



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) (21) **PI 9903208-2 A**



(22) Data de Depósito: 30/06/1999
(43) Data de Publicação: 02/05/2001
(RPI 1582)

(51) Int. Cl⁷.:
C01B 33/12

(54) Título: **PROCESSO DE EXTRAÇÃO DA SÍLICA
CONTIDA NA CASCA E NA PLANTA DE ARROZ**

(71) Depositante(s): Milton Ferreira de Souza (BR/SP), Jefferson
Benedicto Libardi Libório (BR/SP), Paulo dos Santos Batista (BR/SP)

(72) Inventor(es): Milton Ferreira de Souza, Jefferson Benedicto
Libardi Libório, Paulo dos Santos Batista

(74) Procurador: Ednéa Casagrande Pinheiro

(57) Resumo: Patente de Invenção "PROCESSO DE EXTRAÇÃO DA SÍLICA CONTIDA NA CASCA E NA PLANTA DE ARROZ" Refere-se o presente invento a um processo inovatório de extração da sílica amorfa contida na casca e em outras partes da planta do arroz, como suas folhas e caule ou em qualquer outra planta, seus frutos e derivados, utilizado dentro das faixas de tolerância que caracterizam a composição desses vegetais e seus frutos decorrente de: diferentes cultivares, condições climáticas, natureza do solo, adubação aplicação de agrotóxicos e de novas e futuras espécies geneticamente modificadas, cujo processo consiste em seis etapas: A) Hidrólise ácida; B) lavagem com água seguida de secagem da casca após a hidrólise; C) calcinação em temperatura compreendida entre 270°C e ligeiramente abaixo do ponto de fulgor da casca ou da planta do arroz; D) moagem da casca calcinada transformando-a em pó fino; E) calcinação entre 480°C e 650°C; F) moagem/desagregação do pó assim obtido permitindo adequa-la a usos específicos.

“PROCESSO DE EXTRAÇÃO DA SÍLICA CONTIDA NA CASCA E NA PLANTA DE ARROZ”

05- Refere-se o presente invento a um processo inovatório de extração da sílica amorfa contida na casca e em outras partes da planta do arroz, como suas folhas e caule ou em qualquer outra planta, seus frutos e derivados. A sílica amorfa, SiO₂ em sua forma não cristalina, é uma substância que tem um elevado número de aplicações. O valor comercial da sílica amorfa está fortemente relacionado a sua pureza, área específica e granulometria. Grãos entre 10,0 nm e 1000 nm. são conhecidos como nanopartículas, os quais, devido ao seu pequeno raio de curvatura, têm elevada reatividade química e alta capacidade de sinterização.

10- Em muitos casos tamanho de partícula muito pequeno pode levar a reações rápidas com elevada produção de calor, o que poderá tornar-se um impeditivo. Portanto, é desejável que o processo de produção de sílica amorfa disponha de procedimentos alternativos para permitir a obtenção de propriedades sob medida e para controlar custos de produção para cada aplicação. Várias designações são correntemente empregadas para designar a sílica de que tratamos nesta invenção: micro-sílica, sílica ativa, sílica fumada e sílica amorfa. Entretanto, tais designações por si só não descrevem adequadamente esse material, é necessário que o produto seja especificado quantitativamente através de sua análise química, distribuição granulométrica e área específica. Pós cujas partículas elementares estejam totalmente desagregadas, isto é, partículas que não estejam ligadas umas as outras formando flocos, mantém a seguinte relação aproximada entre o diâmetro médio de partícula, D_m, e a área específica BET, AE,

$$6 = AE \times D_m \times \rho$$

- aonde ρ é a densidade da sílica. Quando essas grandezas se afastam muito desta relação as partículas do pó são de fato agregados porosos de partículas menores do que aquela indicada na análise granulométrica. Tais agregados podem, em
- 05- muitos casos, ter uma configuração que reduza a reatividade da sílica amorfa, mesmo aquelas de alta área específica. A natureza e a concentração de impurezas na sílica amorfa deve ser quantificada para que sua aplicação possa ser considerada em cada caso.
- 10- Entre os processos correntes para obtenção de sílica amorfa se inclui a reação do monóxido de silício, SiO , com oxigênio. Outra fonte de sílica amorfa provem da queima simples da casca de arroz pelos beneficiadores desse grão, obtendo-se um produto conhecido como cinza da casca de arroz.
- 15- Neste caso o produto contém elevado teor de carbono e aproximadamente 4,5% em peso, relativamente a sílica, de impurezas das quais o Potássio, Sódio, Magnésio e Cálcio são as principais. Para retirada do carbono desse produto é necessário aquecimento a temperaturas elevadas, fazendo com que sua área
- 20- específica BET se aproxime de $10\text{m}^2/\text{g}$ e granulometria média até superior a $50\mu\text{m}$. A massa da casca do arroz seca corresponde a cerca de $\approx 20\%$ da massa do grão in natura (*D.F. Houston, "Rice Chemistry and Technology", American Association of Cereal Chemists, St. Paul, Minesota, USA, 1972*), valores que variam
- 25- com o cultivar, clima, solo e os procedimentos agrícolas durante a cultura da planta.
- A casca é constituída, principalmente, das seguintes substâncias: celulose, lignina, hemicelulose, sílica e óxidos inorgânicos, estes últimos na proporção aproximada de 4,5 em
- 30- massa % relativamente a massa de sílica, destacando-se o potássio e o cálcio como os de maior percentual. Tais quantitati-

- vos também são dependentes do cultivar, solo da plantação, adubação, clima e regime de chuvas (D.F. Houston, "Rice Chemistry and Technology", American Association of Cereal Chemists, St. Paul, Minesota, USA, 1972; e, V. M. H. Govindarao, "Utilization of Rice Husk-A Preliminary Analysis", J. Scientific and Industrial Research 39[9] 495-515 (1980). Até o presente o melhor processo para a extração da sílica da casca de arroz, quanto a sua pureza e área específica, é aquele desenvolvido por Real e outros (C. Real, M.D. Alcalá and J.M. Criado, "Preparation of Silica from Rice Husks" J. Am. Ceram. Soc. 79 [8] 2012-16 (1996). Tal processo consiste no tratamento prévio da casca com uma solução com 10% de ácido clorídrico em água destilada. O tratamento aplicado por esses autores foi realizado a temperatura de fervura da água por 2,0 horas e a pressão atmosférica, seguido da lavagem da casca com água destilada para eliminação dos sais. Esses autores aplicaram esse tratamento para remover os compostos de Potássio, Sódio, Cálcio e Magnésio que contribuem para a agregação das partículas de sílica amorfa durante o processo de queima. Após esse tratamento a casca é queimada a 600°C por tempo não especificado pelos autores, quando então é obtido um produto alvo, livre de carbono, com baixo teor de outros compostos inorgânicos, área específica de 260m²/g e granulometria não especificada pelos seus autores, porem verificado pelos presentes autores, estar entre 15 e 20 µm.

Portanto, de acordo com a equação $\delta = AE \times D_m \times \rho$ a sílica obtida por esse processo resulta na obtenção de flocos de sílica amorfa. Nesse processo, constituído de três etapas, tratamento ácido, lavagem e calcinação os autores não mencionam o efeito da hidrólise ácida sobre os outros componentes da casca, como a celulose, a hemicelulose e a lignina.

DESCRIÇÃO DAS ETAPAS DO PROCESSO

A presente invenção tem por objetivo a obtenção, a partir da casca e da planta de arroz, de sílica amorfa de elevada pureza alta área específica e granulometria média entre 6,0 μ m e 0,6 μ m, através de procedimentos eficientes e de baixo custo. O processo consiste de até seis etapas:

05-

10-

15-

A) hidrólise ácida: tem por função o tratamento da casca ou a planta do arroz com uma solução aquosa de concentração entre 3,0% e 5% em peso de ácido sulfúrico, H₂SO₄, a temperaturas entre 100°C e 200°C, e pressão entre 1 e 10 atmosferas por um tempo compreendido entre 0,5 e 2,0 horas. A relação em peso entre solução e o material a ser tratado está compreendida entre 2,0 partes de solução para 1,0 de casca ou planta do arroz e 1,0 parte de solução para 4,0 partes de casca ou planta do arroz. A melhor relação deve ser escolhida para se obter o menor custo com idêntico desempenho de acordo com a origem da casca ou da planta do arroz a ser tratada e do tipo de sílica que se deseja obter.

20-

Neste processo o potássio, sódio, cálcio e magnésio e outras impurezas inorgânicas com menor teor, como também, a hemicelulose, reagem com o ácido, esta última sendo hidrolisada.

25-

O ácido sulfúrico poderá ser substituído por outros ácidos como o ácido clorídrico, HCl, o ácido nítrico, HNO₃, ou outros. Portanto, a solução resultante desse processo é rica em sais solúveis e hemicelulose;

30-

B) lavagem com água seguida de secagem da casca após a hidrólise: É feita com água com baixo teor de sais, como a água potável mole, água destilada, água deionizada, águas duras são inadequadas. A pureza final da sílica dependerá da remoção dos sulfatos gerados na etapa anterior, atingindo-se o melhor desempenho se as duas últimas lavagens forem executa-

- das com água deionizada ou destilada. Neste caso a área específica do produto final poderá alcançar valores superiores a 480m²/g. Lavagens com água mole própria para o consumo humano produz sílica com até 260 m²/g. Para obtenção dessa AE
- 05- a lavagem é interrompida quando o pH das águas resultantes da última lavagem, atingir valor próximo a pH=6,0. Os procedimentos para lavagem seguem regras e procedimentos bem estabelecidos, maior número de lavagens com o mínimo de água por lavagem. Para minimizar o consumo de água a
- 10- lavagem é executada de tal forma que as águas das últimas lavagens sejam empregadas nas primeiras lavagens do lote seguinte. Após a lavagem a casca ou a planta do arroz é secada por qualquer método convencional, como por exemplo, em filtro prensa seguido de tratamento em estufa, diretamente em estufa, etc.. Esta operação tem por objetivo deixar a casca livre dos sais
- 15- restantes da etapa anterior. As águas de lavagem desta etapa contem os sais dos elementos inorgânicos (*D.F. Houston, "Rice Chemistry and Technology", American Association of Cereal Chemists, St. Paul, Minesota, USA, 1972; V. M. H. Govindarao, "Utilization of Rice Husk-A Preliminary Analysis", J. Scientific and Industrial Research 39[9] 495-515 (1980); e, E. Harima, "Estabilização da fase β e obtenção da fase α da cristobalita a partir do resíduo da casca de arroz queimada" Dissertação de Mestrado, 13/02/97. Área*
- 20- *Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais do Campus de São Carlos - USP.*) que se não retirados irão contaminar a sílica. Após neutralização esta solução e a da etapa anterior podem ser empregadas como adubo ou concentradas e servir como alimento para animais. Após a lavagem o teor de
- 25- outros óxidos na sílica passa de 4,5 % em peso para até menos
- 30- de 0,5%.

C) calcinação em temperatura compreendida entre 270°C e ligeiramente abaixo do ponto de fulgor da casca ou da planta do arroz: Tratamento Térmico. O material

05- lavado e seco é aquecido diretamente a uma temperatura abaixo do seu ponto de fulgor, $\approx 410^{\circ}\text{C}$, tipicamente a 320°C , sem formação de chama, durante cerca de no máximo 2,0 horas ou até que sua cor se torne escuro profundo, quando então torna-se quebradiça. A temperatura e o tempo de tratamento ideais

10- devem ser escolhidos de acordo com a origem da casca ou da planta do arroz. Um tratamento típico consiste no aquecimento por 90 minutos a 320°C . Como resultado desse procedimento o material perde parte dos compostos orgânicos através de sua decomposição em gases. Há também perda de água estrutural proveniente da decomposição dos compostos orgânicos. Os

15- gases e outros resíduos em forma de alcatrão são aproveitáveis, podendo ser empregados como combustível em outras etapas do processamento. Como resultado dessa operação a casca torna-se um produto escuro muito quebradiço, permitindo sua fácil moagem. A perda de massa que ocorre nesta etapa do

20- processo é, aproximadamente a seguinte. Tomando-se a massa inicial de 1500 gramas e fazendo-se o tratamento a 280°C por duas horas consecutivas resulta em 720gramas de produto, portanto uma perda de 49%. O aquecimento a 320°C por 60 min leva a perda de 60% de massa, portanto resultando em 600

25- gramas de um produto negro. Os valores acima dependem da origem da casca, entretanto, fixada a origem, os valores são reprodutíveis. Estes resultados são obtidos a partir de casca tratada e seca, após as etapas A, B e C e armazenada em sacos de ráfia durante noventa dias;

30- **D) moagem da casca calcinada transformando-a em pó fino:** Desagregação. O produto originário da etapa

anterior é facilmente desagregado, a seco, num moinho rotatório de impacto ou num moinho de bolas. A moagem em moinho de bolas com esferas cerâmicas de 5,0 mm de diâmetro resulta num pó fino selecionado em malha, 325.mesh. A moagem a seco pode ser realizada em moinhos vibratórios ou assemelhados com resultados idênticos. Se a casca ou a planta do arroz não sofrer o tratamento anterior a moagem não atinge a granulometria fina desejada;

10- E) calcinação entre 480°C, e 650°C: a operação de calcinação se faz em temperatura entre o ponto de fulgor da casca calcinada (≈ 430) e 650°C em forno de leito fluidizado ou por qualquer outro processo de calcinação, por exemplo em fornos rotatórios, como os empregados na calcinação de pós cerâmicos, como também em forno mufla com cadinhos rasos. 15- Par se obter sílica de cor branca deve ser escolhida a mais baixa temperatura capaz de tornar o material livre do carbono. Quando o produto final é alvo, não contendo traços de carbono, todo o material orgânico é eliminado. Um dos resultados da etapa anterior é o de diminuir a temperatura média de calcinação. Outra característica é a de queimar um material desagregado, resultando diretamente num pó de sílica com menor agregação cuja granulometria média é próxima de 5,0 μm , valores esses que dependem do processo de desagregação e da malha da peneira empregada na etapa D; e,

25- F) moagem/desagregação do pó assim obtido: A moagem final destina-se a adequar a granulometria da sílica amorfa a determinadas operações quando for necessário. A moagem pode ser feita em moinho de bolas em meio líquido com auxílio de defloculante. Pode também ser realizada a seco por 30- diversos procedimentos convencionais como choque de jatos, moinho rotatório de impacto com seletor de tamanho de partícu-

las e moinho de bolas com arraste contínuo da fração fina.

- O tratamento ácido e subsequente lavagem (etapas A e B) tem por objetivo livrar a casca ou a planta do arroz dos componentes inorgânicos e da hemicelulose por três razões:
- 05- a) obter sílica de alta pureza ; b) diminuir o grau de agregação da sílica durante a calcinação final; c) extrair a hemicelulose para usos em outros fins, aumentando dessa forma a rentabilidade do processo. A etapa C, tratamento térmico abaixo do ponto de fulgor, tipicamente a 320°C, tem por objetivo:
- 10- a) transformar a casca num material quebradiço, frágil, que permita sua moagem de forma simples; b) extrair material orgânico para emprego no processo de aquecimento; c) baixar a temperatura da calcinação final (etapa E). A etapa de moagem (D) visa reduzir o material a um pó fino evitando que na etapa de calcinação (E) a sílica aumente a sua agregação. A etapa de calcinação (E) visa eliminar a parte orgânica restante da casca na menor temperatura possível.
- 15-

- Quanto mais alta for a temperatura de calcinação maior será a agregação das partículas da sílica, principalmente se houver presença das impurezas alcalinas e alcalino-terrosas. A etapa F, moagem da sílica, permite adequá-la a usos específicos, conforme exemplos a seguir:
- 20-

Exemplo I

- Tomou-se 30kg de casca de arroz com 16% em massa de sílica, portanto, o produto final de sílica será de $\approx 4,8$ kg. Submeteu-se a casca aos tratamentos descritos nas etapas A e B do processo, com solução a 4,5% de ácido sulfúrico, pressão de 7.0 atm e temperatura de 150°C. A secagem foi realizada a 120°C. A massa da casca reduziu-se a 22,0 kg. A perda de 8,0 kg incluiu $\approx 85\%$ dos óxidos de potássio, cálcio, magnésio, sódio e os produtos orgânicos hidrolizáveis pelo H_2SO_4 a quente como a
- 25-
- 30-

- totalidade da hemicelulose. Portanto, após a segunda etapa a casca passou a conter 21,8% de sílica. Na terceira etapa, realizada a 320°C por 60 minutos, uma nova perda de massa ocorreu passando o resíduo da casca a ter 8,8 kg. Nesta operação foram perdidos 13,2 kg sendo 1,8kg de água e o restante matéria orgânica. Após a etapa D, com moagem a seco realizada em moinho rotatório com esferas de 5mm de zircônia durante 8,0 horas, obteve-se um pó de cor negra com granulometria abaixo de 44µm devido a passagem em malha 325 mesh. Após a etapa E, calcinação a 550°C, obteve-se 4,6 kg de um pó com as seguintes características: a) cor branca; b) Sílica, SiO₂,=99,2%.de pureza; c) pó totalmente amorfo por ensaio de difração de raios X; d) Área específica BET de 260 m²/g.; e) Granulometria média de 5,0µm medida por sedígrafo Micromeritics. Ensaio de reatividade pozolânica de acordo com o método de *M. Raverdy, F. Brivot. A.M. Paillere et R. Dron, "Appréciation de l'activité pouzzolanique des constituants secondaires" 7th Congrès International de la Chimie des Ciments, Volume III, Paris, 1980* modificado, 91 % de reação do CaO com a sílica. A casca sofreu as seguintes transformações em peso até reduzir-se a sílica: massa inicial=30,0 kg; massa após hidrólise ácida = 22.0 kg; massa após tratamento a 320°C = 11,2 kg; massa após calcinação a 550°C = 4,6 kg.

Exemplo II

- Tomou-se 30kg de casca bruta e aplicou-se as etapas A e B como descritas no exemplo I obtendo-se 21,5kg de casca tratada e seca. Passou-se diretamente a etapa E, evitando-se as etapas C e D, calcinando-se o material dentro de cadinhos cerâmicos em forno mufla comum a temperatura de 650°C durante 2horas. Os 4,6 kg de sílica obtidos foram desagregados em moinho de bolas em água. Nessa desagregação foram empre-

gados esferas cerâmicas de 10 mm de diâmetro, relação sílica água de 1 para 2 em peso com 1%, relativamente ao peso de sílica, de poliacrilato de amônio como defloculante. A sílica obtida tem as seguintes características: a) cor branca; b) material amorfo ao ensaio de difração de Raios X; c) sílica 99.2% de pureza resultante de ensaio ICP; d) área específica BET de 220 m²/g; e) granulometria média medida por sedígrafo Micromeritics de 1,5 µm; f) ensaio de pozolanicidade, 85% de consumo do óxido de cálcio pela sílica.

10- **Exemplo III**

Tomou-se 30kg de casca de arroz seca. Submeteu-se o material a etapa A usando-se solução de ácido clorídrico a 5% em peso com aquecimento a 170°C e 7 atmosferas de pressão por 1,0 hora. O material foi lavado com água potável e em seguida submetido novamente ao mesmo tratamento correspondentes as etapas A e B do exemplo I ao qual foi acrescentada duas lavagens finais com água destilada. As etapas, C e D foram cumpridas como descrito no Exemplo I com a única seguinte mudança.. O material foi calcinado em leito fluidizado a 500°C com tempo de residência de 2,0 horas. A etapa de moagem foi realizada por moinho de bolas com esferas cerâmicas de alumina em meio líquido com poliacrilato de amônio como defloculante. Os 4,4 kg de material final obtido tem as seguintes características: a- Cor branca; b- amorfo ao exame de difração de Raios X; c- sílica com 99.8% de pureza medida por ensaio de ICP; d- área específica BET de 420m²/g ; e- granulometria média de 0,7 µm medida por sedígrafo Micromeritics.

Exemplo IV

30- Tomou-se 30kg de casca de arroz seca. Submeteu-se o material a etapa 1 usando-se solução de ácido clorídrico a 10% em peso e aquecendo-se a 105°C durante 3,0 horas a 1,0 atmos-

fera de pressão. Seguiram-se as etapas B, C e D como descritas no Exemplo I. A etapa E, de calcinação, foi realizada em cadinho cerâmico raso em forno mufla a 550°C. A etapa de moagem foi realizada a seco em moinho de impacto com seleção da fração mais fina por meio de uma corrente de ar ascendente. Os 4,5 Kg de sílica obtidos tem as seguintes características: a- cor branca; b- amorfa ao exame de difração de Raios X; c- 99% de sílica por ensaio ICP; d- área específica BET de 180m²/g ; e- granulometria média de 2,0 µm medida por sedígrafo Micromeritics; f- ensaio de pozolanicidade, 85% de reação do hidróxido de cálcio.

Exemplo V

Tomou-se 30kg da planta do arroz após a colheita dos grãos. Submeteu-se esse material aos mesmos procedimentos descritos no Exemplo I. Obteve-se ao final 2,9kg de sílica com as seguintes características: a- cor branca; b- material amorfo ao exame de difração de raios X; c- 99,6% de sílica por ensaios ICP; d- área específica BET de 280m²/g; e- granulometria média de 0,8 µm medida por sedígrafo Micromeritics.

Exemplo VI

Procedeu-se como no Exemplo I submetendo-se a sílica a etapa F. Essa moagem adicional foi realizada em moinho de bolas de zircônia de 0,5 cm de diâmetro, em meio aquoso com 2% em peso de poliacrilato de amônio, durante 24 horas. As características da sílica obtida foram idênticas aquelas do Exemplo I com exceção da granulometria média que passou a ser de 1,0µm e a pozolanicidade aumentada para 92%.

Exemplo VII

Mudou-se a origem da casca de arroz, empregando-se arroz de sequeiro. Procedeu-se exatamente como no Exemplo I obtendo-se os seguintes resultados. Os 3,5 kg de pó obtido tem

- as seguintes características: a) pó claro de cor levemente rosada devido a presença de traços de óxido de ferro; b) área específica BET de $200\text{m}^2/\text{g}$; c) granulometria média de $5,0\mu\text{m}$ medida por sedígrafo Micromeritics; d) amorfo por difração de raios X; e, e) pureza de 99% medida por ICP.

Exemplo VIII

- Tomou-se 30kg de casca de arroz e submetendo-os somente as etapas C, D e E. A etapa C foi conduzida a 320°C por 2,0 horas. Seguiu-se moagem, etapa D, com cilindros de alumina de 1,0 cm de diâmetro e três cm de comprimento, passando-se o moído em malha de 325 mesh. O produto foi calcinado em forno rotatório a 450°C . Obteve-se um produto cinza claro, amorfo ao exame de difração de RX, área específica BET de $140\text{ m}^2/\text{g}$, granulometria média de $2,0\mu\text{m}$, pureza em sílica de 92% e pozolanicidade, medida pelo método Chappelle modificado de 64% de consumo do hidróxido de cálcio. A presente invenção é constituída por um processo de obtenção e extração da sílica contida na casca de arroz, na planta do arroz ou em qualquer outra planta, seus frutos e derivados, é composta por seis etapas A, B, C, D, E e F retromencionadas dentro das faixas de tolerância que caracterizam a composição desses vegetais e seus frutos decorrente de: diferentes cultivares, condições climáticas, natureza do solo, adubação, aplicação de agrotóxicos e de novas e futuras espécies geneticamente modificadas, utilizando-se de qualquer combinação das etapas C, e D ou que inclua as etapas C ou D tendo como características inovatória a extração da sílica empregando outros ácidos na etapa A, bem como um método para extração da sílica que use outro processo para a fragilização da casca do arroz, referente as etapas C e D, isto é, qualquer outra via que torne frágil a casca levando a resultado similar ao da etapa C seguida da etapa de desagregação D antes da etapa de

- calcinação final, etapa E, podendo ainda utilizar outro método para extração de outros óxidos ou metais a partir de outros vegetais ou seus frutos, como descrito acima, ou mesmo um método para extração da sílica da casca ou planta do arroz,
- 05- porém com adição de uma sexta etapa referente a desagregação dos flocos de sílica por ultra-som de potência ou quaisquer outros métodos de desagregação física e físico química, ou ainda um método para extração da sílica da casca ou da planta de
- 10- arroz, porém com a introdução do pó resultante da etapa D para queima continuada na tocha de um maçarico, juntamente com o carburante, dirigida para o interior de uma câmara aquecida de forma a realizar a referida queima em tempo curto, podendo utilizar ainda um método para substituição da etapa E de calcinação. Método esse que realiza a extração química da
- 15- fração carbonizada contida no produto obtido da etapa D evitando a etapa E de calcinação, ou mesmo qualquer método que venha a empregar a etapa C seguida da etapa D, tratamento térmico da casca ou da planta que a fragilize seguido de sua fácil desintegração por técnicas convencionais, com aplicação do pó
- 20- negro obtido como resultado das etapas C ou das etapas C e D como aditivo de carbono e sílica para polímeros e borrachas e na fabricação de pneumáticos e aplicação da sílica obtida e do pó negro como abrasivo e a obtenção da sílica a partir da casca ou da planta do arroz pela aplicação das etapas C, D e E, seguindo
- 25- os procedimentos descritos neste invento, porém com a temperatura de calcinação, etapa E, entre 440°C e 650°C.

REIVINDICAÇÕES

- 1 - "PROCESSO DE EXTRAÇÃO DA SÍLICA CONTIDA NA CASCA E NA PLANTA DE ARROZ", caracterizado por um método inovatório de extração da sílica
- 05- contida na casca de arroz, na planta do arroz ou em qualquer outra planta, seus frutos e derivados, constituído de até seis etapas que são: A) hidrólise ácida, que tem por função o tratamento da casca ou a planta do arroz com uma solução
- 10- aquosa de concentração entre 3,0% e 5% em peso de ácido sulfúrico, H_2SO_4 , a temperaturas entre $100^{\circ}C$ e $200^{\circ}C$, e pressão entre 1 e 10 atmosferas por um tempo compreendido entre 0,5 e 2,0 horas. A relação em peso entre solução e o material a ser tratado está compreendida entre 2,0 partes de solução para 1,0 de casca ou planta do arroz e 1,0 parte de solução para 4,0 partes
- 15- de casca ou planta do arroz. A melhor relação deve ser escolhida para se obter o menor custo com idêntico desempenho de acordo com a origem da casca ou da planta do arroz a ser tratada e do tipo de sílica que se deseja obter. Neste processo o potássio, sódio, cálcio e magnésio e outras impurezas inorgânicas com
- 20- menor teor, como também, a hemicelulose, reagem com o ácido, esta última sendo hidrolisada. O ácido sulfúrico poderá ser substituído por outros ácidos como o ácido clorídrico, HCl , o ácido nítrico, HNO_3 , ou outros. Portanto, a solução resultante desse processo é rica em sais solúveis e hemicelulose; B)
- 25- lavagem com água seguida de secagem da casca após a hidrólise: cujo processo é feito com água com baixo teor de sais, como a água potável mole, água destilada, água deionizada, águas duras são inadequadas. A pureza final da sílica dependerá da remoção dos sulfatos gerados na etapa anterior, atingindo-se
- 30- o melhor desempenho se as duas últimas lavagens forem executadas com água deionizada ou destilada. Neste caso a área

- específica do produto final poderá alcançar valores superiores a 480m²/g. Lavagens com água mole própria para o consumo humano produz sílica com até 260 m²/g. Para obtenção dessa
- 05- AE a lavagem é interrompida quando o pH das águas resultantes da última lavagem, atingir valor próximo a pH=6,0. Os procedimentos para lavagem seguem regras e procedimentos bem estabelecidos, maior número de lavagens com o mínimo de água por lavagem. Para minimizar o consumo de água a lavagem é executada de tal forma que as águas das últimas
- 10- lavagens sejam empregadas nas primeiras lavagens do lote seguinte. Após a lavagem a casca ou a planta do arroz é secada por qualquer método convencional, como por exemplo, em filtro prensa seguido de tratamento em estufa, diretamente em estufa, etc.. Esta operação tem por objetivo deixar a casca livre dos sais
- 15- restantes da etapa anterior. As águas de lavagem desta etapa contem os sais dos elementos inorgânicos (*D.F. Houston, "Rice Chemistry and Technology", American Association of Cereal Chemists, St. Paul, Minesota, USA, 1972; V. M. H. Govindarao, "Utilization of Rice Husk-A Preliminary Analysis", J. Scientific and Industrial Research 39[9] 495-515 (1980); e, E. Harima, "Estabilização da fase β e obtenção da fase α da cristobalita a partir do resíduo da casca de arroz queimada" Dissertação de Mestrado, 13/02/97. Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais do*
- 20- *Campus de São Carlos – USP.*) que se não retirados irão contaminar a sílica. Após neutralização esta solução e a da etapa anterior podem ser empregadas como adubo ou concentradas e servir como alimento para animais. Após a lavagem o teor de outros óxidos na sílica passa de 4,5 % em peso para até menos
- 25- de 0,5%; C) calcinação em temperatura compreendida entre 270°C e ligeiramente abaixo do ponto de fulgor da casca ou da
- 30-

- planta do arroz:** Tratamento Térmico. O material lavado e seco é aquecido diretamente a uma temperatura abaixo do seu ponto de fulgor, $\approx 410^{\circ}\text{C}$, tipicamente a 320°C , sem formação de chama, durante cerca de no máximo 2,0 horas ou até que sua cor se torne escuro profundo, quando então torna-se quebradiça. A
- 05- temperatura e o tempo de tratamento ideais devem ser escolhidos de acordo com a origem da casca ou da planta do arroz. Um tratamento típico consiste no aquecimento por 90 minutos a 320°C . Como resultado desse procedimento o material perde
- 10- parte dos compostos orgânicos através de sua decomposição em gases. Há também perda de água estrutural proveniente da decomposição dos compostos orgânicos. Os gases e outros resíduos em forma de alcatrão são aproveitáveis, podendo ser empregados como combustível em outras etapas do processa-
- 15- mento. Como resultado dessa operação a casca torna-se um produto escuro muito quebradiço, permitindo sua fácil moagem. A perda de massa que ocorre nesta etapa do processo é, aproximadamente a seguinte. Tomando-se o peso inicial de 1500 gramas e fazendo-se o tratamento a 280°C por duas horas consecutivas resulta em 720gramas de produto, portanto uma
- 20- perda de 49%. O aquecimento a 320°C por 60 min leva a perda de 60% de massa, portanto resultando em 600 gramas de um produto negro. Os valores acima dependem da origem da casca, entretanto, fixada a origem, os valores são reprodutíveis. Estes
- 25- resultados são obtidos a partir de casca tratada e seca, após as etapas A, B e C e armazenada em sacos de ráfia durante noventa dias; **D) moagem da casca calcinada transformando-a em pó fino:** Desagregação. O produto originário da etapa anterior é facilmente desagregado, a seco, num moinho rotatório de im-
- 30- pacto ou num moinho de bolas. A moagem em moinho de bolas com esferas cerâmicas de 5,0 mm de diâmetro resulta num pó

- fino selecionado em malha.325.mesh. A moagem a seco pode ser realizada em moinhos vibratórios ou assemelhados com resultados idênticos. Se a casca ou a planta do arroz não sofrer o tratamento anterior a moagem não atinge a granulometria fina desejada;
- 05- E) calcinação entre 480°C, e 650°C: a operação de calcinação se faz em temperatura entre o ponto de fulgor da casca calcinada (≈ 430) e 650°C em forno de leito fluidizado ou por qualquer outro processo de calcinação, por exemplo em fornos rotatórios, como os empregados na calcinação de pós cerâmicos, como também em forno mufla com cadinhos rasos. Par se obter sílica de cor branca deve ser escolhida a mais baixa temperatura capaz de tornar o material livre do carbono. Quando o produto final é alvo, não contendo traços de carbono, todo o material orgânico é eliminado. Um dos resultados da
- 10- etapa anterior é o de diminuir a temperatura média de calcinação. Outra característica é a de queimar um material desagregado, resultando diretamente num pó de sílica com menor agregação cuja granulometria média é próxima de 5,0 μm , valores esses que dependem do processo de desagregação e da malha da peneira empregada na etapa D; e,
- 15- F) moagem/desagregação do pó assim obtido: A moagem final destina-se a adequar a granulometria da sílica amorfa a determinadas operações quando for necessário. A moagem pode ser feita em moinho de bolas em meio líquido com auxílio de defloculante. Pode também ser realizada a seco por diversos procedimentos convencionais como choque de jatos, moinho rotatório de impacto com seletor de tamanho de partículas e moinho de
- 20- bolas com arraste contínuo da fração fina. O tratamento ácido e subsequente lavagem (etapas A e B) tem por objetivo livrar a casca ou a planta do arroz dos componentes inorgânicos e da hemicelulose por três razões: a) obter sílica de alta pureza; b)
- 25-
- 30-

diminuir o grau de a agregação da sílica durante a calcinação final; c) extrair a hemicellulose para usos em outros fins, aumentando dessa forma a rentabilidade do processo. A etapa C, tratamento térmico abaixo do ponto de fulgor, tipicamente a 320°C, tem por objetivo: a) transformar a casca num material quebradiço, frágil, que permita sua moagem de forma simples; b) extrair material orgânico para emprego no processo de aquecimento; c) baixar a temperatura da calcinação final (etapa E). A etapa de moagem (D) visa reduzir o material a um pó fino evitando que na etapa de calcinação (E) a sílica aumente a sua agregação. A etapa de calcinação (E) visa eliminar a parte orgânica restante da casca na menor temperatura possível. Quanto mais alta for a temperatura de calcinação maior será a agregação das partículas da sílica, principalmente se houver presença das impurezas alcalinas e alcalino-terrosas. A etapa F, moagem da sílica, permite adequá-la a usos específicos.

2 - "PROCESSO DE EXTRAÇÃO DA SÍLICA CONTIDA NA CASCA E NA PLANTA DE ARROZ", de acordo com a reivindicação 1, é caracterizado por um método inovatório de extração da sílica contida na casca de arroz, na planta do arroz ou em qualquer outra planta, seus frutos e derivados, utilizado dentro das faixas de tolerância que caracterizam a composição desses vegetais e seus frutos decorrente de: diferentes cultivares, condições climáticas, natureza do solo, adubação aplicação de agrotóxicos e de novas e futuras espécies geneticamente modificadas, desde que seja utilizado: 1) um método para extração da sílica use qualquer combinação das etapas C, e D, da presente invenção. 2) Um método qualquer para extração da sílica que inclua as etapas C ou D da presente invenção. 3) Um método para a extração da sílica igual ao descrito na reivindicação número 1 que empregue outros ácidos

- na etapa A. 4) Um método para extração da sílica que use outro processo para a fragilização da casca do arroz, referente as etapas C e D, isto é, qualquer outra via que torne frágil a casca levando a resultado similar ao da etapa C seguida da etapa de desagregação D antes da etapa de calcinação final, etapa E. 5) Um método para extração de outros óxidos ou metais a partir de outros vegetais ou seus frutos, como descrito na reivindicação a e descrição 4. 6) Um método para extração da sílica da casca ou planta do arroz, como na reivindicação a e descrição 4, porém com adição de uma sexta etapa referente a desagregação dos flocos de sílica por ultra-som de potência ou quaisquer outros métodos de desagregação física e físico química. 7) Um método para extração da sílica da casca ou da planta de arroz, como na reivindicação 1, porém com a introdução do pó resultante da etapa D para queima continuada na tocha de um maçarico, juntamente com o carburante, dirigida para o interior de uma câmara aquecida de forma a realizar a referida queima em tempo curto. 8) Um método para substituição da etapa E de calcinação. Método esse que realiza a extração química da fração carbonizada contida no produto obtido da etapa D evitando a etapa E de calcinação. 9) Qualquer método que venha a empregar a etapa C seguida da etapa D, tratamento térmico da casca ou da planta que a fragilize seguido de sua fácil desintegração por técnicas convencionais. 10) Aplicação do pó negro obtido como resultado das etapas C ou das etapas C e D como aditivo de carbono e sílica para polímeros e borrachas e na fabricação de pneumáticos. 11) Aplicação da sílica obtida e do pó negro referido na descrição 10 como abrasivo. 12) Obtenção da sílica a partir da casca ou da planta do arroz pela aplicação das etapas C, D e E, seguindo os procedimentos descritos no exemplo VIII, porém com a temperatura de calcinação, etapa E,

entre 440°C e 650°C. , caracterizado por seu método inovatório singular cujo processo, quantitativamente e qualitativamente, mostrou-se plenamente eficaz em sua formulação, mínima e máxima, conforme exemplos demonstrados no relatório

05-

descritivo.

RESUMO

Patente de Invenção "PROCESSO DE EXTRAÇÃO DA SÍLICA CONTIDA NA CASCA E NA PLANTA DE ARROZ"

- 05- Refere-se o presente invento a um processo inovatório de extração da sílica amorfa contida na casca e em outras partes da planta do arroz, como suas folhas e caule ou em qualquer outra planta, seus frutos e derivados, utilizado dentro das faixas de tolerância que caracterizam a composição desses
- 10- vegetais e seus frutos decorrente de: diferentes cultivares, condições climáticas, natureza do solo, adubação aplicação de agrotóxicos e de novas e futuras espécies geneticamente modificadas, cujo processo consiste em seis etapas: A) Hidrólise ácida; B) lavagem com água seguida de secagem da casca após a
- 15- hidrólise; C) calcinação em temperatura compreendida entre 270°C e ligeiramente abaixo do ponto de fulgor da casca ou da planta do arroz; D) moagem da casca calcinada transformando-a em pó fino; E) calcinação entre 480°C e 650°C; F) moagem/desagregação do pó assim obtido permitindo adequa-la
- 20- a usos específicos.