ผลของกรดที่มีต่อการเตรียมนาโนซิลิกาจากชานอ้อย

ธนพร สกุณี , จิรบูรณ์ ตลุ่มพุก , ปภาวดี คชศิลา , พินทุ์สุดา จันทร์แดง , รสสุคนธ์ มาลัยทอง และ ธนัญญา เสาวภาคย์ *

สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม
* thanunya@webmail.npru.ac.th

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการเตรียมนาโนซิลิกาจากชานอ้อยที่ไม่ปรับสภาพและปรับสภาพด้วยกรดไฮโดรคลอริกด้วยวิธีการตกตะกอน โดยการเตรียมซิลิกาเริ่มจากการนำชานอ้อยมาทำปฏิกิริยากับกรดไฮโดรคลอริก จากนั้นนำมาเผาที่อุณหภูมิ 700 °C ได้เป็นเถ้าชานอ้อย จากนั้นนำเถ้าจากชานอ้อยมาเตรียมนาโนซิลิกา จากผลวิเคราะห์ด้วย X-Ray Fluorescence Spectrometer (XRF) พบว่ากรดไฮโดรคลอริกส่งผลต่อปริมาณซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) หรือซิลิกาที่มีอยู่ในเถ้าชานอ้อยและนาโนซิลิกาจากเถ้าชานอ้อย โดยพบว่าเถ้าชานอ้อยที่ไม่ปรับสภาพมีปริมาณซิลิการ้อยละ 57 ในขณะที่ปรับสภาพด้วยกรดไฮโดรคลอริกแล้วมีปริมาณซิลิการ้อยละ 79 เมื่อเตรียมนาโนซิลิกาจากชานอ้อยที่ไม่ปรับและปรับสภาพด้วยกรดไฮโดรคลอริกโดยวิธีการตกตะกอนพบว่ามีปริมาณซิลิการ้อยละ 70 และ 77 ตามลำดับ แต่อย่างไรก็ตามจากผลของ X-ray diffractometer (XRD) พบว่านาโนซิลิกาจากชานอ้อยยังคงมีความอสัณฐานเช่นเดียวกับซิลิกาเกรดการค้า เมื่อวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาด้วย Scanning electron microscope (SEM) พบว่านาโนซิลิกาที่เตรียมได้จากเถ้าชานอ้อยที่ไม่ปรับและปรับสภาพด้วยกรดไฮโดรคลอริกมีขนาดอนุภาคใกล้เคียงกัน

คำสำคัญ: ชานอ้อย ซิลิกา อนุภาคนาโน

Effect of Acids on Sugarcane Bagasse Nanosilica Preparation

Thanaporn Sakunee , Jiraboon Talumpook, Papawadee Kochsila,
Pinsuda Chandeang, Rossukon Malaithong and Thanunya Saowapark*

[1]Chemistry Program, Faculty of Science and Technology, Nakhon Pathom Rajabhat University
*thanunya@webmail.npru.ac.th

Abstract

The objective of this research was to preparation of nanosilica from bagasse by untreated and treated with hydrochloric acid (HCl) using precipitation method. Initially, the the bagasse was treated with HCl and all of bagasse (treated and untreated bagasse) were calcined at 700 °C. The bagasse ash was obtained and then was used to prepare nanosilica . From the x-Ray Fluorescence Spectrometer (XRF) results, it was found that HCl affected on silicondioxide or silica content in both sugarcane bagasse ash and sugarcane bagasse nanosilica. Untreated sugarcane bagasse ash showed 57 % of silica content whereas 79 % of silica contained in sugarcane bagasse ash treated with HCl. Then, nanosilica prepared from both untreated and HCl treated sugarcane bagasse ash with precipitation method gave 70 and 77 % of SiO_2, respectively. However, x-ray diffractometer (XRD) results clearly observed that both nanosilica from sugarcane bagasse ash were amorphous structure similar to commercial silica. Finally, all of silica morphology were analyzed using scanning electron microscope (SEM). It was found that, nanosilica obtained from untreated and treated bagasse with HCl displayed similar particle sizes.

Keywords: Bagasse, Silica, Nanoparticle

1. บทนำ

ประเทศไทยมีการนำเข้าซิลิกาสังเคราะห์เพื่อใช้ในอุตสาหกรรมต่าง ๆ เช่นอุตสาหกรรมยาง อุตสาหกรรมอาหาร อุตสาหกรรมกระดาษ และอุตสาหกรรมเครื่องสำอาง ซิลิกา (silica) ซึ่งเป็นสารประกอบที่เกิดจากธาตุซิลิกอน (Si) กับธาตุออกซิเจน (O) และมีสูตรเคมีคือ SiO_2 เป็นสารที่เฉื่อย มีลักษณะโครงสร้างแบบรูพรุน มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง และมีความเป็นพิษต่ำ จึงทำให้มีการนำไปประยุกต์ใช้เป็นสารดูดซับ สารเพิ่มความแข็งแรง และสารเติมแต่งในกระบวนการผลิตของโรงงานอุตสาหกรรมต่าง ๆ อย่างแพร่หลาย แต่เนื่องจากในกระบวนการผลิตสารโซเดียมซิลิเกต (สารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ซิลิกา) ต้องใช้อุณหภูมิสูงจึงทำให้ต้นทุนในการผลิต ซิลิกาสังเคราะห์มีราคาสูงส่งผลให้มูลค่าการนำเข้าซิลิกาสังเคราะห์มีราคาค่อนข้างสูง ดังนั้นเพื่อลดต้นทุนในการผลิตซิลิกาปัจจุบันจึงมีการใช้เศษวัสดุเหลือทิ้งทางเกษตร เช่น แกลบ เปลือกและฝักข้าวโพด และชานอ้อย มาผลิตเป็นแหล่งซิลิกาอสัณฐาน (source of amorphous silica) เพื่อใช้ในการผลิตโซเดียมซิลิเกตแทน [1-3]

ชานอ้อยเป็นเศษเหลือของลำต้นอ้อยที่มีลักษณะเป็นเส้นใยที่หีบเอาน้ำอ้อยหรือน้ำตาลออกจากท่อนอ้อยเป็นที่เรียบร้อย ดังนั้นชานอ้อยจึงเป็นวัสดุเศษเหลือทางการเกษตรจากโรงงานอุตสาหกรรมผลิตน้ำตาล เมื่อศึกษาองค์ประกอบทางเคมีที่มีอยู่ในชานอ้อยเพื่อเพิ่มมูลค่าจากวัสดุสิ่งเหลือใช้ที่มีในท้องถิ่น และในปัจจุบันมีแนวโน้มของการนำวัสดุชีวมวลมาใช้ประโยชน์และอีกทั้งยังนำประยุกต์ใช้งานหลากหลายด้าน โดยนำไปรวมกับวัสดุอื่นเพื่อให้มีคุณสมบัติดีขึ้น [4]

ดังนั้นในงานวิจัยนี้ ได้ทำการสกัดซิลิกาจากเถ้าชานอ้อย เพื่อทดแทนซิลิกาที่ใช้ในปัจจุบันเพื่อเป็นการลดต้นทุน ลดปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมและธรรมชาติ โดยศึกษาการสกัดซิลิกา รวมทั้งสมบัติทางกายภาพและเคมีของซิลิกาที่ได้จากชานอ้อย

2. วิธีดำเนินการวิจัย

2.1 การเตรียมโนนาซิลิกาจากชานอ้อยที่ผ่านการปรับสภาพและไม่ปรับสภาพด้วยกรดไฮโดรคลอริก (HCl)

2.1.1 นำชานอ้อยไปแช่น้ำเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำชานอ้อยที่มาปรับสภาพด้วยกรด HCl 1 M โดยให้ความร้อน 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมงจากนั้นปรับ pH ให้เป็นกลางนำไปล้างด้วยน้ำกลั่น แล้วนำไปอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 - 15 ชั่วโมงจะได้ชานอ้อยชานอ้อยที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดไฮโดรคลอริก

2.1.2 นำชานอ้อยที่ไม่ผ่านการปรับสภาพ (BG) และปรับสภาพด้วย HCl (BG HCl) ไปเผาด้วยเตาเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมงนำส่วนที่ได้จากการเผา (เถ้าชานอ้อย) ไปบดแล้วชั่งน้ำหนัก

2.1.3 นำผงเถ้าชานอ้อยที่ไม่ผ่านการปรับสภาพ (Ash BG) และปรับสภาพด้วยกรด HCl (Ash BG HCl) ทำปฏิกิริยากับ NaOH 1.5 M อัตราส่วน 1: 10 และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซสเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำไปแยกตะกอนโดยใช้เครื่องปั่นเหวี่ยง นำส่วนที่เป็นสารละลายใส มาตกตะกอนอีกด้วย กรด HCl จนได้ค่า pH 7.0 จากนั้นนำมาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 50 องศาเซสเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำไปแยกตะกอนโดยใช้เครื่องปั่นเหวี่ยง นำส่วนที่เป็นตะกอนหรือซิลิกาที่ได้มาอบไล่ความชื้นจากนั้นนำมาบดให้ละเอียดและชั่งน้ำหนัก

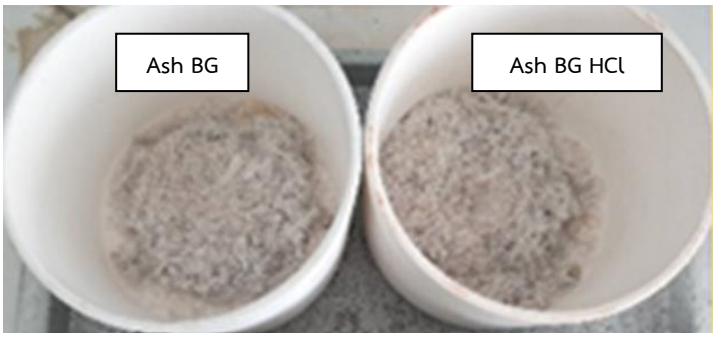
2.2 การวิเคราะห์ซิลิกาจากชานอ้อย

วิเคราะห์ปริมาณซิลิกา ความเป็นผลึกและลักษณะสัณฐานวิทยาของซิลิกาจากชานอ้อยด้วยนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง X-Ray Fluorescence Spectrometer (XRF; Panalytical, MiniPal-4) X-ray diffractometer (XRD; Shimadzu, 6100) และ Scanning electron microscope (SEM; Tescan, Mira3)

3. ผลการวิจัย

ชานอ้อยที่ไม่ผ่านการปรับสภาพ (BG) และปรับสภาพด้วย HCl (BG HCl) แสดงดังภาพที่ 1 ถูกนำไปเผาด้วยเตาเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จะได้เถ้าจากชานอ้อยที่ไม่ผ่านการปรับสภาพ (Ash BG) และปรับสภาพด้วยกรดไฮโดรคลอริก (Ash BG HCl) แสดงดังภาพที่ 2 มีร้อยละของผลผลิตที่ได้แสดงดังตารางที่ 1 พบว่า Ash BG และ Ash BG HCl นั้นมีปริมาณใกล้เคียงกัน

ภาพที่ 1 ชานอ้อยที่ไม่ผ่านการปรับสภาพ (BG) และปรับสภาพด้วย HCl (BG HCl)



ภาพที่ 2 เถ้าจากชานอ้อยที่ไม่ผ่านการปรับสภาพ (Ash BG) และปรับสภาพด้วยกรดไฮโดรคลอริก (Ash BG HCl)

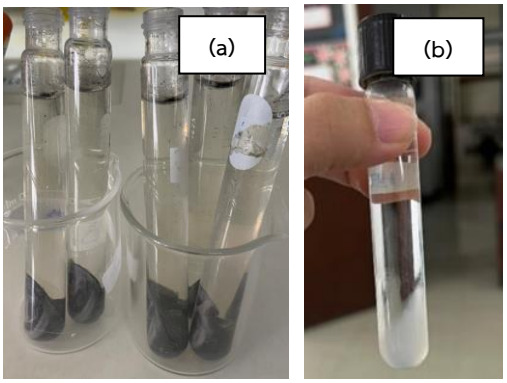
ตารางที่ 1 ร้อยละผลผลิตของเถ้าชานอ้อยที่ไม่ผ่านการปรับสภาพและปรับสภาพด้วยกรดไฮโดรคลอริก

	ชานอ้อยที่ไม่ปรับสภาพด้วย HCl			**ชานอ้อยที่ปรับสภาพด้วย HCl**		
น้ำหนักก่อนนำไปเผา (g)	192.05	199.53	198.17	203.16	203.95	206.04
น้ำหนักของเถ้าที่ได้ (g)	1.75	1.97	1.90	1.94	2.01	2.06
ร้อยละโดยน้ำหนักของเถ้าที่ได้	0.91	0.99	0.96	0.95	0.99	1.00
รวมร้อยละผลผลิต	0.95 ± 0.04			0.98 ± 0.02		

สามารถเตรียมนาโนซิลิกาแบบตกตะกอน [5,6] โดยเตรียมได้จากการนำเถ้าชานอ้อยซึ่งมีซิลิกาเป็นองค์ประกอบจากผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRF แสดงดังตารางที่ 2 พบว่า Ash BG HCl มีปริมาณซิลิกามากกว่า Ash BG เป็นผลจากกการชะล้างโลหะอื่น ๆ ที่มีอยู่ในชานอ้อยออกไปโดยโลหะเหล่านั้นสามารถทำปฏิกิริยากับกรด HCl ได้เป็นสารประกอบคลอไรด์ซึ่งสามารถละลายน้ำได้ [7] และเมื่อมาทำปฏิกิริยากับ NaOH จะได้ส่วนสารละลายใส (Na_2SiO_3) และตะกอนของสิ่งเจือปนอื่น ๆ แสดงดังภาพที่ 3 (a) นำส่วนที่เป็นสารละลายใส หรือ Na_2SiO_3 มาทำปฏิกิริยากับ HCl เกิดการตกตะกอนสีขาวของซิลิกาแสดงภาพที่ 3 (b) สามารถอธิบายได้ดังสมการ [6]

$$SiO_2 + 2NaOH \longrightarrow Na_2SiO_3 + H_2O \quad (1)$$

$$2HCl + Na_2SiO_3 \longrightarrow SiO_2 + 2NaCl + H_2O \quad (2)$$



ภาพที่ 3 ขั้นตอนการเตรียมนาโนซิลิกา (a) เถ้าชานอ้อย (Ash BG และ Ash BG HCl) เมื่อทำปฏิกิริยากับ NaOH (b) ตะกอนซิลิกาที่เกิดขึ้น

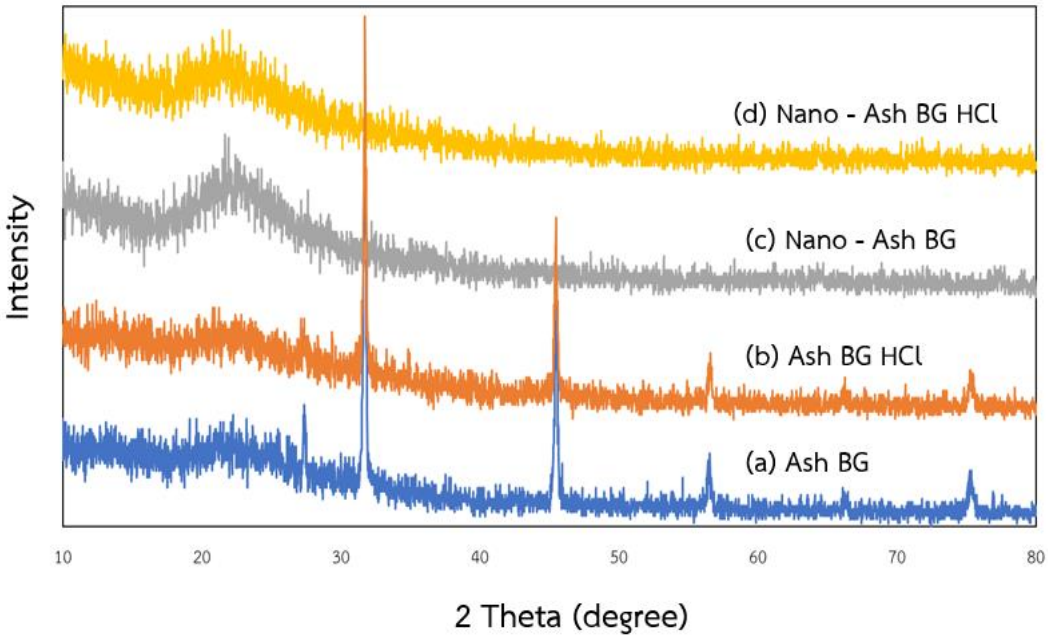
นำส่วนที่ตะกอนภาพที่ 3 (b) มาทำให้แห้งและนำมาบดให้ละเอียดจะได้นาโนซิลิกาจากชานอ้อยพบว่าสามารถเตรียมนาโนซิลิกาจาก Ash BG และ Ash BG HCl โดยมีร้อยละซิลิกาที่เป็นองค์ประกอบแสดงดังตารางที่ 2 และร้อยละผลผลิตที่ได้แสดงดังตารางที่ 3 จะเห็นได้ว่าร้อยละผลผลิตที่ได้จากเถ้าชานอ้อยที่ผ่านการปรับสภาพมีปริมาณที่สูงกว่าและมีปริมาณซิลิกามากกว่าเถ้าชานอ้อยเนื่องจากการตกตะกอนทำให้ซิลิกาสามารถกำจัดสิ่งเจือปนและสามารถทำให้ซิลิกามีความบริสุทธิ์มากขึ้น เมื่อพิจารณาความเป็นผลึกด้วย X-ray Diffactometer (XRD) ผลของการวิเคราะห์โครงสร้างความเป็นผลึกของนาโนซิลิกาจากเถ้าชานอ้อยที่ไม่ผ่านการปรับสภาพและปรับสภาพด้วยกรดไฮโดรคลอริก แสดงดังภาพที่ 4 พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์นั้นมีลักษณะเป็นอสัณฐานคือการจัดเรียงตัวของโมเลกุลในโครงสร้างของซิลิกาที่มีอยู่ในเถ้าชานอ้อยนั้นมีลักษณะไม่เป็นระเบียบซึ่งสอดคล้องกับการวิเคราะห์ XRD ของซิลิกาเกรดการค้า (Hisil-233) เช่นเดียวกันโดยจะพบพีคกว้างที่ตำแหน่ง 2 Theta ประมาณ 22-23 ซึ่งเป็นเฟสของซิลิกาอสัณฐาน [8,9]

ตารางที่ 2 ปริมาณซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) หรือซิลิกาที่มีอยู่ในเถ้าชานอ้อย นาโนซิลิกาจากเถ้าชานอ้อย และซิลิกาเกรดการค้าจาก XRF

แหล่งของซิลิกา	ปริมาณซิลิกา (% โดยน้ำหนัก)
ซิลิกาเกรดการค้า	99.700
เถ้าชานอ้อยที่ไม่ปรับสภาพ (Ash BG)	57.223
เถ้าชานอ้อยที่ปรับสภาพด้วย HCl (Ash BG HCl)	79.722
นาโนซิลิกาจากเถ้าชานอ้อยที่ไม่ปรับสภาพ (Nano -Ash BG)	70.610
นาโนซิลิกาจาเถ้าชานอ้อยทีปรับสภาพด้วย HCl (Nano -Ash BG HCl)	77.157

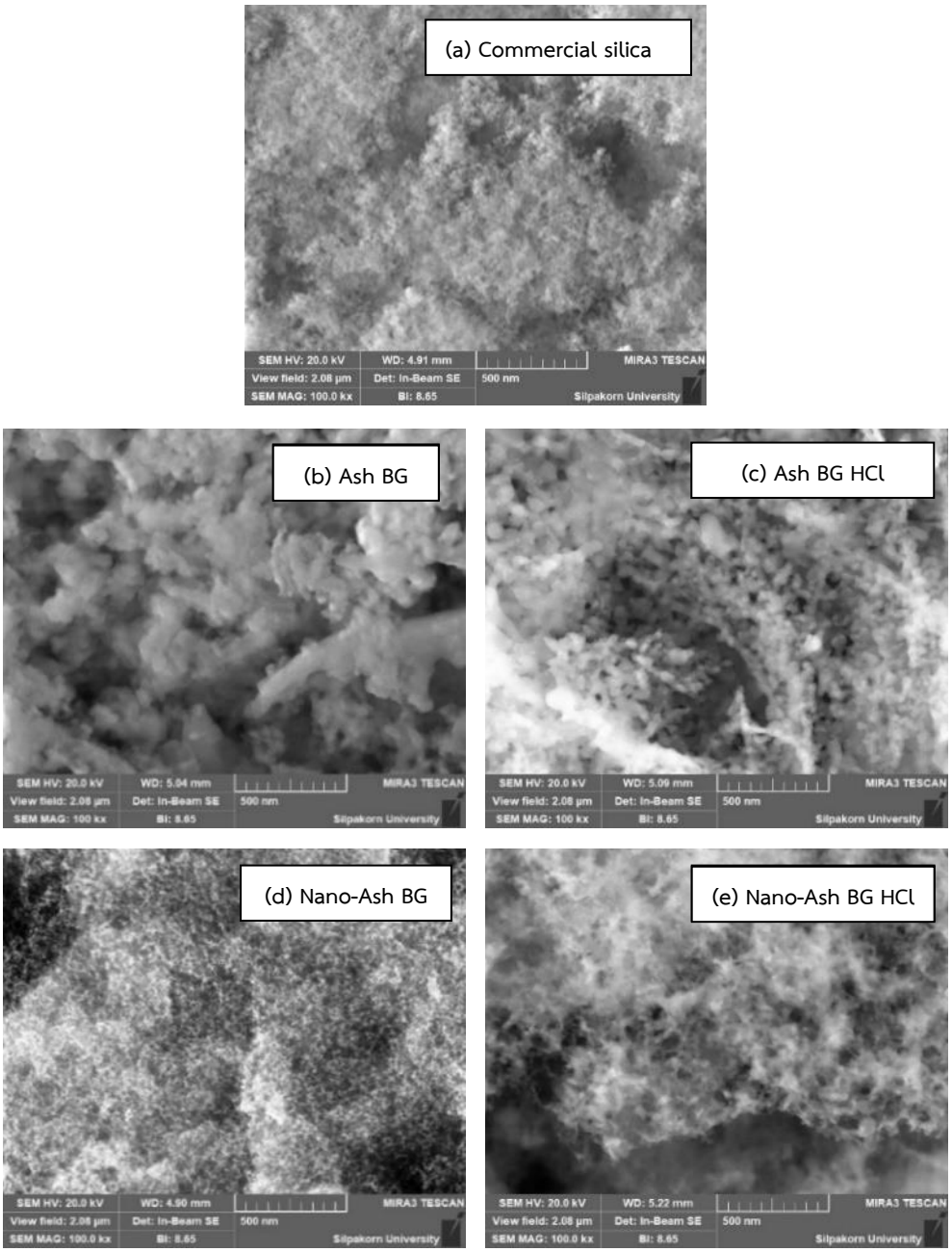
ตารางที่ 3 ร้อยละผลผลิตของนาโนซิลิกาที่เตรียมได้จากเถ้าชานอ้อยที่ไม่ปรับสภาพและปรับสภาพด้วยกรดไฮโดรคลอริก

	เถ้าชานอ้อยที่ไม่ปรับสภาพ (Ash BG)	เถ้าชานอ้อยที่ปรับสภาพด้วย HCl (Ash BG HCl)
เถ้าจากชานอ้อยเริ่มต้น (g)	5.00	5.00
ปริมาณนาโนซิลิกาจากการตกตะกอน (g)	0.26	0.04
ร้อยละผลผลิต (%)	5.16	0.88



ภาพที่ 4 XRD pattern ของ (a) เถ้าชานอ้อยที่ไม่ผ่านการปรับสภาพ (b) เถ้าชานอ้อยที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดไฮโดรคลอริก (c) นาโนซิลิกาจากเถ้าชานอ้อยที่ไม่การปรับสภาพ และ (d) นาโนซิลิกาจากเถ้าชานอ้อยผ่านการปรับสภาพด้วยกรดไฮโดรคลอริก

เมื่อวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาของซิลิกาเกรดการค้า เถ้าจากชานอ้อย และนาโนซิลิกาจากชานอ้อย จากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่กำลังขยาย 100,000 เท่า จะเห็นได้ว่าเถ้าชานอ้อยที่ไม่ผ่านและผ่านการแช่กรดHCl นั้นมีขนาดไม่แตกต่างกัน ในขณะที่เถ้าชานอ้อยที่ผ่านการตกตะกอนพบว่าซิลิกาที่ผ่านการตกตะกอนมีขนาดเล็กลงและมีขนาดอนุภาคไม่เกิน 100 นาโนเมตร แสดงให้เห็นว่าสามารถเตรียมนาโนซิลิกาได้จากการตกตะกอนของเถ้าชานอ้อย และเมื่อเปรียบเทียบการปรับและไม่ปรับสภาพด้วยกรดไฮโดรคลอริกจะเห็นได้ว่าขนาดอนุภาคไม่แตกต่างกันแต่อนุภาคนาโนซิลิกาจากเถ้าชานอ้อยที่ปรับสภาพด้วยกรดไฮโดรคลอริกจะมีลักษณะอนุภาคที่เกาะกันเป็นกลุ่มก้อนอย่างชัดเจน



ภาพที่ 5 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่กำลังขยาย 100,000 เท่าของ (a) ซิลิกาเกรดการค้า (b) เถ้าชานอ้อยที่ไม่ผ่านการปรับสภาพ (c) เถ้าชานอ้อยที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดไฮโดรคลอริก (d) นาโนซิลิกาจากชานอ้อยที่ไม่ผ่านการปรับสภาพ (e) นาโนซิลิกาจากชานอ้อยที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดไฮโดรคลอริก

4. สรุปผลการทดลอง

การเตรียมนาโนซิลิกาจากชานอ้อยที่ไม่ผ่านการปรับสภาพและปรับสภาพด้วยกรดไฮโดรคลอริกด้วยวิธีการตกตะกอน จากผลวิเคราะห์พบว่ากรดไฮโดรคลอริกส่งผลต่อปริมาณซิลิกาที่มีอยู่ในเถ้าชานอ้อยและนาโนซิลิกาจากเถ้าชานอ้อย โดยพบว่าเถ้าชานอ้อยที่ไม่ปรับสภาพ มีปริมาณซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) หรือซิลิการ้อยละ 57 ในขณะที่เมื่อปรับสภาพด้วยกรดไฮโดรคลอริกมีปริมาณซิลิการ้อยละ 79 ทั้งนี้น่าจะเป็นผลจากกการชะล้างโลหะอื่น ๆ ที่มีอยู่ในชานอ้อยออกไปโดยโลหะเหล่านั้นสามารถทำปฏิกิริยากับกรดไฮโดรคลอริก ได้เป็นสารประกอบคลอไรด์ซึ่งสามารถละลายน้ำได้ เมื่อเตรียมนาโนซิลิกาจากชานอ้อยที่ไม่ผ่านการปรับและปรับสภาพด้วยกรดไฮโดรคลอริกโดยวิธีการตกตะกอนพบว่ามีปริมาณซิลิกา ร้อยละ 70 และ 77 ตามลำดับ จะเห็นได้ว่ามีปริมาณซิลิกามากกว่าเถ้าชานอ้อยเนื่องจากการตกตะกอนทำให้ซิลิกาสามารถกำจัดสิ่งเจือปนและสามารถทำให้ซิลิกามีความบริสุทธิ์มากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามกรดไฮโดรคลอริกไม่ส่งผลต่อความเป็นผลึกโดยทั้งนาโนซิลิกาจากเถ้าชานอ้อยมีความเป็นอสัณฐานเช่นเดียวกับซิลิกาเกรดการค้า เมื่อวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาพบว่านาโนซิลิกาทั้งสองมีขนาดอนุภาคไม่เกิน 100 นาโนเมตรและมีขนาดใกล้เคียงกัน

5. กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณ มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐมที่ได้สนับสนุนทุนวิจัย (ทุนอุดหนุนวิจัย โครงการวิจัยบูรณาการนักศึกษาและอาจารย์ฯ) และ ศูนย์วิจัยแห่งความเป็นเลิศทางเทคโนโลยีแก้วและวัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF และ XRD ทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้

6. เอกสารอ้างอิง

[1] Thuat-art, P. (2561). Study of Nanosilica from Agricultural waste to commercial materials. *Science and Technology Journal Ubon Ratchathani University*, 20(1) ,188-199. (In Thai)

[2] Liou,T.H. and Yang, C.C. (2011). Synthesis and surface characteristics of nanosilica produced from alkali-extracted rice husk ash. *Materials Science and Engineering: B*, 176(7), 521-529.

[3] Bakar,R.A ., Yahya,R. and Gan, S.N. (2016). Production of high purity amorphous silica from rice husk. *Procedia Chemistry*, 19, 2016, 189-195.

[4] Intharapat, P. (2012). Filler in Natural Rubber from Waste Biomass. Journal of Science and Technology, Ubon Ratchathani University, 14 (1), 32-43. (In Thai)

[5] Sirimethawong, Y., Jiangkongkho, P. and Promsinchai,P. (2020). Synthesis of nanosilica by sol-gel method. *Chiang Mai Dental Journal*, 41(2), 52-57. (In Thai)

[6] Al-Abboodi, S.M.T., Al-Shaibani, E.J.A. and Alrubai, E.A. (2020). Preparation and characterization of nano silica prepared by different precipitation methods. *Materials Science and Engineering*, 978, 012031.

[7] Chakraverty, A., Mishra, P., and Banerjee, H.D. (1988). Investigation of combustion of raw and acid-leaching rice husk for production of pure amorphous white silica. *Journal of Materials Science*, 23, 21-24.

[8] Saowapark, T. , Sae-oui ,P., Sombatsompop, N. and Sirisinha C.(2012). Storage instability of fly ash filled natural rubber compounds. *Applied Rheology*. 22 (5), 55414-55422.

[9] Saowapark, T.,Amphaiphan, U., Chaichana,E. and Wongwitthayakool, P. (2016). Enhancing Properties of Deproteinized Natural Rubber with Rice Husk Ash Silica for Use as A Dental Material. *Key Engineering Materials*, 675, 564-568.