2].

La presencia de sílice dentro de la estructura de la cascarilla de arroz se conoce desde 1938 [3]. No obstante, desde 1934 científicos japoneses ya habían observado que el silicio es benéfico para el crecimiento normal del arroz [4, 5]. El contenido de sílice presente en diferentes partes de la planta (raíz, tallo, hojas, cáscara o vaina) varía entre 2,63 y 13,3%, presentándose en mayor cantidad con respecto a la parte orgánica en la cáscara del grano de arroz [6]. 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 [7]. Estas sales inorgánicas son impurezas que pueden ser eliminadas utilizando reflujos en medio ácido [8]. Además, la cascarilla de arroz contiene alrededor de un 85% de material orgánico [6] conformado por celulosa, lignina, D-xylose y pequeñas cantidades de D-galactose. Con base en estudios de la sílice obtenida de diferentes plantas [9] y diatomeas, Lanning [7] 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.

Dado el fino tamaño de partícula y la alta reactividad de la sílice, la ceniza obtenida de la calcinación de la cascarilla se usa en la industria del

cemento [10] y como fuente para la preparación de compuestos de silicio como carburo de silicio [11, 12], nitruro de silicio [13], sialones y zeolitas [14]; también se ha empleado en la producción de sílice activada, silicato de sodio, silicato de potasio y silicio grado solar [15].

Como la ceniza de sílice es un bioproducto de un compuesto natural, 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 cuando se utiliza como relleno en los materiales compuestos [16]. En este estudio se analizó la microestructura de la cascarilla de arroz y se determinó la naturaleza de los complejos de silicio que existen en la matriz orgánica, complejos que se constituyen en los precursores de la sílice que se obtiene de la cascarilla. Además, se estudió el efecto del tratamiento químico al que se sometió este desecho agroindustrial, durante el proceso de obtención del SiO_2 , sobre las propiedades finales del SiO_2 obtenido.

Procedimiento experimental

Obtención de muestras de cascarilla de arroz y ceniza de sílice

Las muestras de cascarilla de arroz obtenidas fueron recolectadas en una industria arrocería de Jamundí (Calí, Colombia). Esta muestra fue lavada e inspeccionada para eliminar residuos sólidos gruesos presentes en la cascarilla; posteriormente se secó a temperatura ambiente. Después de limpiar la cascarilla de arroz, se tomó una muestra para realizar la inclusión en resina y posteriormente efectuar cortes transversales de la misma para observarlos en el microscopio óptico. Los cortes de la muestra se realizaron con *ultramicrotomo ELK Vultratome* y luego se observaron en el microscopio óptico de polarización (*Nikon microphot*). También se tomó una muestra que se observó con microscopía electrónica de barrido (MEB) y se realizó el análisis elemental de la misma utilizando la sonda EDX. Las ob-

servaciones y análisis se realizaron en un microscopio de barrido por sonda *Auto Probe Cp Park Scientific Instruments*. Por otro lado, se tomó una muestra de cascarilla limpia y se maceró en un mortero de ágata hasta obtener trozos finos que se mezclaron con KBr para conformar una pastilla. Esta muestra se caracterizó utilizando un espectrómetro infrarrojo (ATI *Mattson* versión *gemini* FTIR) con el fin de determinar los grupos funcionales presentes. Adicionalmente se realizó un análisis de pérdida de peso de la muestra, a diferentes temperaturas, con el propósito de determinar en qué rango de temperatura ocurren los procesos más importantes que conducen a la obtención de SiO₂; el tratamiento térmico se realizó en un horno *Thermolyne* 47900 y se trabajó en un rango de temperatura entre 150 y 750 °C durante dos horas para garantizar el desarrollo completo de los procesos fisicoquímicos que ocurren a la temperatura correspondiente. También las muestras se analizan en un equipo marca TA *Instruments*.

Eliminación de impurezas de la cascarilla de arroz

La eliminación de impurezas, presentes, se realizó tratando químicamente la cascarilla de arroz con ácido clorhídrico, HCl (Aldrich). Inicialmente se preparó una solución acuosa de HCl, 0,1 M, a la cual se agregó la muestra de cascarilla de arroz y posteriormente se realizó el reflujo de la mezcla; los tiempos del tratamiento químico fueron de 2, 4, 6 y 12 horas. La muestra obtenida se lavó varias veces con agua destilada y se secó a temperatura ambiente.

Las muestras de cascarilla de arroz, después de ser tratadas químicamente con HCl, se caracterizaron por espectroscopia infrarroja y microscopía óptica. También se observó la estructura externa de las muestras obtenidas utilizando microscopía electrónica de barrido y se determinó la composición química, tanto de la estructura externa como interna de las muestras, utilizando la microsonda EDX. Por último, se realizó el ensayo de pérdida de peso para determinar el comportamiento de la

muestra tratada con HCl frente a los tratamientos térmicos.

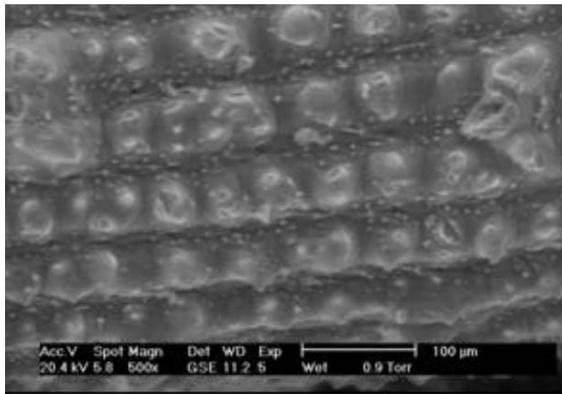
Tratamiento térmico para la obtención de SiO₂

Con base en los resultados del ensayo de pérdida de peso, las muestras secas obtenidas del tratamiento químico con HCl se sometieron a tratamiento térmico a 800 °C durante 6 horas con el fin de eliminar la fracción orgánica presente en las mismas y obtener SiO₂. La ceniza de sílice obtenida del tratamiento térmico se analizó por difracción de rayos X (DRX), utilizando un difractómetro Dif 5000 – *Siemens*, por microscopía electrónica de transmisión (JEOL – 1200 EX) y por fluorescencia de rayos X. Además, se determinó la superficie específica utilizando la técnica BET (*Brunauer, Emmett y Teller*). Una muestra de ceniza de sílice también se maceró para caracterizarla por espectroscopia infrarroja e identificar las bandas correspondientes a los modos vibracionales del óxido de silicio.

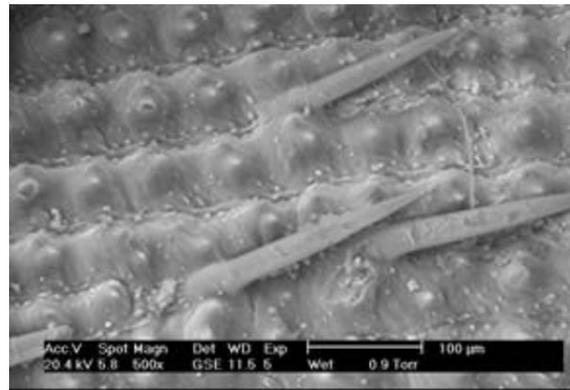
Resultados y discusión

Caracterización de la cascarilla de arroz

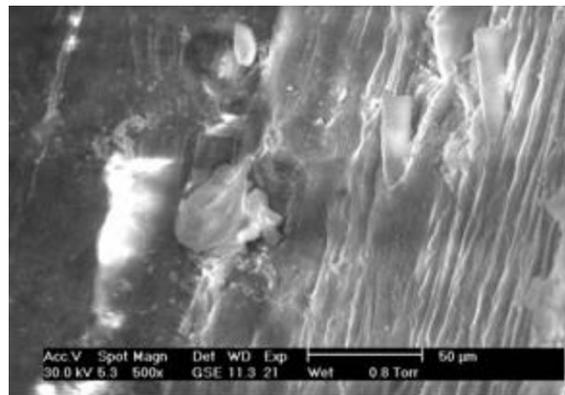
La figura 1 muestra fotografías tomadas con MEB a la superficie de una muestra de cascarilla de arroz sin tratar con ácido. En general, la superficie abaxial o externa de la cascarilla de arroz, llamada exocarpo, se caracteriza por tener una estructura simétrica constituida por celdas convexas (presencia de papilas simples), las cuales están separadas por surcos y granos de compuestos de silicio dispersos sobre toda la superficie. También hay presencia de macropeles unicelulares (estructuras aciculares) con un tamaño promedio de 200 μm (figura 1 (b)). El tamaño de los microfotolitos (cuerpos de sílice) varía entre 2,2 y 7,5 μm y el tamaño promedio de las superficies redondeadas y de los surcos está entre 50 x 45,64 y 21,52 μm respectivamente. La superficie adaxial o interna (endocarpo) de la muestra de cascarilla sin tratamiento (figura 1 (c)) presenta celdas cóncavas con una distancia promedio de 46,98 μm entre ellas.



(a)



(b)



(c)

Figura 1 Fotografías obtenidas con MEB de la cascarilla de arroz, sin ningún tratamiento, tanto de la parte externa de su superficie (a) y (b) como la interna (c)

Los espectros de EDX revelan la presencia de sílice y materia orgánica, bajo la forma de CO_2 , tanto en el endocarpo como en el exocarpo de la cascarilla. La tabla 1 indica los porcentajes de los elementos más importantes presentes en la cascarilla de arroz en forma de óxidos. El mayor porcentaje de SiO_2 se presenta en el exocarpo de la cascarilla, mientras que el CO_2 es más abundante en el endocarpo de la misma. Esta disposición reitera la función protectora de la sílice, cara externa de la cascarilla, y la función de sustrato o plantilla de la parte orgánica siendo esta última donde se nuclea la fase inorgánica de la estructura. En la cara interna existen agregados que contienen impurezas, principalmente de aluminio; estos agregados

tienen forma irregular y están unidos al resto de la estructura orgánica.

En la figura 2 se puede observar la estructura 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 reconocen tres tipos de tejido: el tejido de la superficie interna o endocarpo, región 3, que es un tejido uniestratificado con células delgadas y alargadas; el tejido intermedio o mesocarpo, región 2, tejido biestratificado con células de pared gruesa en la mayor parte y por último, la superficie externa o exocarpo, región 1, que presenta un tejido uniestratificado con proyecciones epidérmicas papiliformes.

Tabla 1 Porcentaje de los elementos, en forma de óxidos, que existen en una muestra de cascarilla de arroz sin tratar

<i>Compuesto</i>	<i>SiO₂ %</i>	<i>CO₂ %</i>	<i>Al₂O₃ %</i>
Superficie externa	55,25	44,75	0,00
Superficie interna	35,48	58,24	6,27

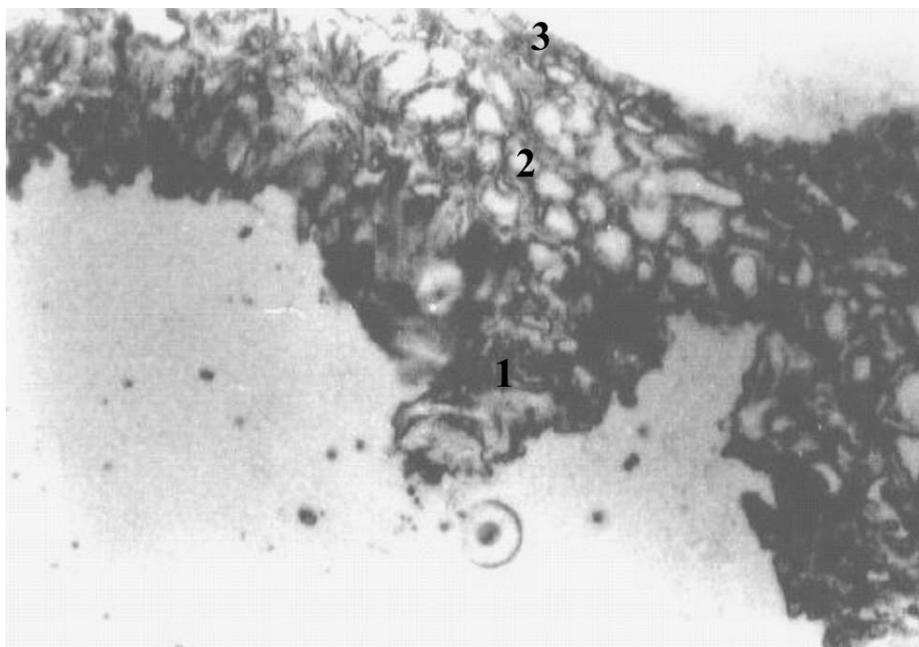


Figura 2 Microfotografía obtenida con microscopía óptica de un corte transversal de la estructura interna de la cascarilla de arroz donde se indican los diferentes tejidos que ella presenta: exocarpo (región 1), mesocarpo (región 2) y endocarpo (región 3)

El espectro infrarrojo de la cascarilla de arroz normal, sin ningún tratamiento, se muestra en la figura 3 (a). En el espectro se observan dos regiones importantes, en las cuales se encuentran bandas correspondientes a grupos funcionales orgánicos, por encima de $\sim 1.200 \text{ cm}^{-1}$, e inorgánicos, bandas por debajo de los 1.200 cm^{-1} , presentes en la cascarilla de arroz. En la parte inorgánica se destacan tres bandas significativas relacionadas con el SiO_2 , donde la más importante es la que está ubicada alrededor de 1.089 cm^{-1} y que indica la existencia de tetrámeros de siloxanos

cíclicos [17]; la presencia de estos tetrámeros se confirma por la banda ubicada a 799 cm^{-1} . Con respecto a la parte orgánica, las bandas que presenta el espectro se deben en general a las vibraciones de la parte aromática (bandas a $1.866, 1.515, 1.461 \text{ cm}^{-1}$) y alifática, enlaces C – H (bandas a 1.385 y 1.424), y a vibraciones del grupo carbonilo (bandas a 1.739 y 1.645 cm^{-1}), correspondientes a compuestos orgánicos que conforman la cascarilla, tales como los carbohidratos de celulosa y hemicelulosa y la lignina [18].

En la figura 3 (b) se muestra el espectro infrarrojo correspondiente a una muestra de cascarilla de arroz sin ataque químico pero tratada térmicamente a 350 °C. Al comparar este espectro con el de la cascarilla de arroz sin tratamiento térmico, figura 3 (a), se puede apreciar que ciertas bandas han desaparecido, como las ubicadas a 1.865, 1.514, 1.460 y 1.239 cm⁻¹, asociadas a grupos funcionales de la parte orgánica que se

descomponen y volatilizan. En relación con la parte inorgánica, se puede observar que la banda ubicada alrededor de 1.089 cm⁻¹ se ha desplazado hacia ~1.100 cm⁻¹, lo cual indica que el tratamiento térmico favorece la transformación de los siloxanos cíclicos (1.089 cm⁻¹) a tetrámeros de silicio unidos linealmente (1.100 cm⁻¹) y a la conformación de una red tridimensional debido a la unión de los tetraedros de silicio.

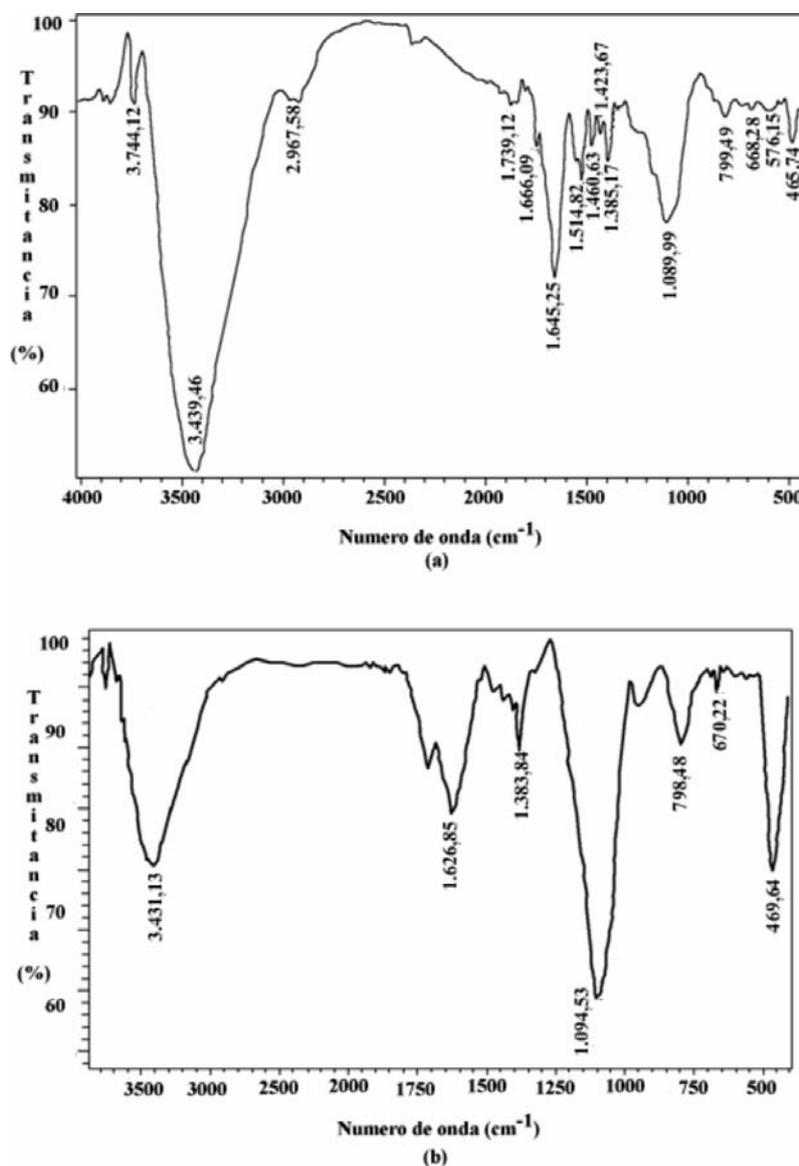


Figura 3 Espectro infrarrojo de la muestra de la cascarilla de arroz: (a) sin ningún tratamiento químico o térmico y (b) tratada térmicamente a 350 °C

La figura 4 muestra la curva del análisis térmico diferencial (ATD) de la cascarilla de arroz natural. En ella es evidente que existen dos intervalos de temperatura muy importantes, en los cuales ocurren procesos relacionados principalmente con la descomposición orgánica de la cascarilla de arroz. El primer pico exotérmico ocurre a los 339 °C y el segundo alrededor de los 444; estos pi-

cos corresponden a reacciones de oxidación de la parte orgánica de la cascarilla y a la conformación del SiO₂ que se obtiene al finalizar el tratamiento térmico. La temperatura a la que ocurre el segundo pico exotérmico coincide, aproximadamente, con el inicio de la zona de peso constante de la muestra como lo indica el análisis de pérdida de peso de la figura 5.

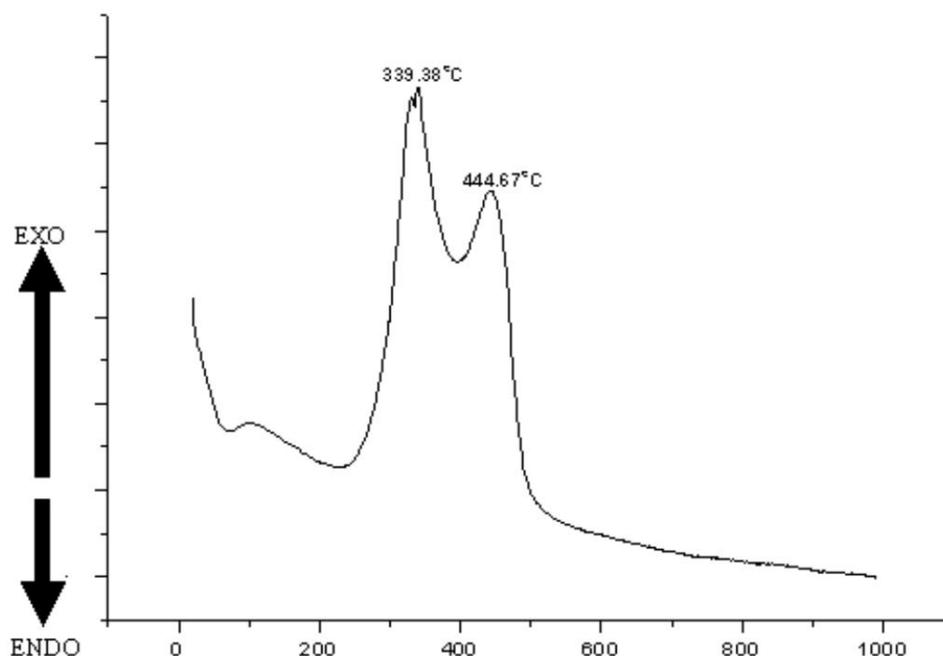


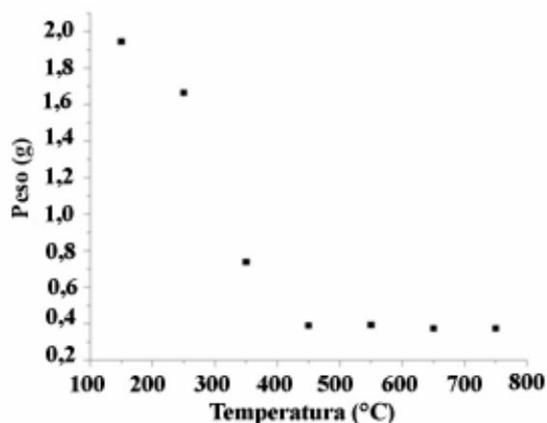
Figura 4 Análisis térmico diferencial (ATD) de la cascarilla de arroz sin ningún tratamiento químico o térmico

La figura 5 (a) muestra la curva de pérdida de peso al someter la cascarilla de arroz, sin tratamiento químico, a la acción de la temperatura. En la curva se observa que el peso empieza a ser constante a partir de los 450 °C y adquiere un valor de aproximadamente 0,4 g, un 20% del peso inicial de la muestra (2 g). La muestra obtenida a esta temperatura es de color blanco, indicando la presencia de sílice, debido a que la cascarilla pierde completamente su parte orgánica. La máxima pérdida de masa ocurre entre 200 y 500 °C, intervalo donde debe presentarse, principalmente, la oxidación de

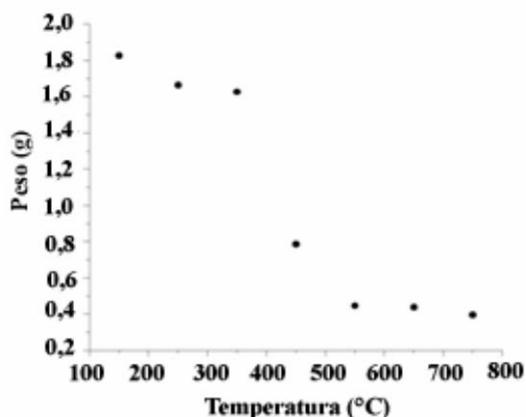
la parte orgánica de la cascarilla, tal como lo indica la curva ATD (figura 4).

Tratamiento químico con ácido clorhídrico

En la figura 6 (a) se ilustra el espectro infrarrojo de la muestra de cascarilla de arroz tratada con HCl 0,1 M durante 4 horas. Los demás espectros, correspondientes a las muestras tratadas con HCl durante diferentes intervalos de tiempo, son similares. Observando este espectro se pue-



(a)



(b)

Figura 5 Curva de pérdida de peso de la cascarilla de arroz: (a) sin ningún tratamiento químico o térmico y (b) tratada con HCl 0,1 M durante 4 horas

de concluir que el efecto más importante es el aumento en la intensidad de las bandas relacionadas con el SiO_2 si se compara con el espectro de la cascarilla normal (figura 3). Otros cambios apreciables son los siguientes: la banda ubicada alrededor de 1.089 cm^{-1} se desplaza y los hombros del espectro ubicados alrededor de 1.160 y

1.250 cm^{-1} , que eran visibles, ya no se observan en la muestra tratada con HCl. La nueva banda se ubica en 1.098 cm^{-1} y corresponde al modo vibracional de cadenas largas de siloxanos [17]. Las bandas correspondientes a la parte orgánica son similares a las observadas en el espectro de la cascarilla normal.

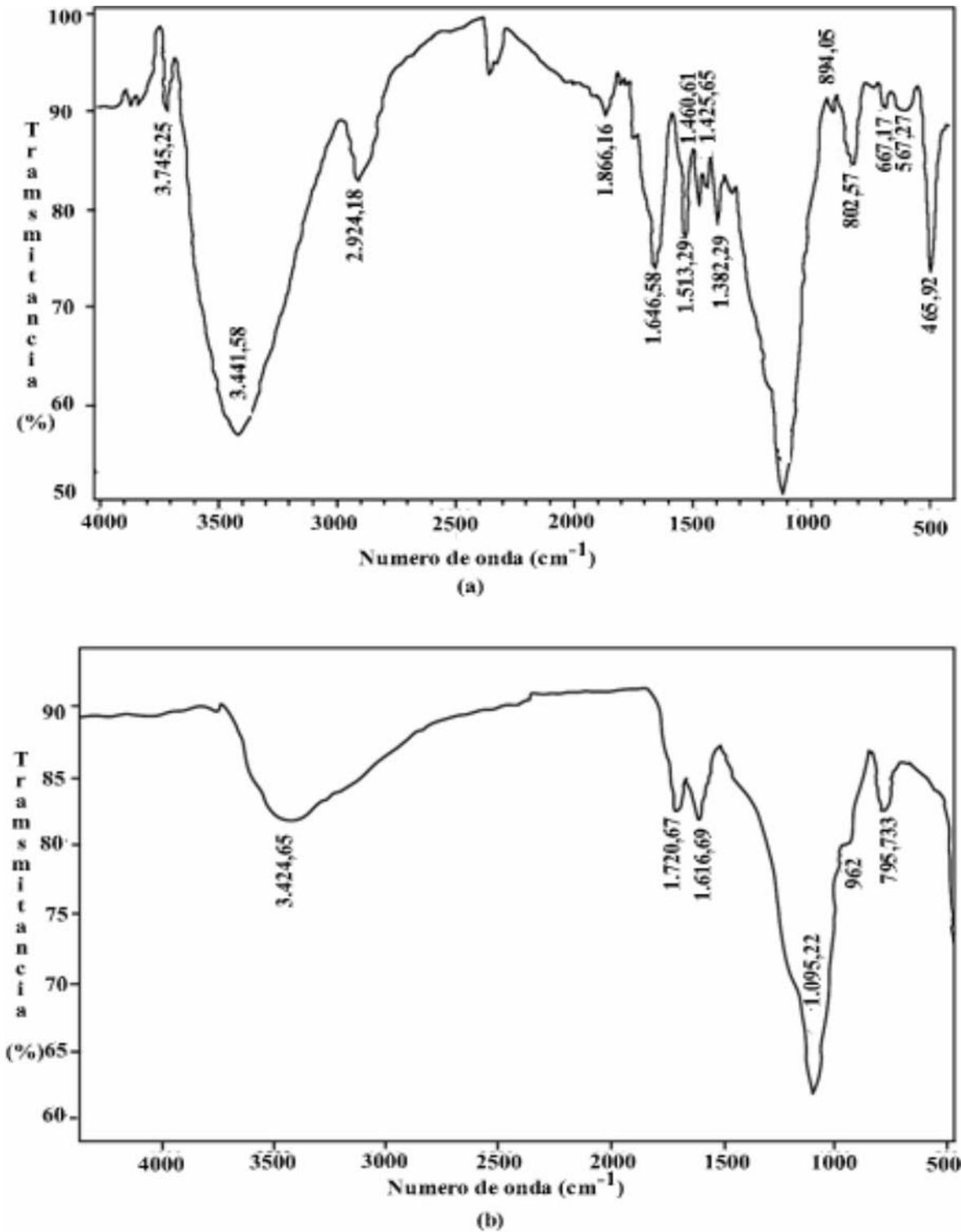
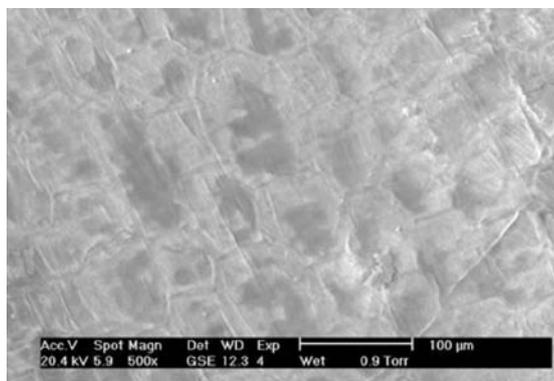


Figura 6 Espectro infrarrojo de la cascarilla de arroz tratada con HCl 0,1 M durante 4 horas (a) a temperatura ambiente y (b) calcinada a 350 °C durante 2 horas

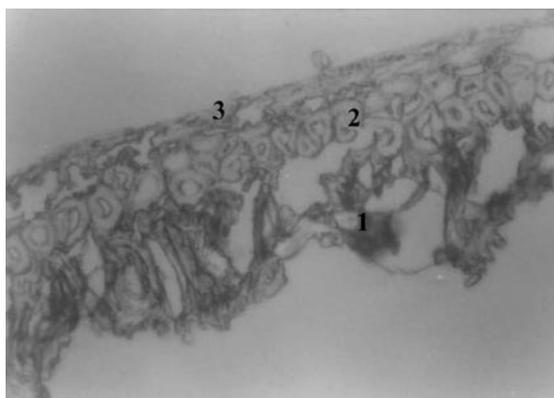
Comparando los espectros de la muestra tratada durante 4 horas con HCl y el espectro obtenido de esta muestra después de someterla a un tratamiento térmico a 350 °C, durante 2 horas (figura 6 (b)), se puede concluir que de las bandas relacionadas con la parte orgánica sólo permanecen las ubicadas alrededor de 1.617 y 1.721 cm^{-1} y comienza a predominar la banda ancha representativa del modo vibracional de tensión del enlace Si – O – Si.

La figura 7 (a) muestra una microfotografía obtenida con MEB de la superficie interna de la cascarilla tratada con HCl. En esta figura se observa que las celdas de la muestra adquieren una forma prismática segmentada, con un tamaño promedio de 113,9 x 56,2 μm , y con celdas constituidas por entrantes y salientes donde predominan las superficies convexas.

En la tabla 2 se indican las concentraciones de los principales elementos que constituyen la muestra tratada con HCl; los valores se obtuvieron utilizando la microsonda EDX y cada uno de los elementos presentes se dan en forma de óxidos. Similar a la cascarilla sin tratamiento, el mayor porcentaje de SiO_2 se encontró en la superficie externa de la cascarilla mientras que el CO_2 fue más abundante en la superficie interna de la misma. La muestra tratada durante 12 horas es la que presenta un mayor contenido de sílice tanto en la superficie interna como externa. En la cara interna de las muestras tratadas siguen presentes impurezas de aluminio, aunque en menor proporción si se compara con la cascarilla sin tratamiento.



(a)



(b)

Figura 7 Microfotografía de la superficie interna de la cascarilla de arroz tratada con HCl, durante 4 horas, obtenida con: (a) MEB y (b) microscopía

Tabla 2 Porcentaje molar de los compuestos, en la superficie interna y externa en forma de óxidos, que existen en una muestra de cascarilla de arroz tratada químicamente con HCl por varias horas

Compuesto (%)	CO₂		Al₂O₃		SiO₂	
	Muestra	Interna	Externa	Interna	Externa	Interna
Tratada 2 H	69,56	*	1,14	0	29,30	*
Tratada 4 H	48,60	34,73	*	0	51,40	65,27
Tratada 6 H	68,37	33,20	2,43	0	29,20	66,80
Tratada 12 H	39,07	31,42	2,80	0	58,14	68,58

* Estos valores no se determinaron.

En la figura 7 (b) se puede apreciar la microfotografía obtenida con microscopía óptica de la estructura interna de la cascarilla tratada con HCl. En esta fotografía se aprecia el efecto del tratamiento químico sobre la estructura del tejido, se observan rompimientos intracelulares entre ellos, más evidentes con el aumento del tiempo de tratamiento; se observó una fragmentación apreciable y la separación completa del endocarpo con el mesocarpo para la muestra tratada 12 horas.

La figura 5 (b) muestra la curva de pérdida de peso al someter la cascarilla de arroz, tratada con 0,1 M de HCl durante 4 horas, a diferentes temperaturas. El comportamiento de la curva es similar al observado para la muestra de cascarilla sin tratamiento químico, es decir, su peso empieza a ser constante a partir de los 450 °C y adquiere un valor aproximadamente de 0,4 g (20% del peso inicial); la ceniza que se obtiene a esta temperatura es de color blanco indicando la presencia de sílice.

Obtención de SiO₂

El difractograma de rayos X de la sílice obtenida después de someter la cascarilla a un tratamiento con HCl 0,1 M, durante 4 horas, y calcinarla a 800 °C durante 6 horas, indica que es totalmente amorfa (figura 8). Por otro lado, observando la muestra en polvo de SiO₂ utilizando MET (figura 9), se ve que las partículas no presentan ningún tipo de

morfología definida y que el tamaño de partícula no es homogéneo pero es menor a 200 nm.

En la tabla 3 se indican los resultados obtenidos de los estudios de fluorescencia de rayos X y superficie específica BET (Brunauer, Emmett y Teller). De estos resultados se concluye que el mayor contenido de sílice se obtiene para el tratamiento durante 4 horas; por otro lado la mayor superficie específica se obtiene cuando se somete la muestra a un tratamiento de 2 horas.

En el espectro infrarrojo del óxido de silicio obtenido de la cascarilla de arroz, después de someterla a los tratamientos químicos y térmicos, respectivos (figura 10), se aprecian claramente las tres bandas importantes relacionadas con las vibraciones Si – O – Si; la más importante es la que se ubica alrededor de 1.099 cm⁻¹ y que se asocia a los modos vibracionales de polisiloxanos lineales [17].

Conclusiones

De los resultados obtenidos en este trabajo se puede concluir lo siguiente:

El tratamiento químico con HCl 0,1 M durante 4 horas es adecuado para eliminar las impurezas presentes en la cascarilla de arroz (Na, K, Ca, y Al, principalmente), y además afecta levemente la parte orgánica.

De los tres tipos de tejido que presenta la estructura interna de la cascarilla de arroz, el tratamiento

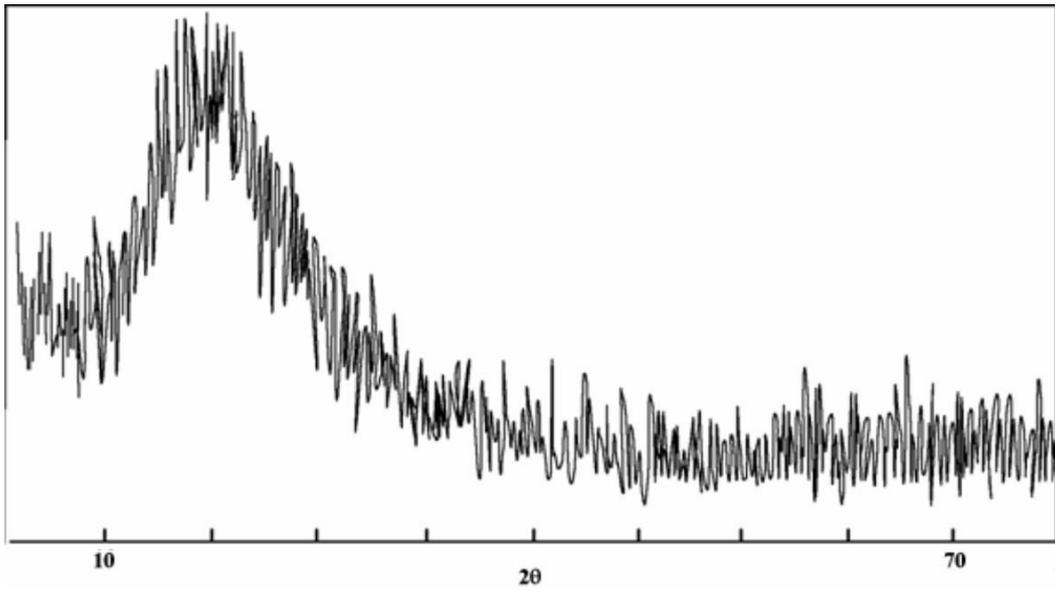


Figura 8 Difractograma de rayos X del SiO₂ obtenido al tratar la cascarilla de arroz con HCl 0,1 M, durante 4 horas y posterior calcinación a 800 °C durante 6 horas

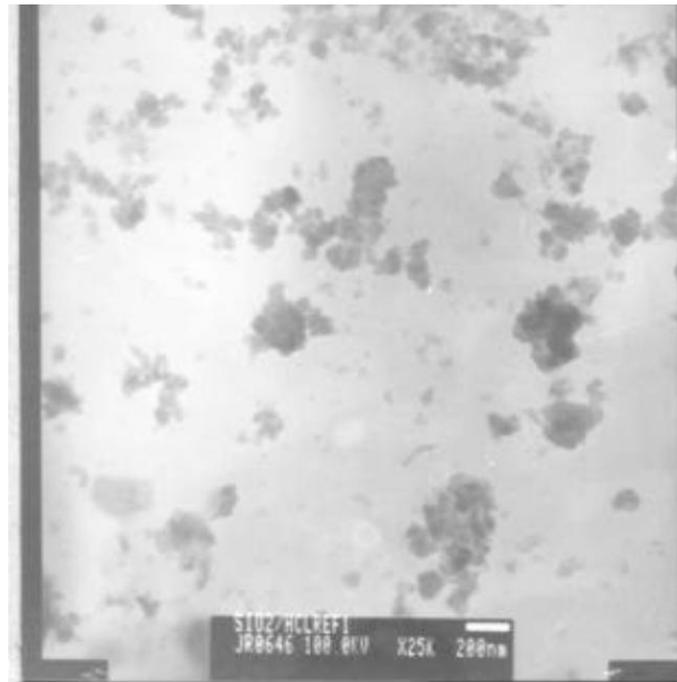
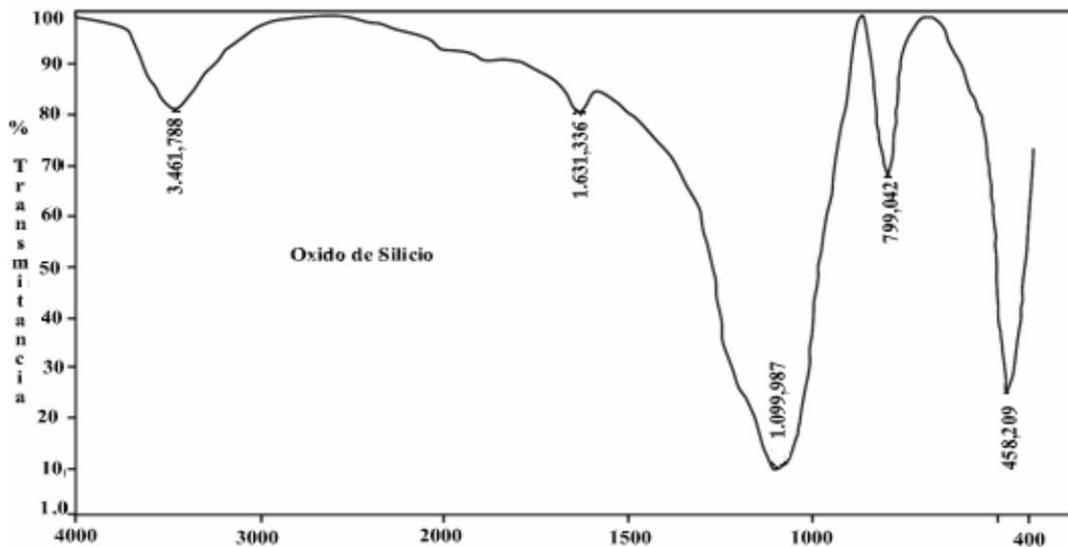


Figura 9 Microfotografía obtenida con MET de las partículas de SiO₂

Tabla 3 Porcentaje de contenido de sílice en las cenizas obtenidas de la calcinación de la cascarilla de arroz tratada químicamente con HCl durante diferentes periodos de tiempo*

Tiempo de tratamiento (horas)	Contenido de sílice (%)	Área BET(m ² /g)
2	87,56	278
4	93,4	277
6	90,48	273
12	90,30	236

* Datos tomados en el ICV-CSIC / España.

**Figura 10** Espectro de FTIR correspondiente a las partículas de SiO₂ obtenido

con HCl afecta la estructura de los tres tipos de tejidos causando rompimientos celulares y desprendimiento entre ellos, a medida que se aumenta el tiempo del ataque.

Combinando un tratamiento químico de la cascarilla de arroz, en una solución 0,1 M de HCl, con un posterior tratamiento térmico a una temperatura mayor a 500 °C, se obtiene una ceniza blanca constituida principalmente de SiO₂, con pequeñas impurezas de hierro (p. p. m.), que presenta un alto valor de superficie específica. El SiO₂ obtenido es amorfo y

presenta un tamaño de partícula nanométrico. Dado su alto valor de superficie específica, la ceniza de sílice debe ser muy reactiva lo que favorecería la formación de compuestos como silicatos de calcio, carburo y nitruro de silicio, entre otros.

Referencias

1. E. J. Baran. *Química Bioinorgánica*. Madrid McGraw-Hill / Interamericana de España, S. A. 1995. pp. 197-205.
2. R. K. Iler. *The Chemistry of Silica*. New York. John Wiley & Sons, Inc. 1979. pp. 740-747.

3. J. I. Martín. *The desilification of rice hulls and a study of the products obtained*. MS Thesis. Louisiana State University. 1938. pp. 10-21, 52-57.
4. H. Ishibashi. "Properties of SiO₂ from rice hulls". *J. Sci. Sol Manure*. Vol. 10. 1936. pp. 244-249.
5. M. Oota. "The biological action of submicron amorphous silicate". *Bull. Fac. Lib. Arts Educ. Yamushi Uni*. Vol. 5. 1954. pp. 183-187.
6. R. V. Krishnarao, J. Subrahmanyam, T. Jagadish Kumar. "Studies on the formation of black particles in rice husk silica ash". *J. Eur. Ceram. Soc.* Vol. 21. 2001. pp. 99-104.
7. F. C. Lanning. "Silicon in Rice". *J. Agric. Food. Chem.* Vol. 11. 1963. pp. 435-437.
8. A. Chakraverty, P Mishra, H. D. Bnerjee. "Investigation of combustion of raw and acid-leached rice husk for production of pure amorphous white silica". *J. Mater. Sci.* Vol. 23. 1988. pp. 21-24.
9. A. Swineford, P. C. Franks. "Nature of silica deposit in plants" *Soc. Econ. Paleontologist Mineralogists Spec. Publ.* Vol. 7. 1959. pp. 11-20.
10. K. E. Kurtis, F. A. Rodrigues. "Early age hydration of rice hull ash cement examined by transmission soft X – ray microscopy". *Cement and Concrete Res.* Vol. 33. 2003. pp. 509-515.
11. R. V. Krishnarao, M. M. Godkhindi, M. Chakraborty, P. G. Mukunda. "Direct pyrolysis of raw rice husks for maximization of SiC whisker formation". *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 74. 1991. pp. 2869-2875.
12. R. V. Krishnarao, Y. R. Mahajan, T. J. Kumar. "Conversion of raw rice husks to SiC by pyrolysis in nitrogen atmosphere". *J. Eur. Ceram. Soc.* Vol. 18. 1998. pp. 147-152.
13. S. B. Hanna, N. A. L. Mansour, A. S. Taha, H. M. A. Abd-allah. "Silicon carbide and silicon nitride from rice hulls-III-Formation of Silicon nitride". *Br. Ceram. Trans. J.* Vol. 84. 1985. pp. 18-21.
14. A. Karera, S. Nargis, S. Patel, M. Patel. "Silicon based materials from rice husk". *J. Sci. Ind. Res.* Vol. 45. 1986. pp. 441-448.
15. J. A. I Amick. "Purification of rice hulls as a source of solar grade silicon for solar cells". En: *J. Electrochem. Soc.: Solid-state Science and Technology*. Vol. 129. 1982. pp. 864-866.
16. D. S. Chaudhary, M. C. Jollands. "Characterization of rice hull". *J. App. Polym. Sci.* Vol. 93. 2004. pp. 1- 8.
17. G. Sócrates. *Infrared Characteristic Group Frequencies*. John Wiley & Sons. New York. 1994. pp. 126-127.
18. B. T. Cardona. "Obtención de fases del cemento utilizando desechos agrícolas e industriales". *Ciencia UANL*. Vol. 2. México. 2002. pp. 190-194.