

# ESTIMACION DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS Y TIEMPO DE VIDA DE LA CÁSCARA DE ARROZ Y ARCILLA MEDIANTE LA TÉCNICA DE ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

## KINETIC PARAMETERS AND LIFETIME ESTIMATION OF RICE HUSK AND CLAY BY USING THE THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS (TGA)

POSIDIA PINEDA GOMEZ

*Universidad Nacional de Colombia – Sede Manizales y Universidad de Caldas, ppinedag@unal.edu.co*

CLAUDIA MILENA BEDOYA HINCAPIÉ

*Universidad Nacional de Colombia – Sede Manizales, cbedoyah@unal.edu.co*

ANDRES ROSALES RIVERA

*Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales, arosalesr@unal.edu.co*

Recibido para revisar julio 27 de 2009, aceptado mayo 25 de 2010, versión final junio 25 de 2010

**RESUMEN:** La cáscara de arroz y la arcilla son materiales comúnmente usados en procesos agrícolas e industriales, por lo cual es de interés científico el estudio de la cinética de sus descomposiciones térmicas en diferentes atmósferas. En este trabajo se estimaron los parámetros cinéticos (energía de activación, orden de reacción y factor preexponencial) y el tiempo de vida que caracterizan el proceso de descomposición de la cáscara de arroz y la arcilla, mediante el uso de la técnica de análisis termogravimétrico (TGA). Se usaron en ambos casos atmósferas de nitrógeno y aire exponiendo las muestras a un programa de temperatura controlada en un rango de temperatura ambiente hasta 800 °C, con velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Para la determinación de los parámetros cinéticos se utilizó un método basado en la linealización de la ecuación de Arrhenius, cuya solución se obtuvo por medio del software StatGraphics Plus 5.1. Los resultados obtenidos en el caso de la cáscara de arroz, presentan parámetros cinéticos y tiempos de vida inferiores a los mostrados por la arcilla, indicando para esta última alta durabilidad y resistencia a la degradación.

**PALABRAS CLAVE:** Cinética de descomposición, análisis térmico, tiempo de vida.

**ABSTRACT:** Rice husk and clay are materials commonly used in agricultural and industrial processes, for this reason the study of thermal decomposition kinetics in different environments is of scientific interest. In this work the kinetic parameters (activation energy, reaction order and preexponential factor) that characterize the rice husk and clay decomposition processes were calculated by using the thermogravimetric analysis technique (TGA). In the testing, nitrogen and air atmospheres were used and the samples were subject to temperature ramps from room temperature to 800 °C, with a heat rate of 10 °C/min. In order to determine the kinetic parameters a method based in the linealized Arrhenius's equation was used. The solution was obtained with StatGraphics Plus 5.1 software. Rice husk results showed kinetic parameters and lifetime lower to those for the clay, explained by its high durability and degradation resistance.

**KEYWORDS:** Decomposition kinetic, thermal analysis, lifetime.

## 1. INTRODUCCION

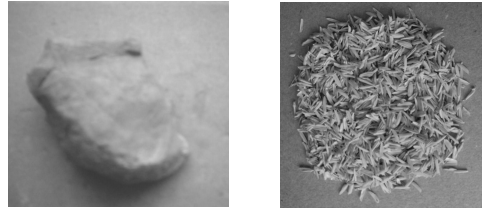
La cinética de procesos de descomposición térmica en residuos sólidos, biomásicos y otros materiales, ha sido ampliamente estudiada por la técnica de análisis termogravimétrico (TGA) [1-4]. Las curvas termogravimétricas obtenidas permiten evaluar parámetros cinéticos como la energía de activación, el factor preexponencial y el orden de reacción, mediante métodos matemáticos que caracterizan la degradación. En la literatura se encuentran reportes de parámetros cinéticos para diversos materiales obtenidos con diferentes métodos, uno de ellos es basado en la ecuación de Arrhenius en forma linealizada [5-8]. En este método se utilizan los resultados de un experimento TGA a una velocidad de calentamiento determinada, lo cual permite disminuir costos y obtener resultados igualmente confiables respecto a otros métodos como Flynn-Wall-Ozawa y Kissinger [9,10], que requieren numerosos experimentos TGA a diferentes velocidades de calentamiento. El conocimiento de estos parámetros cinéticos permite estimar el tiempo de vida [11] útil para establecer posibles aplicaciones de un material de interés [10]. Este estudio es de gran importancia en residuos agrícolas y en otros, presentes en considerables cantidades como la cáscara de arroz y arcilla. La cáscara de arroz es uno de los subproductos de la industria molinera que debido a sus grandes cantidades, genera considerable impacto ambiental [12]. Por otra parte la arcilla ha cumplido un rol significativo en la vida del hombre con sus múltiples aplicaciones, a causa de su amplio rango de propiedades [13].

En este trabajo se presenta la estimación de los parámetros cinéticos y tiempo de vida de la cáscara de arroz y arcilla de variedades encontradas en departamentos de Tolima y Caldas (Colombia) respectivamente. Para la caracterización térmica de las muestras se empleó el equipo de análisis termogravimétrico TGA. El ajuste de los datos obtenidos desde las curvas termogravimétricas a una ecuación de Arrhenius en su forma linealizada, permitió hallar los parámetros cinéticos y el tiempo de vida de los materiales en estudio.

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La cáscara de arroz utilizada para este estudio fue procedente del departamento del Tolima (Colombia)

y sin tratamiento químico previo. Sus dimensiones fueron  $9.0 \pm 1.0$  mm de longitud y  $2.0 \pm 0.2$  mm de grosor. La arcilla procedente de un suelo arcillo-limoso de la zona de Caldas (Colombia), se analizó a través de pruebas de tamaño de partícula (granulometría), y contenido de humedad (prueba de límites: líquido y plástico) para confirmar su condición arcillosa. Las características físicas de las muestras se pueden observar en la figura 1.



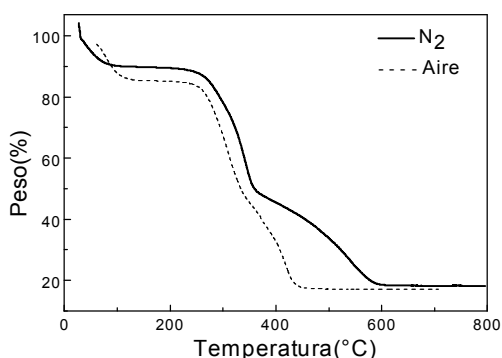
**Figura 1.** Características físicas de los materiales bajo análisis

Así mismo, se obtuvo del porcentaje de humedad contenida en ambas muestras mediante el empleo de un equipo detector de humedad por infrarrojo, bajo un tiempo de secado de 15 min a una temperatura de 100 °C. Los resultados mostraron porcentajes de 14.3% de agua en la cáscara de arroz y de 39% en la arcilla. El estudio cinético de degradación térmica de las muestras se realizó empleando el equipo TGA Q500 de TA Instruments. Las muestras de cáscara de arroz, dispuestas en forma de delgados hilos de 1.5 mm de espesor, y arcilla fueron distribuidas uniformemente en charolas de platino en cantidades de  $10 \pm 0.2$  mg. Éstas se sometieron a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en un programa de temperatura convencional desde temperatura ambiente hasta 800 °C, y atmósferas de nitrógeno (grado analítico) y aire (alta pureza). Con el fin de asegurar la confiabilidad de los resultados derivados de las curvas termogravimétricas, los experimentos térmicos se realizaron por triplicado para cada muestra.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las figuras 2 y 3 muestran las curvas termogravimétricas TG y sus derivadas DTG, para muestras de cáscara de arroz en atmósferas de aire y nitrógeno. Las curvas presentan dos

zonas de descomposición claramente distinguibles por los picos DTG (figura 3). Estas corresponden a la pérdida de agua y descomposición de los materiales lignocelulósicos evidenciada en la figura 2. En esta curva en atmósfera de nitrógeno, la pérdida de peso para temperaturas menores a 100 °C es producida por la liberación aproximada de un 10% de agua enlazada superficialmente en la muestra tomada. La primera zona es atribuida a la descomposición de la hemicelulosa desde 190 °C hasta 365 °C, y celulosa en el rango 240-385 °C, y al inicio de descomposición de la lignina en 240°C. La segunda zona de descomposición se debe a las etapas finales de descomposición de la lignina en 600 °C. Tempranos estudios de Ramiah [14], y Shafizadeh y DeGroot [15] en la descomposición de los componentes individuales en materiales lignocelulósicos (hemicelulosa, celulosa y lignina), indica que la descomposición de la hemicelulosa inicia primero, seguida por la celulosa y finalmente por la lignina. Con el interés de usar la cáscara de arroz en tecnologías de conversión termoquímicas, muchos investigadores han estudiado sus rangos de descomposición. Por ejemplo, K. G. Mansaray [12] en su estudio de degradación de la cáscara reportó rangos de descomposición de 184 °C a 380 °C para la descomposición de la hemicelulosa y celulosa, y de 380°C a 500 °C para la lignina [16-20]. Así mismo, Shafizadeh y DeGroot [15] y Antal [21] estudiaron la descomposición termoquímica de los materiales lignocelulósicos que se presenta en el rango 150°C-500°C, de la forma: 150-350°C - hemicelulosa, 275-350 °C - celulosa y 250-500°C - lignina.

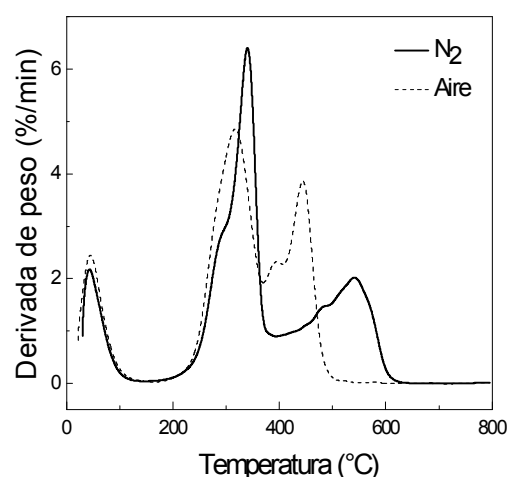


**Figura 2.** Curvas TG en atmósferas de nitrógeno y aire para muestras de cáscara de arroz

**Figure 2.** TG plots in nitrogen and air atmospheres for rice husk samples

En la descomposición de la cáscara en atmósfera de aire (ver figura 2) se distinguen rangos de descomposición menores a los hallados en atmósfera de nitrógeno. Desde las figuras 2 y 3 los rangos de descomposición descritos por las temperaturas:  $T < 100$  °C, 170-340 °C, 230-370°C y 230-500 °C, son atribuidos a la liberación de un 13% de agua, descomposición de la hemicelulosa, celulosa y lignina, respectivamente. Estos rangos indican que en atmósfera de aire el proceso de descomposición se desplaza hacia menores temperaturas.

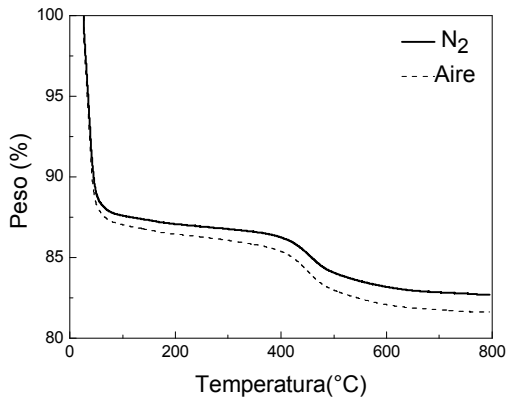
En las figuras 4 y 5 se muestran las curvas de pérdida de peso TG y DTG de la arcilla en atmósferas de nitrógeno y aire, caracterizadas por la existencia de una sola zona de descomposición (figura 5). Ambas curvas presentan en el rango 25-110°C una pérdida de peso del 17% atribuida a la eliminación de agua físicamente absorbida entre las láminas arcillosas.



**Figura 3.** Curvas DTG en atmósferas de nitrógeno y aire para muestras de cáscara de arroz

**Figure 3.** DTG plots in nitrogen and air atmospheres for rice husk samples

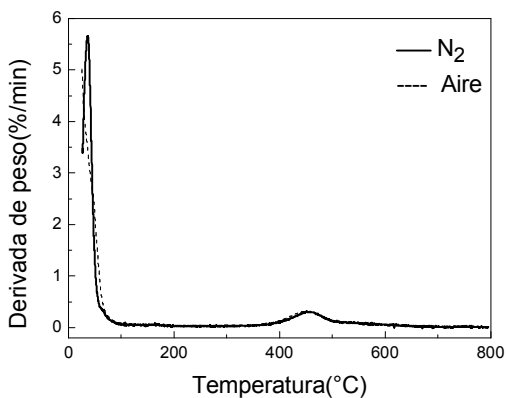
Teniendo en cuenta que la arcilla analizada es altamente plástica por su porcentaje de humedad del 39%, la liberación del 22% de agua enlazada se dará gradualmente a temperaturas entre 200-350°C [22].



**Figura 4.** Curvas TG en atmósfera de nitrógeno y aire para muestras de arcilla

**Figure 4.** TG plots in nitrogen and air atmospheres for clay samples

La deshidroxilación de los minerales arcillosos ocurre en un amplio rango de temperatura (250-900°C) como es reportado por G. Lipta [23] y C.M. Earnest [24]. Según estos autores, en este rango de descomposición se presenta la deshidratación de la hidromagnesita ( $4(\text{MgCO}_3)\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) en el rango 250-280°C,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  en 350-420 °C y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  entre 400 y 520 °C, posteriormente la descomposición del carbonato de manganeso en 450-520 °C y del carbonato de calcio asociado al rango 700-900 °C. La pérdida de peso a estas temperaturas también se debe a la descomposición de carbonatos, componentes orgánicos y a la eliminación de  $\text{CO}_2$  [22].



**Figura 5.** Curvas DTG en atmósferas de nitrógeno y aire para muestras arcilla

**Figure 5.** DTG plots in nitrogen and air atmospheres for clay samples

En un experimento TGA el equipo registra datos experimentales que son empleados para el análisis de la cinética de reacción. Usualmente el cambio de masa empleado para estudiar la cinética de la reacción en estado sólido, se define de acuerdo al grado de avance de la conversión de masa ( $\alpha$ ) [1,4,25]:

$$\alpha = \frac{m_o - m}{m_o - m_f} \quad (1)$$

Donde  $m_o$ ,  $m$  y  $m_f$  indican la masa inicial, actual y final de la reacción respectivamente.

Considerando la velocidad de conversión de la masa (ecuación 2) [1] y una ley tipo Arrhenius [1,10] (ecuación 3), la cinética de descomposición es expresada como se indica en la ecuación 4:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \quad (2)$$

$$k = -A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(1 - \alpha)^n \quad (4)$$

Siendo  $k$  la constante de velocidad de reacción,  $n$  el orden de reacción,  $A$  el factor preexponencial,  $E$  la energía de activación,  $R$  la constante universal de los gases y  $T$  la temperatura absoluta.

Tomando logaritmo neperiano a ambos miembros, la ecuación 4 puede ser escrita de la forma:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(A) - \frac{E}{RT} + n \ln\left(\frac{m - m_f}{m_o - m_f}\right) \quad (5)$$

La ecuación (5) se ajustada a la siguiente ecuación linealizada [5,6]:

$$y = B + Cx + Dz \quad (6)$$

Donde  $B$ ,  $C$  y  $D$  son constantes que definen los parámetros cinéticos  $A$ ,  $E$  y  $n$  respectivamente, y  $x$ ,  $y$ , y  $z$  variables [6]. Las relaciones entre estas cantidades son definidas de la forma:

$$x = \frac{1}{RT}; y = \ln \left\{ \left[ -1 / (m_0 - m_f) \right] \left[ \frac{dm}{dt} \right] \right\}$$

$$z = \ln \left[ \frac{(m - m_f)}{(m_o - m_f)} \right]$$

$$B = \ln(A) \tag{7}$$

$$C = -E$$

$$D = n$$

Los parámetros cinéticos se obtuvieron a partir del ajuste de los datos desde las curvas termogravimétricas para cada material en su primera zona de descomposición (cáscara de arroz) o única zona de descomposición (arcilla) según la ecuación 6, mediante el software StatGraphics Plus 5.1. La tabla 1 muestra los resultados para la cáscara de arroz y la arcilla en sus respectivos rangos de temperatura ( $T_r$ ) para la zona de descomposición considerada. Los coeficientes de correlación obtenidos en el ajuste para los datos reportados en la tabla 1 fueron: 0.991 (en  $N_2$ ) y 0.988 (en aire) para la cáscara de arroz, 0.985 (en  $N_2$ ) y 0.989 (en aire) para el caso de la arcilla. Se obtuvieron valores de parámetros cinéticos similares pero menores a los reportados por K.G Mansaray *et al.* [6] para diferentes clases de cáscara de arroz provenientes de USA y África. Esto es atribuido a la variación en celulosa, lignina y otros constituyentes, de acuerdo al clima y ubicación geográfica de crecimiento de la planta de arroz [26]. No obstante fueron similares a los obtenidos por A. Sharma *et al.* [27] a diferentes velocidades de calentamiento (5, 10, 20, 50 y 100°C/min).

**Tabla 1.** Parámetros cinéticos para muestras de cáscara de arroz (\*) y arcilla (\*\*)

**Table 1.** Kinetic parameters for rice husk (\*) and clay (\*\*) samples

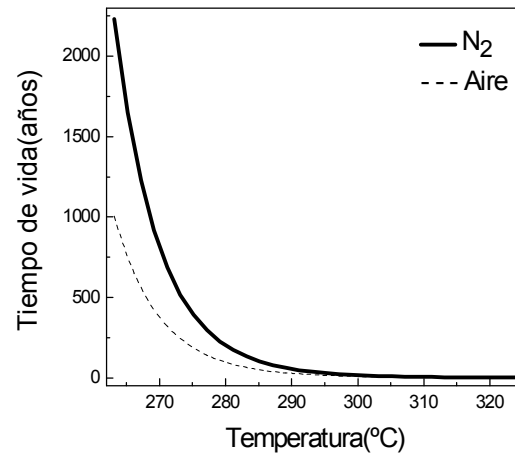
	$T_r$ [°C]	E[kJ/mol]	A[ $\text{min}^{-1}$ ]	n[-]
* $N_2$	190-385	87.36	$9.62E^6$	1.09
*Aire	170-370	84.91	$6.91E^6$	0.74
** $N_2$	360-680	170.11	$8.98E^{11}$	5.56
**Aire	350-660	152.09	$4.59E^{10}$	4.85

Aunque no se encontraron reportes de parámetros cinéticos para la arcilla, por su presencia abundante en la tierra se esperaban altos valores que verificaran su alta durabilidad, como es mostrado por la tabla 1.

Se observa el incremento en los parámetros cinéticos en ambas muestras en la atmósfera de nitrógeno, la cual es poco reactiva en estos materiales. Por el contrario, la atmósfera de aire acelera el proceso descomposición, alterando los parámetros cinéticos en relación a los hallados en atmósfera inerte de nitrógeno. Al integrar la ecuación 4 se obtiene la relación para la estimación del tiempo de vida [10]:

$$t_r = \frac{(1 - 0.95^{1-n})}{A(1-n)} \exp(E/RT) \tag{8}$$

Con los parámetros cinéticos mostrados en la tabla 1, se realizaron curvas de tiempo de vida en función de la temperatura para las muestras de estudio (figuras 6 y 7). Se observa una relación exponencial de manera decreciente entre estas variables, en la atmósfera en que toma lugar la descomposición.



**Figura 6.** Efecto de la atmósfera en el tiempo de vida de la cáscara de arroz

**Figure 6.** Atmosphere effect in rice husk lifetime

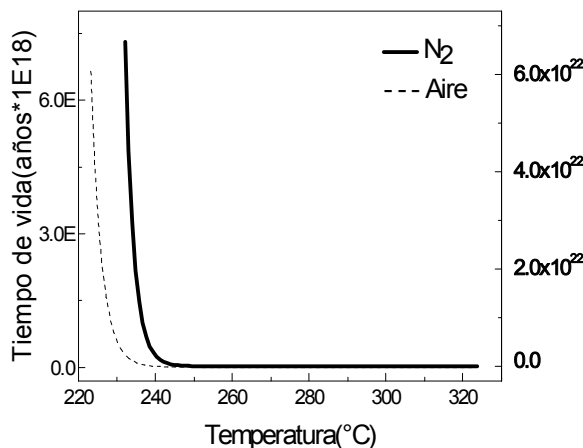
En la figura 6 se observa para la cáscara de arroz, una descomposición rápida por las reacciones de oxidación que se presentan en la atmósfera de aire, mientras que en atmósfera de nitrógeno se retarda el proceso de degradación. Es importante señalar que el tiempo de vida de la cáscara para temperaturas en el rango de 0 a 40 °C disminuyó casi a la mitad al comparar efectos de las atmósferas aire y nitrógeno (ver tabla 2).

**Tabla 2.** Tiempo de vida de la cáscara de arroz a diferentes temperaturas**Table 2.** Rice husk lifetime at different temperatures

T(°C)	0	20	30	40
t (años), N <sub>2</sub>	517.43	37.50	11.50	3.80
t (años), Aire	242.65	18.93	5.99	2.04

La cáscara además de estar compuesta por materiales fibrosos biodegradables, su alto contenido de sílice [26,28] hace que su descomposición sea muy lenta en ambas atmósferas y ambientalmente se perciban efectos de contaminación por su acumulación en grandes cantidades [29,30].

En la figura 7 se observan tiempos de vida aún mayores, en atmósfera de nitrógeno para la arcilla. A temperaturas muy altas, el tiempo de vida de la arcilla tiende a comportarse de manera casi estable para ambas atmósferas. El aspecto más notable en estas curvas se aprecia a bajas temperaturas ( $T < 0^\circ\text{C}$ ), en donde la exponencial decreciente se estabiliza más rápido en atmósfera de aire.

**Figura 7.** Efecto de la atmósfera en el tiempo de vida de la arcilla**Figure 7.** Atmosphere effect in clay lifetime

Los altos valores de tiempo de vida de la arcilla son mostrados en la tabla 3 para temperaturas de 20, 30 y 40°C. Estos resultados señalan la alta durabilidad y estabilidad de la arcilla.

**Tabla 3.** Tiempo de vida de la arcilla a diferentes temperaturas**Table 3.** Clay lifetime at different temperatures

T(°C)	20	30	40
t (años), N <sub>2</sub>	$2.1 \times 10^{13}$	$2.1 \times 10^{12}$	$2.4 \times 10^{11}$
t(años), Aire	$2.1 \times 10^{10}$	$2.7 \times 10^9$	$3.9 \times 10^8$

#### 4. CONCLUSIONES

Los parámetros cinéticos para la cáscara de arroz y arcilla fueron hallados mediante un método basado en la ecuación tipo Arrhenius linealizada a partir de datos de un solo experimento TGA. Los parámetros encontrados para la cáscara de arroz fueron similares a los reportados por K.G Mansaray [6] y A. Sharma [27]. En el caso de la arcilla no se encontraron reportes, sin embargo como se esperaba, se obtuvieron altos valores en sus parámetros cinéticos y estimación del tiempo de vida, por su abundancia en la tierra y composición química que la hacen resistente a la degradación ambiental. El efecto de atmósferas de descomposición como nitrógeno y aire se evaluó sobre la cinética de descomposición y tiempo de vida de cada una de las muestras en estudio. Las curvas de tiempo de vida en función de la temperatura presentaron una relación exponencial decreciente en la cual, la cáscara exhibió altos tiempos por su baja biodegradabilidad, mientras la arcilla mostró alta durabilidad y resistencia a la degradación, para cada caso mayor en atmósfera inerte de nitrógeno.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Dirección Nacional de Investigaciones y a la DIMA por su apoyo financiero para la realización de este trabajo, en el semillero de investigación titulado "*Diseño y producción de un polímero sintético obtenido a partir de la cáscara de arroz y análisis de sus propiedades mecánicas y térmicas*".

## REFERENCIAS

- [1] ZHAOSHENG Y. , XIAOQIAN M. AND AO L. Kinetic studies on catalytic combustion of rice and wheat straw under air- and oxygen-enriched atmospheres, by using thermogravimetric analysis, *Biomass and Bioenergy*, 32, 1046 – 1055, 2008.
- [2] SANCHEZ M.E., OTERO M., GÓMEZ X. AND MORÁN A. Thermogravimetric kinetic analysis of the combustion of biowastes, *Renewable Energy*, 34, 1622–1627, 2009.
- [3] NA D., YU-FENG Z. AND YAN W. Thermogravimetric analysis and kinetic study on pyrolysis of representative medical waste composition, *Waste Management*, 28, 1572–1580, 2008.
- [4] MELGAR A., BORGE D And PÉREZ J. F. Estudio cinético del proceso de devolatilización de biomasa lignocelulósica mediante análisis Termogravimétrico para tamaños de partícula de 2 a 19 mm, *Revista Dyna*, 155, 123-131, 2008.
- [5] BHUIYAN M.N.A., MURAKAMI K. AND OTA M. On thermal stability and chemical kinetics of waste newspaper by thermogravimetric and pyrolysis analysis, *J. of Environment and Engineering*, 3(1), 1-12, 2008.
- [6] MANSARAY K.G. AND GHALY A.E. Determination of kinetic parameters of rice husks in oxygen using thermogravimetric analysis, *Biomass & Energy*, 17, 19-31, 1999.
- [7] GOLDFARB I.J., GUCHAN R. AND MEEKS A.C. Kinetic analysis of thermogravimetry. Part II. Programmed temperatures, Report No. ARML-TR-68-181. Ohio: Air Force Laboratory, Wright-Patterson AFB, 1968.
- [8] DUVVURI M.S., MUHLENKAMP S.P., IQBAL K.Z. AND WELKER J.R. The pyrolysis of natural fuels. *Journal of Fire and Flammability*, 6(2), 468-477, 1975.
- [9] BUDRUGEAC P., SEGAL E., PEREZ-MAQUEDA L.A. AND CRIADO J.M. The use of the IKP method for evaluating the kinetic parameters and the conversion function of the thermal dehydrochlorination of PVC from non-isothermal data, *Polymer Degradation and Stability*, 84, 311-320, 2004.
- [10] PRIETO N., PINEDA P., ROSALES-RIVERA A. AND PÉREZ C. Estimación del tiempo de vida para el Poliestireno 1170 por las técnicas de Análisis Termogravimétrico Estándar y Modulado, *Revista Colombiana de Física*, 38, 477-480, 2006.
- [11] HOWELL B.A. The utility of variable temperature techniques in the determination of kinetic parameters, *Thermochimica Acta*, 388, 275-281, 2002.
- [12] MANSARAY K. G. AND GHALY A. E. Thermal degradation of rice husks in nitrogen atmosphere, *Bioresource Technology*, 65, 13-20, 1998.
- [13] KONTA J. Clay and man: Clay raw materials in the service of man, *Applied Clay Science*, 10, 275-335, 1995.
- [14] SHAFIZADEH, F. AND DEGROOT, W. F. Combustion characteristics of cellulosic fuels. In: *Thermal Uses and Properties of Carbohydrates and L&ins*, F. Shafizadeh, K. V. Sarkanen and D. A. Tillman (eds.). Academic Press, New York, 1976.
- [15] RAMIAH, M. V. Thermogravimetric and differential thermal analysis of cellulose, hemicellulose and lignin. *J. of Applied Polymer Science*, 14(6), 1323-1337, 1970.
- [16] SHAFIZADEH, F. Pyrolysis and combustion of cellulosic materials, *Advances in Carbohydrate Chemistry*, 23(1), 419-474, 1968.
- [17] KOUFOPANOS, C. A., MASCHIO, G. AND LUCCHESI, A. Kinetic modeling of the pyrolysis of biomass and biomass components. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 67(1), 75-84, 1989.
- [18] BINING, A. S. AND JENKINS, B. M. Thermochemical reaction kinetics for rice straw from an approximat integral technique. ASAE Paper No. 92-6029, St. Joseph, 1992.

- [19] WILLIAMS, P. T. AND BESLER, S. Thermogravimetric analysis of the components of biomass. In: *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*, A. V. Bridgwater (ed.). Blackie, London, 1994.
- [20] VÁRHEGYI G., SZABÓ P. AND ANTAL JR M. J. Kinetics of the thermal decomposition of cellulose under the experimental conditions of thermal analysis. Theoretical extrapolations to high heating rates, *Biomass and Bioenergy*, 7, 69-74, 1994.
- [21] ANTAL, M. J. Biomass pyrolysis: a review of the literature. Part 1 - Carbohydrate pyrolysis. *Advances in Solar Energy*, 11(1), 61-111, 1983.
- [22] PAAMA L., PITKANEN I. AND PERAMAKI P., Analysis of archaeological samples and local clays using ICP-AES, TG-DTG and FTIR techniques, *Talanta*, 51, 349-357, 2000.
- [23] LIPTAY G. (Ed.), *Atlas of Thermoanalytical Curves*, Heyden and Son Ltd., Budapest, 1973.
- [24] EARNEST C.M., *Thermal Analysis of Clays, Minerals and Coal*, Perkin-Elmer, Norwalk, USA, 1984.
- [25] EBRAHIMI-KAHRIZSANGI A. AND ABBASI M. H. Evaluation of reliability of Coats-Redfern method for kinetic analysis of non-isothermal TGA, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 18, 217-221, 2008.
- [26] YALCIN N. AND SEVINC V. Studies on silica obtained from rice husk, *Ceramics International*, 27, 219-224, 2001.
- [27] SHARMA A. AND RAJESWARA RAO T. Kinetics of pyrolysis of rice husk, *Bioresource Technology*, 67, 53-59, 1999.
- [28] REAL C., ALCALÁ M.D., MUÑOZ-PÁEZ A. AND CRIADO J.M. XAFS analysis of the potassium-silica interaction in rice husks, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 133, 68-72, 1997.
- [29] DAIFULLAH A.A.M., GIRGIS B.S. AND GAD H.M.H. Utilization of agro-residues (rice husk) in small waste water treatment plants, *Materials Letters*, 57, 1723-1731, 2003.
- [30] KHALF A.I. AND WARD A.A. Use of rice husks as potential filler in styrene butadiene rubber/linear low density polyethylene blends in the presence of maleic anhydride, *Materials and Design* 31, 2414-2421, 2010.