

Penghasilan nanosilika menggunakan teknik mendapan (*Production of nanosilica using the precipitation technique*)

Noor Sarinah Mohd Noor

Kata kunci: abu sekam, mendapan, nanosilika, rawatan kimia, sekam padi

Pengenalan

Sekam padi (*Gambar 1*) merupakan lapisan pelindung luar biji padi yang dibuang semasa proses pengilangan beras. Anggaran sekam padi yang dihasilkan adalah sebanyak 20% daripada berat hasil pengilangan padi. Dianggarkan sebanyak 534,356 tan metrik sekam padi dihasilkan pada tahun 2022. Umumnya sekam padi dianggap sebagai sisa buangan pertanian yang tidak memiliki nilai ekonomi yang tinggi dan biasanya dilupuskan secara pembakaran terbuka oleh petani. Amalan membakar sekam padi ini adalah tidak mampan, mencemarkan alam sekitar dan menyumbang kepada pembebasan gas rumah kaca ke atmosfera. Namun, sejak kebelakangan ini, kesedaran terhadap potensi dan manfaat sekam padi dalam pertanian dan sektor perindustrian telah meningkat. Ini boleh dikaitkan dengan penggunaan sekam padi dalam industri pengeluaran bahan pembinaan bangunan, semikonduktor dan komposit. Potensi penggunaan sekam padi untuk penghasilan bahan-bahan industri tersebut disebabkan oleh kandungan silika dan bahan berserat yang tinggi dalam sekam padi. Komposisi kimia sekam padi terdiri daripada 46% selulosa, 26% lignin dan 20% silika. Justeru, banyak usaha telah dilaksanakan untuk mengekstrak silika daripada sekam padi. Walau bagaimanapun, kualiti silika daripada sekam padi bergantung kepada agronomi pengurusan padi (jenis padi, faktor geografi dan kandungan kimia tanah) dan kaedah penyediaan/pengekstrakan silika. Faktor-faktor ini akan mempengaruhi komposisi kimia dan kandungan silika dalam sekam padi.



Gambar 1. Sekam padi daripada proses pengilangan beras

Pada masa kini, aplikasi nanoteknologi dipergiatkan bagi membangunkan bahan bersaiz nano yang banyak digunakan oleh industri untuk menginovasi produk sedia ada agar berfungsi pada tahap yang lebih optimum, efisien dan unik. Penghasilan zarah nanosilika daripada abu sekam padi melibatkan pelbagai kaedah termasuk pembakaran langsung dalam keadaan yang sesuai, tindak balas fasa wap, kaedah pemendakan dan rawatan enzim. Selain itu, zarah nanosilika juga boleh dihasilkan menggunakan kaedah pengisaran basah atau kaedah penggilingan berkuasa tinggi (*high-power milling*). Gabungan kedua-dua kaedah ini boleh menghasilkan saiz zarah nanosilika yang spesifik. Tambahan lagi, saiz zarah yang lebih kecil dengan kawasan permukaan yang tinggi boleh dihasilkan melalui proses rawatan haba dan penggilingan. Bagi pengeluaran silika daripada sisa pertanian, teknik rawatan kimia menggunakan asid dan alkali digunakan. Kaedah rawatan kimia ini dikenali sebagai proses sol gel di mana nanosilika dihasilkan melalui teknik hidrolisis dan pemeluwapan garam bukan organik dengan kehadiran asid mineral atau bes sebagai pemangkin.

Kaedah penghasilan nanosilika daripada sisa sekam padi

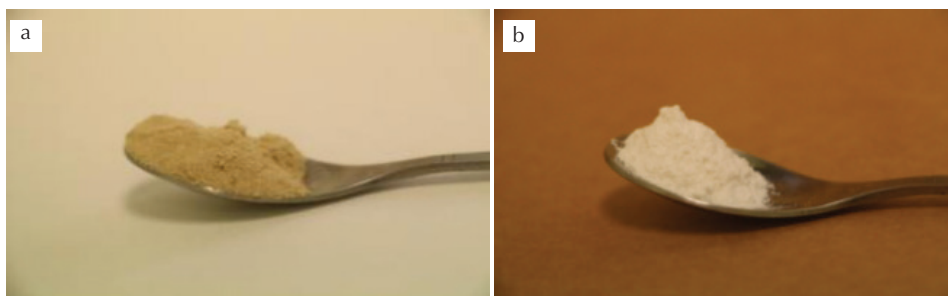
Dua kaedah penghasilan nanosilika daripada sisa pertanian sekam padi melibatkan (a) kaedah rawatan kimia dan (b) gabungan teknik pembakaran terkawal dan proses pemendapan.

Kaedah pertama: Rawatan kimia menggunakan asid dan alkali

Bagi penghasilan nanosilika melalui rawatan kimia, teknik ini menggunakan asid dan alkali melibatkan dua peringkat iaitu proses prarawatan dan selepas rawatan. Rawatan kimia dilaksanakan ke atas abu sekam padi bertujuan untuk membuang kotoran logam, meningkatkan luas permukaan dan menghasilkan abu silika putih yang terang dengan jumlah kandungan silika yang tinggi. Asid hidroklorik (HCl) dengan kepekatan 1 N (normaliti) telah dikenal pasti sebagai larutan asid yang terbaik untuk membuang kotoran logam dalam sekam padi. Asid HCl bukan sahaja berkesan membuang ion kalium (K^+), tetapi mampu menghasilkan nanosilika dengan luas permukaan yang maksimum. Bagi mendapatkan ketulenan serbuk silika yang tinggi, larutan HCl dipanaskan pada suhu 100 °C selama satu jam. Proses ini diikuti dengan penambahan alkali iaitu natrium hidroksida (NaOH) dan dikacau secara berterusan pada suhu 100 °C sehingga larutan natrium silikat daripada abu sekam padi dihasilkan. Larutan garam natrium silikat ini kemudiannya dimendapkan bawah keadaan berasid. Saiz zarah natrium yang diperolehi menggunakan rawatan kimia adalah berbeza bergantung kepada jenis asid yang digunakan. Saiz urutan zarah adalah seperti berikut: asid sitrik > asid oksalat > asid sulfurik (H_2SO_4) > HCl. Secara amnya, saiz garam yang lebih besar akan terperangkap dalam matriks gel kerana pembilasan yang tidak mencukupi semasa rawatan. Silika berstruktur nano boleh diperolehi menggunakan gabungan enzim, prarawatan asid dan pembakaran.

Kaedah kedua: Peringkat pertama – proses pembakaran

Bagi menghasilkan nanosilika menggunakan kaedah pembakaran dan pemendapan, sekam padi dalam bentuk serbuk digunakan. Sekam padi dihancurkan sehingga membentuk serbuk dan diayak untuk melepasi saiz 150 mesh menggunakan mesin Pemisah Vivo. Seterusnya, serbuk sekam padi dibersihkan menggunakan air suling dan dikeringkan selama 48 jam. Pembakaran serbuk sekam padi biasanya dilaksanakan dalam keadaan terkawal menggunakan relau untuk menghasilkan abu sekam padi berwarna putih. Penguraian haba abu sekam padi biasanya berlaku dalam tiga peringkat kehilangan jisim yang berbeza iaitu penyingkiran kelembapan (pengeringan), pembebasan bahan meruap (*devolatilisation*) dan pengoksidaan karbon. Namun begitu, suhu relau dan kedalaman dasar relau memberi kesan kepada kualiti abu sekam padi yang dihasilkan. Penggunaan suhu yang tinggi dan masa pembakaran yang lama tidak menghapuskan sepenuhnya sisa karbon dalam sampel sekam padi. Berdasarkan kajian yang dijalankan oleh MARDI, pembakaran serbuk sekam padi yang sesuai adalah pada suhu optimum 700 °C kerana pembentukan kandungan karbon yang minimum. Suhu pembakaran pada 700 °C dengan kadar pemanasan perlahan pada 4 °C per minit membakar sepenuhnya serbuk sekam padi sehingga membentuk abu berwarna putih (*Gambar 2*). Seterusnya, abu sekam padi yang dihasilkan akan digunakan dalam proses pemendapan untuk menghasilkan nanosilika.



Gambar 2. Serbuk sekam padi. (a) Serbuk sekam padi sebelum pembakaran dan (b) Abu sekam padi selepas dibakar pada suhu optimum 700 °C

Kaedah kedua: Peringkat kedua – proses pemendapan

Terdapat tiga langkah yang terlibat dalam penghasilan nanosilika daripada abu sekam padi menggunakan kaedah pemendapan. Langkah pertama adalah pengekstrakan silika daripada abu sekam padi diikuti dengan langkah kedua iaitu pembentukan gel silika, manakala langkah ketiga melibatkan pengekstrakan silika tulen melalui proses refluks.

Larutan NaOH digunakan untuk mengekstrak silika tulen daripada abu sekam padi. Walau bagaimanapun, berdasarkan kepada kaedah penghasilan nanosilika yang dibangunkan oleh MARDI, teknik pengekstrakan sedia ada telah diubah suai iaitu pada peringkat penapisan. Larutan NaOH berkepekatan 2.0 M (molariti) digunakan untuk mengekstrak silika tulen di mana sampel diemparkan dan tidak ditapis. Bagi proses ini, larutan abu sekam padi dipanaskan selama tiga jam dan dibiarkan sejuk. Langkah ini diikuti dengan membasuh abu

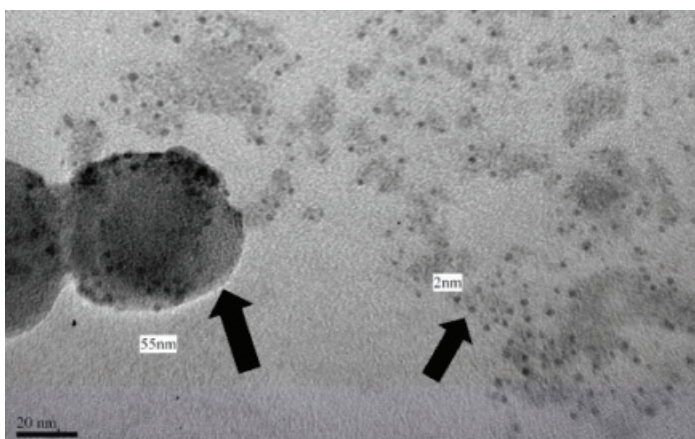
sekam padi dengan air ternyahion (*deionised water*) dan seterusnya sampel diemparkan pada kelajuan 3,000 rpm selama 15 minit sehingga garam natrium silikat terbentuk.

Proses seterusnya melibatkan penambahan asid sulfurik (H_2SO_4) berkepekatan 5.0 N kepada garam natrium silikat sehingga larutan mencapai pH 10. Larutan dibiarkan selama 10 jam dan pembentukan silika gel akan berlaku. Gel silika kemudian dihancurkan dan diemparkan untuk memisahkan garam terlarut daripada silika. Kaedah pengekstrakan silika tulen dilakukan secara refluks dengan proses pencucian berulang. Air ternyahion yang suam digunakan untuk mencuci silika yang dimendakkan dan seterusnya dikering beku (*freeze-dried*) pada suhu $-40\text{ }^\circ\text{C}$ sehingga ia menjadi serbuk.

Ciri-ciri nanosilika yang dihasilkan melalui teknik pemendapan

Morfologi permukaan serbuk nanosilika yang dihasilkan menggunakan teknik pemendapan adalah seperti dalam *Gambar 3*. Mikrograf transmisi elektron [*Transmission electron micrograph* (TEM)] menunjukkan zarah silika berbentuk sfera yang mempunyai purata diameter kira-kira 87 nm. Manakala, anak panah mewakili zarah silika bersaiz antara 55 nm dan 2 nm. Penggumpalan zarah dapat dilihat dalam mikrograf TEM pada pembesaran yang lebih tinggi. Struktur mikro menunjukkan butiran halus zarah berliang dan kebanyakan dianggarkan mempunyai diameter purata 2 nm dengan tepi yang licin seperti yang ditunjukkan oleh anak panah hitam. Saiz zarah yang lebih kecil mempunyai kecenderungan untuk melekat pada zarah bersaiz lebih besar.

Purata ketumpatan zarah nanosilika ialah 2.94 g cm^{-3} dengan kandungan silika sebanyak 60.62%. Luas permukaan spesifik serbuk nanosilika ialah $18.24\text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Luas permukaan serbuk sekam padi adalah berbeza berdasarkan kaedah rawatan sampel dan teknik pemprosesan yang digunakan. Selain itu, pembakaran serbuk sekam padi yang mempunyai luas permukaan $2.68\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ pada suhu tinggi ($700\text{ }^\circ\text{C}$) dan diikuti dengan proses mendapan akan meningkatkan luas permukaan abu sekam padi ($12.87\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) dan nanosilika ($18.24\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) (*Jadual 2*). Peningkatan luas permukaan ini disebabkan



Gambar 3. Mikrograf transmisi elektron (TEM) bagi zarah nanosilika yang diekstrak daripada abu sekam padi

oleh kehilangan selulosa, hemiselulosa dan lignin semasa proses pembakaran. Tambahan lagi, kandungan silika dalam nanosilika juga turut meningkat iaitu 60.62% (*Jadual 3*) berbanding dalam bentuk sebelumnya (serbuk sekam padi dan abu sekam padi). Proses kimia yang terlibat dalam kaedah pemendapan dapat menyingkirkan sisa karbon. Perbandingan komposisi kimia bagi serbuk sekam padi, abu sekam padi dan nanosilika adalah seperti yang dirumuskan dalam *Jadual 3*.

Jadual 2. Luas permukaan, isi padu liang dan purata diameter liang serbuk sekam padi, abu sekam padi dan nanosilika

Sampel	Luas permukaan (m ² g ⁻¹)	Isi padu liang (ccg ⁻¹)	Purata diameter liang (Å)*
Serbuk sekam padi	2.68	0.0079	25.35
Abu sekam padi	12.87	0.0772	35.22
Nanosilika	18.24	0.1483	17.64

*Å = Amstrong

Jadual 3. Komposisi kimia bagi serbuk sekam padi, abu sekam padi dan nanosilika

Unsur	Serbuk sekam padi	Abu sekam padi	Nanosilika
	Komposisi (%)		
Silika	58.84	56.70	60.62
Kalium	28.38	27.54	24.08
Kalsium	6.11	7.35	6.07
Sulfur	3.02	3.32	4.15
Besi	1.51	2.75	1.88
Kuprum	0.41	0.35	0.25
Magnesium	1.43	1.46	1.06
Zink	0.29	0.40	0.28

Kesimpulan

Penghasilan nanosilika daripada sisa pertanian sekam padi menggunakan kaedah pemendapan melalui rawatan kimia mampu menghasilkan saiz zarah nanosilika dalam julat 87 nm, 53 nm dan 2 nm. Zarah nanosilika berbentuk sfera dan mempunyai kandungan silika tulen sebanyak 60.62% dengan luas permukaan 18.24 m²g⁻¹. Teknik pemendapan ini adalah mudah dan boleh diaplikasikan oleh pengusaha kilang padi untuk menghasilkan nanosilika dan sekali gus membantu mengurangkan masalah pembakaran terbuka sekam padi yang memberi kesan negatif kepada alam sekitar.

Penghargaan

Penulis ingin menyampaikan penghargaan kepada MARDI atas dana penyelidikan (Projek No: 03-03-08-SF0184) yang digunakan sepanjang kajian. Penghargaan turut diberikan kepada kakitangan yang membantu secara langsung dan tidak langsung dengan kajian ini.

Bibliografi

- Carmona, V. B., Oliveira, R. M., Silva, W. T. L, Mattoso, L. H. C., & Marconcini, J. M. (2013). Nanosilica from rice husk: Extraction and characterization. *Industrial Crops and Products*, 43, 291–296.
- Chandrasekhar, S., Pramada, P. N., & Praveen, L. (2005). Effect of organic acid treatment on the properties of rice husk silica. *Journal of Materials Science*, 40, 6535–6544.
- Chakraverty, A., Banerjee, H. D., & Pandey, S. K. (1988). Studies on thermal decomposition of rice straw. *Thermochimica Acta*, 120, 241–255.
- Conradt, R., Pimkhaokham, P., & Leela-Adisorn, U. (1992). Nano-structured silica from rice husk. *Journal Non-crystalline Solids*, 145, 75–79.
- Della, V. P., Kuhn, I., & Hotza, D. (2002). Rice husk as an alternate source for active silica production. *Journal Material Letters*, 57, 818–821.
- Farook, A., Ismail, A. R., & Muhammad, I. S. (1990). Production and characterization of rice husk ash as a source of pure silica. *J. Seramik*, 89, 261–273.
- Jal, P. K., Sudarshan, M., Saha, A., Patel, S., & Mishra, B. K. (2004). Synthesis and characterization of nanosilica by precipitation method. *J. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 240, 173–178.
- Kalapathy, U., Proctor, A., Shultz, J. & (2002) An improved method for production of silica from rice hull ash. *J. Bioresource Technology* 85, 285–289.
- Liou, T.-H., & Yang, C.-C. (2011). Synthesis and surface characteristics of nanosilica produced from alkali-extracted rice husk ash. *J. Materials Science and Engineering: B*, 176(7), 521–529.
- Liou, T.-H., (2004a). Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk. *J. Materials Science and Engineering: A*, 364(1–2), 313–323.
- Liou, T.-H. (2004b). Evolution of chemistry and morphology during carbonization and combustion of rice husk. *J. Carbon*, 42, 785–794.
- Pijam, N., Taroenworluch, A., Sunsaneeyametha, W., & Stevens, R. (2010). Synthesis and characterization of nanosized silica gels formed under controlled conditions. *Powder Technology*, 203 (3), 462–468.

- Rahman, I. A., & Padavettan, V. (2012) Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites—a review. *Journal of Nanomaterials*, 1–15.
- Real, C., Alcala, M. D., Criado, J. M. (1996). Preparation of silica from rice husks. *J. Am. Ceram. Soc.* 79, 2012–2016.
- Thuadajj, N., & Nuntiya, A. (2008). Preparation of nanosilica powder from rice husk ash by precipitation method. *Chiang Mai J. Sci.* 35(1), 206–211.
- Umeda, J., & Kondoh, K. (2010). High purification of amorphous silica originated from husks by combination of polysaccharide hydrolysis and metallic impurities removal. *Ind. Crop. Prod.* 32, 539.
- Wu, G., Wang, J., Shen, J., Yang, T., Zhang, Q., Zhou, B., Beng, Z., Bin, F., Zhou, D., & Zhang, F. (2000). Properties of sol-gel derived scratch-resistant nano-porous, silica films by a mixed atmosphere treatment. *J. Non-cryst. Solids.* 275, 167.
- Yalcin, N., & Sevinc, V. (2001). Studies on silica obtained from rice husk. *Ceramics International*, 27, 219–224.

Ringkasan

Kajian ini meneroka penghasilan nanosilika daripada abu sekam padi melalui kaedah pemendapan kimia. Proses ini bermula dengan pembakaran terkawal serbuk sekam padi pada suhu 490 – 800 °C dengan kadar pemanasan 4 – 10 °C/min. Suhu optimum pembakaran ialah 700 °C dengan kadar pemanasan 4 °C/minit yang menghasilkan abu putih berkandungan silika tinggi dan sisa karbon minimum. Tiga langkah utama terlibat dalam penghasilan nanosilika ini: (1) pengekstrakan silika menggunakan larutan NaOH (2.0 M) pada suhu 100 °C, (2) pembentukan gel silika melalui penambahan H₂SO₄ dan (3) penulenan silika menggunakan proses refluks dan pengeringan beku. Zarah nanosilika yang dihasilkan bersaiz 2 – 87 nm dan berbentuk sfera seperti yang ditunjukkan melalui mikroskop TEM. Nanosilika yang dihasilkan mempunyai luas permukaan spesifik sebanyak 18.24 m²/g dan ketulenan silika sebanyak 60.62%. Perbandingan antara serbuk sekam, abu dan nanosilika menunjukkan peningkatan ketara dari segi luas permukaan dan kandungan silika, hasil daripada penyingkiran komponen organik semasa proses pembakaran dan rawatan kimia. Kajian ini membuktikan bahawa nanosilika boleh dihasilkan secara mampan daripada sisa pertanian, sekali gus mengurangkan masalah pelupusan sekam padi dan menyumbang kepada pembangunan industri yang lebih mesra alam.

Summary

The study explores the synthesis of nanosilica from rice husk ash using a chemical precipitation method. The process begins with the controlled combustion of rice husk powder at temperatures ranging from 490 – 800 °C, with a heating rate of 4 – 10 °C/min. Optimal conditions (700 °C, 4 °C/min) were found to produce white ash with minimal carbon residues, which is rich in silica content. The precipitation process consists of three main steps: (1) extraction of silica from the ash using 2.0 M NaOH at 100 °C, (2) gel formation via acidification using H₂SO₄ and (3) purification of silica through reflux and freeze-drying. The result is nanosilica particles with sizes ranging from 2 – 87 nm. TEM images revealed spherical particles with smooth edges and a tendency for smaller particles to agglomerate on larger ones. The resulting nanosilica demonstrated a specific surface area of 18.24 m²/g and a silica purity of 60.62%. Comparisons between raw husk, ash and nanosilica showed a marked increase in surface area and silica content, attributed to the removal of organic components during combustion and the effectiveness of chemical treatments. This research highlights a sustainable method for producing nanosilica from agricultural waste, offering a valuable alternative to reduce rice husk disposal issues and support environmentally friendly industrial applications.

Pengarang

Noor Sarinah Mohd Noor

Pusat Penyelidikan Sains Tanah, Air dan Baja, Ibu Pejabat MARDI,

Persiaran MARDI-UPM, 43400 Serdang, Selangor

E-mel: sarinah@mardi.gov.my