

SÍNTESIS ECO-FRIENDLY DE MATERIALES MESOPOROSOS NANOESTRUCTURADOS A PARTIR DE CÁSCARA DE ARROZ PARA APLICACIONES MEDIOAMBIENTALES

Paola M. Carraro, Tamara B. Benzaquén, Griselda A. Eimer

CITeQ – CONICET – UTN, Maestro López y Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, 5016
Córdoba, Argentina .

Resumen

Durante los últimos años, varias investigaciones se han centrado en la posibilidad de desarrollar nuevos materiales más amigables con el medio ambiente utilizando desechos, como es la cáscara de arroz. Por otro lado, ha aumentado la preocupación por la perturbación del sistema endocrino de los organismos vivos por compuestos orgánicos sintéticos. Entre las sustancias químicas alteradoras del sistema endócrino (DEs) se incluyen plastificantes, productos químicos industriales, drogas y pesticidas. Así, los materiales mesoporosos ordenados, MCM-41, son interesantes por su estructura de poros y gran área, lo cual los hace adecuados para su uso en la degradación de contaminantes. Con la innovación de los procesos de oxidación avanzada (PAO's), ha habido un creciente interés en este campo de investigación. Entre ellos, el proceso foto-Fenton heterogéneo, constituye una alternativa interesante para el tratamiento de aguas residuales. El objetivo del presente trabajo fue sintetizar materiales mesoporosos MCM-41 utilizando una fuente natural y barata de sílice. El soporte se modificó con diferentes cargas de Fe y se evaluaron los catalizadores obtenidos en la degradación fotocatalítica de diferentes DEs como herbicidas (atrazina, ATZ), compuestos derivados de la industria del plástico (bisfenol A, BPA) y de la industria farmacéutica (paracetamol, PCT), aplicando la reacción heterogénea foto-Fenton.

Introducción

Durante los últimos años, varias investigaciones se han centrado en la posibilidad de desarrollar nuevos materiales seguros, no tóxicos y ambientalmente sostenibles utilizando desechos y procesos más respetuosos con el medio ambiente. Recientemente, gran parte de las investigaciones se han centrado en el uso eficiente de la biomasa para producir materiales de ingeniería y productos de valor añadido, considerando los aspectos tecnológicos, científicos, económicos y ambientales (Brun et al. 2017). Los residuos de cultivos representan uno de los mayores recursos de biomasa a nivel mundial. Entre ellos, la cascarilla de arroz (RH) es una biomasa residual abundante, sostenible y disponible en el mundo. Según el informe de la FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación), la producción mundial de arroz fue de alrededor de 759,6 TM en 2018 incluyendo arroz, paja y cascarilla, donde

la cascarilla de arroz significa entre 0,2 a 0,33 kg por kg de arroz cosechado (Duque Ortiz S. et al. 2019). Argentina se encuentra entre los mayores productores de América Latina, junto con Perú, Brasil y Uruguay. Estos residuos suelen quemarse para su valorización energética, produciendo cenizas de cascarilla de arroz o se desechan sin más, causando grandes problemas ambientales para su eliminación.

La cáscara de arroz posee interesantes características químicas, siendo una excelente fuente de sílice amorfa de alta pureza. Así, la ceniza de cáscara de arroz (RHA) presenta más del 80 % en peso de sílice (Ding et al. 2005). La extracción de sílice de la RHA, en forma de silicato de sodio, puede lograrse mediante calcinación a baja temperatura y tratamiento químico. Esto hace posible utilizar el RH como una fuente alternativa y barata de sílice amorfa para la producción de materiales basados en el silicio (Adam et al. 2012; Soltani et al. 2015; Shen 2017). Entre los diferentes materiales silíceos se encuentran los tamices moleculares mesoporosos del tipo MCM-41, que han sido aplicados como soportes de diversas especies activas catalíticas debido a sus altas áreas específicas y volúmenes de poros, aumentando su potencial de funcionalización (Taguchi et al. 2005).

Por otro lado, en las últimas décadas ha aumentado la preocupación por la alteración del sistema endocrino de los organismos vivos por parte de los compuestos orgánicos sintéticos. Las sustancias químicas perturbadoras del sistema endocrino (DEs) son contaminantes ambientales con actividad estrogénica o androgénica, que tienen consecuencias adversas para las comunidades humanas y animales (Schantz et al. 2001; Rai et al. 2002; Esteban et al. 2014). La mayoría de los DEs son mutagénicos y altamente cancerígenos y, en muchos casos, la exposición humana a los DEs se produce a través de la ingestión de alimentos y aguas contaminadas (Petrovic et al. 2004; Mocrelli et al. 2008). Entre ellos, se encuentran plastificantes como el bisfenol A, retardantes de llama, productos químicos industriales como los alquilfenoles, metales y dioxinas, contaminantes atmosféricos como los hidrocarburos aromáticos policíclicos, fármacos y pesticidas. Las principales investigaciones sobre los DEs se han basado principalmente en la información derivada de estudios realizados en países desarrollados. Además, todavía hay una gran falta de datos de grandes partes del mundo, en particular de África, Asia y América Central y del Sur. Por lo tanto, lamentablemente, los efectos potenciales de estos contaminantes emergentes en el agua siguen siendo inciertos y es necesario seguir investigando para mejorar su eliminación eficaz.

Los materiales mesoporosos ordenados, como el soporte MCM-41, son extremadamente interesantes por su excelente estructura de poros y su gran área específica. Esto último los hace extremadamente adecuados para su uso en la degradación de contaminantes ya que pueden

permitir una buena dispersión de la fase activa, así como un fácil acceso de las moléculas voluminosas a los sitios activos dentro de los poros. En los últimos años, con la innovación de los procesos de oxidación avanzados (PAOs), ha habido un creciente interés en este campo de investigación. Entre los PAOs, el proceso Fenton heterogéneo (que utiliza la reacción entre el hierro del soporte y el peróxido de hidrógeno) en combinación con la luz UV-vis, llamado proceso foto-Fenton heterogéneo, ha aparecido como una alternativa interesante y viable para el tratamiento de aguas residuales (Liotta et al. 2009; De Leon et al. 2019; Benzaquén et al. 2019).

En este sentido, el objetivo del presente trabajo fue sintetizar materiales mesoporosos silíceos del tipo MCM-41 utilizando una fuente natural, no tóxica y barata de sílice. El soporte se modificó con diferentes cargas de Fe y se caracterizó utilizando diversas técnicas. Se evaluaron los catalizadores obtenidos en la degradación fotocatalítica de diferentes DEs en medio acuoso, como herbicidas (atrazina, ATZ), compuestos derivados de la industria del plástico (bisfenol A, BPA) y de la industria farmacéutica (paracetamol, PCT), aplicando la reacción heterogénea foto-Fenton.

Métodos

Síntesis de MCM-41-RHA

La cáscara de arroz proporcionada por una empresa local fue lavada y calcinada a 800 °C por 6 h. El material obtenido (RHA) se utilizó para la extracción de la sílice.

Los silicatos mesoporosos del tipo MCM-41 se sintetizaron por el método de tratamiento hidrotérmico utilizando el precursor de sílice obtenido anteriormente y CTAB como template. El soporte sintetizado MCM-RHA se modificó con 2,5, 5 y 10 % p/p de Fe por el método de impregnación húmeda. Los materiales resultantes se nombraron Fe/MCM-RHA(x), donde x es la concentración inicial de la solución de impregnación en % p/p.

Caracterización de los catalizadores

Las propiedades texturales se determinaron utilizando un equipo Micromeritics ASAP 2000. Los patrones de difracción de rayos X (DRX) se recogieron en un difractómetro Philips PW 3830, con radiación Cu-K α ($\lambda=1.5418$ Å). Los espectros Ultravioleta Visible con Reflectancia Difusa (UV-Vis RD) se recolectaron utilizando un espectrómetro Jasco V 650 equipado con esfera integradora.

Dispositivo experimental

El fotorreactor experimental donde se evaluó la acción catalítica de los materiales fue un agitador mecánico múltiple compuesto de 4 beakers de vidrio borosilicato. El mismo se encuentra equipado con 4 paletas recubiertas de teflón, movidas sincrónicamente por un motor de velocidad variable entre 50-250 rpm, permitiendo realizar 4 corridas en simultáneo. Los reactores batch, fueron irradiados desde el fondo por 4 lámparas tubulares UV-vis (Philips Actinic BL TL-K 40W/10-R). Las mismas se encuentran colocadas paralelamente, emitiendo de a pares en las aberturas circulares, en un espectro continuo entre 350 y 400 nm. En cada reactor se colocó una suspensión acuosa del contaminante (ATZ, BPA y PCT; en concentraciones de 30 ppm) y una distribución del material mesoporoso sintetizado con una concentración de 1 g L^{-1} . El dispositivo incluye un sistema de refrigeración, el cual se compone de 4 serpentines de tubo cobre de 7 mm de diámetro exterior, con espesor de pared de 1 mm, por el cual se hace circular agua refrigerada para mantener el sistema en condiciones isotérmicas (20 °C). Finalmente, cada beaker se encuentra equipado con un dispositivo difusor de aire y una válvula de toma de muestra.

Determinaciones Analíticas

Las muestras de reacción fueron filtradas con filtros de papel (Double Rings, N203) para recuperar el catalizador y divididas posteriormente en alícuotas para determinaciones de: (i) ATZ, PCT y BPA mediante cromatografía Líquida de Alta Resolución (flujo de 1 mL/min) en un cromatógrafo Perkin Elmer, equipado con detector UV y con columna de fase reversa C18; la composición de la fase móvil empleada fue Metanol/Agua, con detección a una longitud de onda de 221, 243 y 278 nm, respectivamente; (ii) de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) mediante una técnica iodométrica modificada con determinaciones en un espectrofotómetro, UV-VIS Jasco V-650, a 350 nm (Allen et al. 1952); y (iii) de Fe^{2+} y Fe total, en el caso de la reacción foto-Fenton homogénea, empleando el método colorimétrico 1,10-fenantrolina a 510 nm.

Resultados

La Fig. 1.a muestra las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K para el sólido MCM-RHA sintetizado a partir de ceniza de cáscara de arroz y para las muestras modificadas con diferentes cargas de hierro. Todos los materiales presentan isotermas de tipo IV según la clasificación de la IUPAC, característica de los materiales mesoporosos (Rouquerol et al. 1999; Carraro et al. 2014). La muestra de MCM-RHA muestra un fuerte incremento entre p/p_0 de 0,25 y 0,35, característico de la condensación capilar dentro de los mesoporos uniformes. Esta inflexión es menos pronunciada en las muestras modificadas con Fe, lo que indica una distribución de tamaño de poro ligeramente más amplia que oscila entre 26-30 Å (Fig. 1.b). Además, no se observa ningún bucle de histéresis, lo que sugiere la uniformidad de su estructura mesoporosa. La Tabla 1

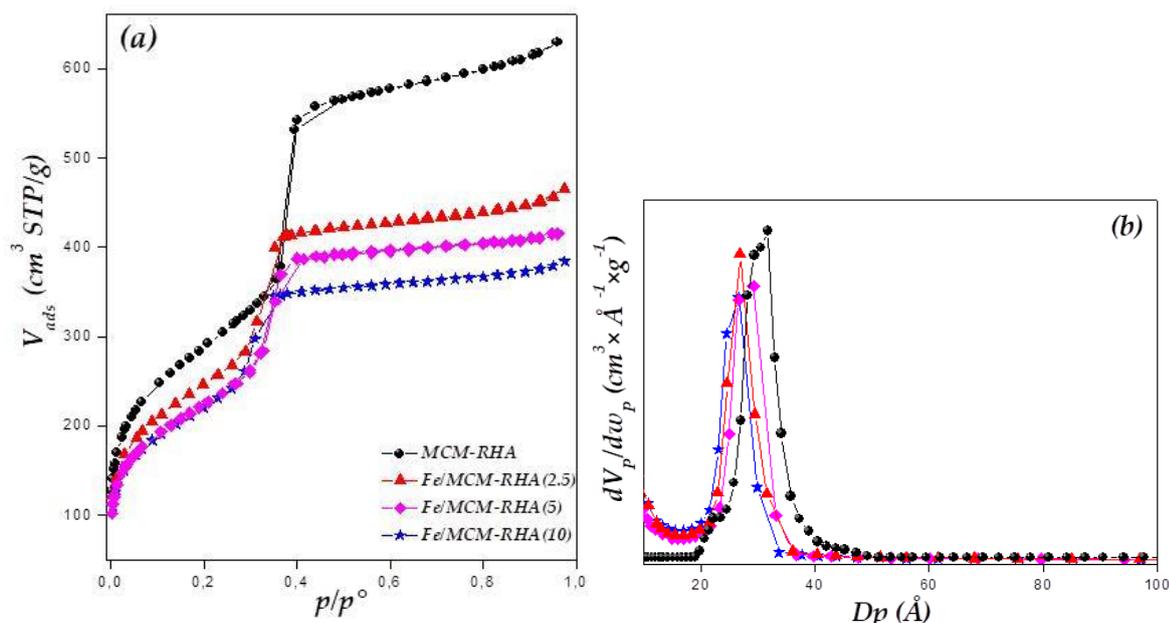


Figura 1. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de los materiales bajo estudio.

muestra las propiedades texturales de los materiales estudiados. Todas las muestras presentaron diámetros de poro medios, volumen de poro (V_{TP}) y área superficial (S_{BET}) típico de los materiales mesoporosos. Sin embargo, una ligera disminución de estos valores se observa con el aumento en la carga de Fe. Esto se puede atribuir al bloqueo de algunos poros debido al aumento en la presencia de clústers y/o pequeñas partículas de óxidos metálicos finamente dispersos dentro de los canales, como así también grandes partículas en la superficie externa. (Carraro et al. 2014; Benzaquén et al. 2019).

En la Fig. 2 se presentan los patrones de DRX de bajo ángulo de los materiales estudiados, los cuales muestran un patrón de difracción característico de un material mesoporoso MCM-41. El pico intenso a $2\theta \sim 2,33^\circ$ se atribuye al plano (100), mientras que las otras dos señales de menor intensidad alrededor de 4° y 5° denotan las reflexiones de los planos (110) y (200) respectivamente (Elías et al. 2009; Carraro et al. 2014). Sin embargo, estos picos se ensanchan y se vuelven menos definidos con el aumento de la carga de Fe, indicando una pérdida de relativa del orden estructural. Estos resultados están de acuerdo con lo inferido del análisis de isothermas de N_2 .

Tabla 1. Propiedades texturales de los materiales

Muestras	S_{BET} (m^2g^{-1})	V_{TP} (cm^3g^{-1})	D_p (Å)
MCM-RHA	1022	0.91	30
Fe/MCM-RHA(2.5)	889	0.74	26
Fe/MCM-RHA(5)	877	0.66	28
Fe/MCM-RHA(10)	761	0.62	26

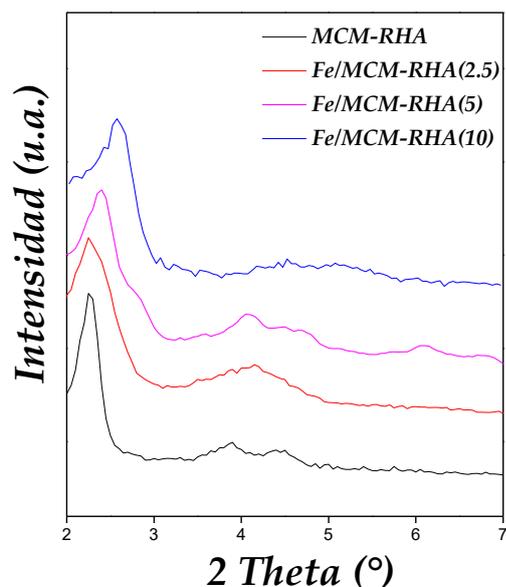


Figura 2. Patrones de difracción de rayos x a bajo ángulo de los materiales bajo estudio.

No se identifican picos de difracción característicos del óxido de hierro en los patrones de DRX de alto ángulo (no mostrados). Por lo tanto, las especies de óxido de Fe estarían en estado amorfo o como clusters/partículas con un tamaño muy pequeño (por debajo del límite de detección de la DRX). Este hecho ya ha sido observado anteriormente por nosotros (Cuello et al. 2015; Benzaquén et al. 2017) para el MCM-41 sintetizado de forma tradicional y modificado con Fe.

En la Fig. 3 se muestran los espectros UV-vis RD de todas las muestras Fe/MCM-RHA. Todos los materiales presentan una banda de absorción intensa entre 200 y 900 nm, que se ha deconvolucionado en tres bandas, cada una de ellas asignada a diferentes especies de Fe en los materiales mesoporosos, lo cual se presenta en las Fig. 4. a, b y c. Además, en la Tabla 2 se exhibe la distribución relativa de las diferentes especies de hierro junto con el contenido de Fe y una estimación del % en peso de las especies de hierro en los catalizadores. Estas bandas pueden atribuirse a las siguientes especies de Fe (Cuello et al. 2015; Benzaquén et al. 2017 y 2020). La primera banda a 248 nm puede asignarse a especies aisladas de Fe^{3+} en coordinación tetraédrica, interactuando con los átomos de O de la superficie. La segunda absorción alrededor de 324 nm se asigna a clusters y/o nanopartículas de óxido de hierro de muy pequeño tamaño, y la última banda a 500 nm corresponde a nanopartículas de óxido de hierro de mayor tamaño. La intensidad de las dos últimas bandas aumenta y su posición se desplaza hacia un número de onda superior con el aumento de la carga de Fe. Un corrimiento de estas bandas a mayores longitudes de onda en las muestras con altas cargas de hierro se debe al efecto cuántico de tamaño de partícula, lo que indica una mayor presencia de nanopartículas de óxido de Fe más grandes.

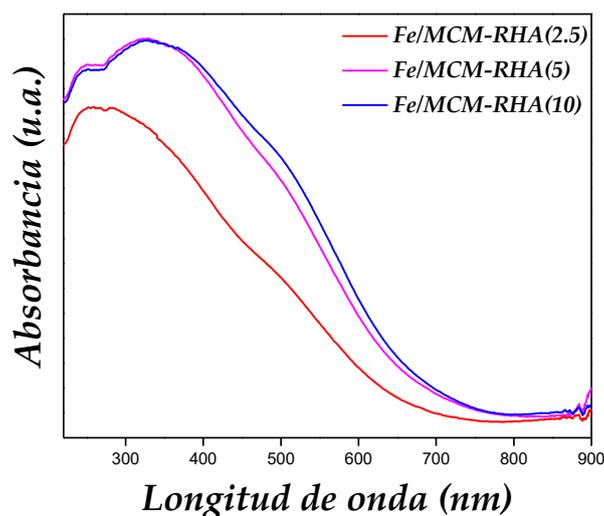


Figura 3. Espectro de UV-Vis RD de los materiales modificados con Fe.

Como se ha mencionado anteriormente, se sabe que el desarrollo de metodologías de síntesis que proporcionan estructuras porosas ordenadas, ya sea generando nano o mesoporosidad, aumenta la posibilidad de uso y diversifica las aplicaciones de los catalizadores. Para analizar el papel de la mesoporosidad en las estructuras aquí sintetizadas (Fe/MCM-RHA) para la degradación fotocatalítica de sustratos orgánicos, se realizaron algunas corridas preliminares utilizando RHA como soporte. A continuación, con los materiales de Fe/RHA obtenidos a partir de cenizas de cáscara de arroz y modificados con diferentes cargas de Fe (2,5, 5 y 10 % en peso) por el método de impregnación húmeda, se llevaron a cabo una serie de ensayos. Se obtuvieron niveles de degradación medios (alrededor del 45 %) y altos valores de lixiviación de especies activas para los DEs estudiados. Este comportamiento puede atribuirse a la baja área superficial y a la ineficaz dispersión del metal en los materiales. Por lo tanto, para mejorar el bajo rendimiento de este sistema, se evaluaron materiales de Fe/MCM-RHA, que muestran sistemas de poros bien definidos, como catalizadores heterogéneos para la degradación de ATZ, BPA y ACE.

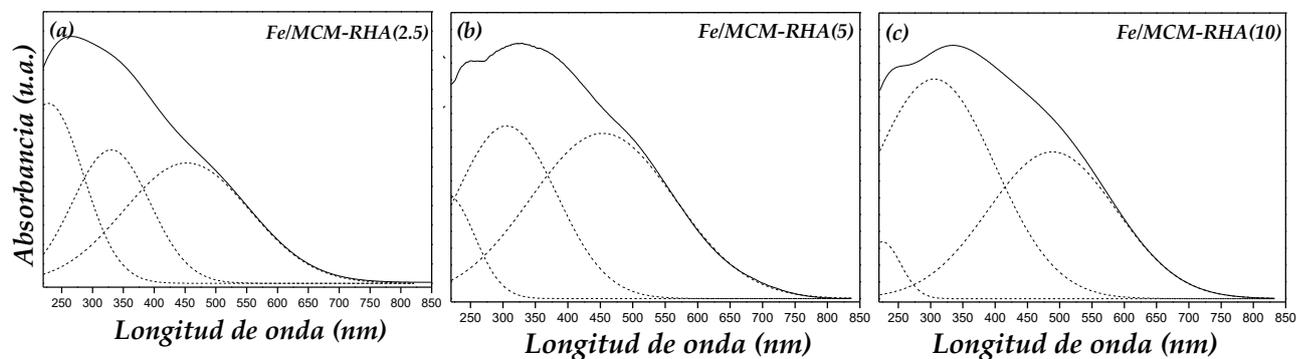


Figura 4. Espectros deconvolucionados de UV-vis-DR de (a) Fe/MCM-RHA(2.5), (b) Fe/MCM-RHA(5) y (c) Fe/MCM-RHA(10) (línea sólida: curva final ajustada, líneas punteadas: contribuciones deconvolucionadas)

Tabla 2. Composición química y distribución relativa de las especies de Fe en las muestras.

Muestra	Contenido de Fe (% p/p)	Distribución de especies de Fe					
		Cation aislado		Clústers de óxido de Fe y pequeñas nanopartículas		Nanopartículas de óxido de Fe de mayor tamaño	
		Area (%)	Fe (% p/p)	Area (%)	Fe (% p/p)	Area (%)	Fe (% p/p)
Fe/MCM-RHA(2.5)	2.3	19.0	0.44	34.5	0.8	46.4	1.06
Fe/MCM-RHA(5)	4.7	3.43	0.16	44.0	2.07	52.6	2.47
Fe/MCM-RHA(10)	8.7	3.66	0.32	48.8	4.25	47.5	4.13

Por otro lado, antes de probar la actividad catalítica, se realizaron una serie de ensayos preliminares para obtener las condiciones óptimas de reacción que maximicen la degradación del contaminante con el menor consumo de reactivos y lixiviación de hierro (resultados mostrados en Benzaquén et. al 2017). Además, se realizó un conjunto de ensayos en blanco. Los resultados demuestran que, en ausencia de radiación, sólo se obtiene un 14 % de degradación del ATZ tras 480 min cuando se emplea H₂O₂. No se observa degradación en ausencia tanto de radiación como de H₂O₂.

Así, se investigó la viabilidad de degradación de diferentes contaminantes, aplicando la reacción tipo foto-Fenton Heterogénea con diferentes cargas de Fe sobre el soporte MCM-RHA, bajo las mejores condiciones de reacción previamente establecidas en trabajos anteriores Benzaquén et al. (2017)

La Fig. 5 muestra la degradación de ATZ, PCT y BPA en función del tiempo para los diferentes catalizadores sintetizados, utilizando radiación UV-visible, temperatura ambiente, un pH cercano al neutro y manteniendo constante la concentración inicial de catalizador (C⁰_{CAT}), la concentración inicial de peróxido de hidrógeno (C⁰_{H₂O₂}) y la radiación. Como se observa en estas figuras, los catalizadores con las mayores cargas de metal mostraron una disminución importante en la actividad catalítica para todos los contaminantes evaluados. Cuando el contenido de Fe fue del 2.5 % p/p (Fe/MCM-RHA(2.5)), la degradación de todos los contaminantes alcanzó su valor máximo. En base a estos resultados, como se puede observar, el bifenol A fue el contaminante que alcanzó el mayor grado de degradación.

Como se ha señalado anteriormente, las muestras con altas cargas de hierro presentaron una mayor presencia de nanopartículas de óxido de hierro de mayor tamaño. Dichas especies, podrían estar bloqueando algunos sitios responsables de la actividad de los catalizadores. Así, en la

muestra con menor contenido de Fe, las especies de activas de metal estarían finamente dispersas en la estructura de sílice y activas para la fotodegradación.

Por último, previo a cada reacción se buscó alcanzar el equilibrio de adsorción de contaminante sobre el material. Esto se llevó a cabo poniendo en contacto la cantidad deseada de catalizador con la solución de contaminante bajo agitación, flujo de aire y oscuridad, por un período de 60 min. Finalmente, en todos los casos se estudió el posible "leaching" de metal, luego de finalizada la reacción. Los resultados obtenidos arrojaron valores menores a 0,8 ppm, por lo que, los materiales presentarían una considerable estabilidad.

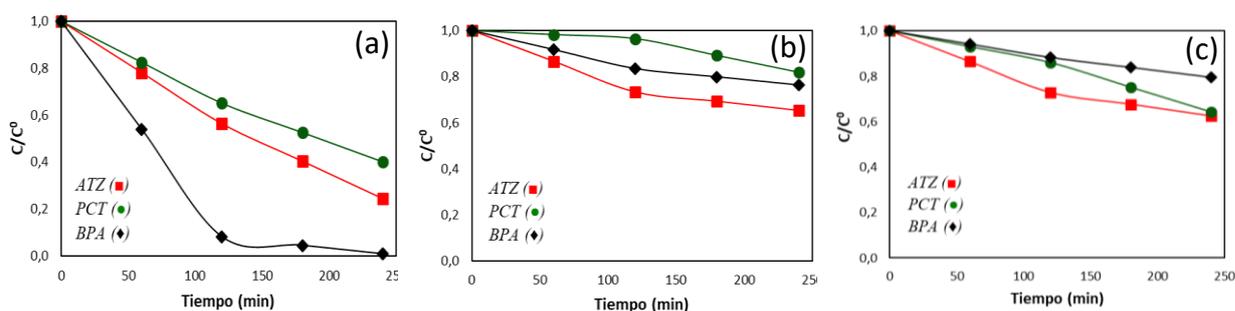


Figura 5. Concentración relativa de contaminantes en función del tiempo para el proceso foto-Fenton heterogéneo: para (a) Fe/MCM-RHA(2.5), (b) Fe/MCM-RHA(5) y (c) Fe/MCM-RHA(10).

Conclusiones

Los catalizadores de sílice se sintetizaron utilizando cáscaras de arroz como precursor de silicio. Esta metodología de síntesis resulta eficaz, sencilla y más respetuosa con el medio ambiente.

Todos los catalizadores mostraron una buena regularidad estructural preservando la mesoporosidad después de la incorporación del metal. La muestra con menor carga de Fe presentó el mayor porcentaje relativo de iones Fe³⁺ aislados. Mientras tanto, para las muestras con mayores cargas de metal se observó una mayor proporción de especies de óxido de Fe de mayor tamaño. La mayor eficiencia fotocatalítica (Fe/MCM-RHA(2.5)) es consistente con la mayor presencia de especies de Fe finamente dispersas y estabilizadas en el soporte.

Por último, la cáscara de arroz aparece como una fuente de sílice ecológica y barata para el desarrollo de catalizadores heterogéneos ecológicos para la degradación de diferentes DEs.

Referencias

Adam F., Appaturi J.N., Iqbal A. (2012) The utilization of rice husk silica as a catalyst: Review and

recent progress. *Catalysis Today* 190:2-14.

Benzaquén, T.B., Barrera, D.A., Carraro, P.M. et al. (2019) Nanostructured catalysts applied to degrade atrazine in aqueous phase by heterogeneous photo-Fenton process. *Environ Sci Pollut Res* 26.

Benzaquén T. B., Ochoa Rodriguez P. A., Canepa A. L., Casuscelli S. G., Elías V. R, Eimer G.A. (2020) Heterogeneous Fenton reaction for the treatment of ACE in residual waters of pharmacological origin using Fe-SBA-15 nanocomposites. *Molecular Catalysis* 481:110239

Brun N., Hesemann P., Esposito D. (2017) Expanding the biomass derived chemical space. *Chem. Sci.* 8:4724-4738.

Carraro P.M., Elías V.R., García Blanco A.A., Sapag K., Eimer G.A., Oliva M.I. (2014) Study of hydrogen adsorption properties on MCM- 41 mesoporous materials modified with nickel. *International Journal of Hydrogen Energy* 39:8749-8753.

Cuello N.I., Elías V.R., Rodríguez Torres C.E., Crivello M.E., Oliva M.I., Eimer G.A. (2015) Development of iron modified MCM-41 as promising nano-composites with specific magnetic behavior. *Microporous and Mesoporous Materials* 203:106–115.

De León, M.A., Sergio, M., Bussi, J. et al. (2019). Heterogeneous photo-Fenton process using iron-modified regional clays as catalysts: photonic and quantum efficiencies. *Environ Sci Pollut Res* 26, 12720–12730

Ding T.P., Ma GR, Shui M.X., Wan D.F., Li R.H. (2005) Silicon isotope study on rice plants from the Zhejiang province, China. *Chem Geol* 218:41–50.

Duque Ortiz S., Hernández Escobar N. C., Ortiz Bohórquez P. et al. (2019) Línea base cadena productiva del cultivo de arroz. Bogotá: UPRA. https://www.upra.gov.co/documents/10184/101496/20190611_DDT_LB-Arroz.pdf/a86401e0-d235-46fa-a749-abd1cf291352

Elías V.R., Crivello M.E., Herrero E.R., Casuscelli S.G., Eimer G.A. (2009) Some considerations to optimize the synthesis procedure and the structural quality of mesostructured silicas. *Journal of Non-Crystalline Solids* 355:1269-1273.

Esteban S., Gorga M., González-Alonso S. et al. (2014) Monitoring endocrine disrupting compounds and estrogenic activity in tap water from Central Spain. *Environ Sci Pollut Res* 21: 9297–9310

Liotta L.F., Gruttadauria M., Di Carlo G., Perrini G., Librando V. (2009). Review Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates. *Catalysts activity Journal of Hazardous Materials.* 162, 2–3, 588-606.

Mocarelli, P., Gerthoux, P. M., Patterson, D. G., Jr, Milani, S., Limonta, G., Bertona, M., Signorini, S., Tramacere, P., Colombo, L., Crespi, C., Brambilla, P., Sarto, C., Carreri, V., Sampson, E. J., Turner, W. E., and Needham, L. L. (2008). Dioxin exposure, from infancy through puberty,

produces endocrine disruption and affects human semen quality. *Environ. Health Perspect.* 116, 70-77.

Petrovic, M., Eljarrate, E., Lopez De Alda, M. J., and Barcelo, D. (2004). Endocrine disrupting compounds and other emerging contaminants in the environment: a survey on new monitoring strategies and occurrence data. *Anal. Bioanal. Chem.* 378:549–562.

Rai, U.N., Pal, A. (2002) Health Hazards of Heavy Metals. Available at http://isebindia.com/01_04/02-01-2.html Verified 24 November 2010.

Rouquerol F., Rouquerol J., Sing, K. (1999) Adsorption by Powders and Poros Solid. Elsevier Ltd.

Schantz, S.L., and Widholm, J.J. (2001) Cognitive effects of endocrinedisrupting chemicals in animals. *Environ. Health Perspect.* 109:1197-1206

Shen Y. (2017) Rice husk silica derived nanomaterials for sustainable applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 80:453-466.

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. *Chemical Engineering Journal* 264:899–935.

Taguchi A., Schüth F. (2005) Ordered mesoporous materials in catalysis. *Microporous and Mesoporous Materials* 77:1-45