

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

(11) **PI0107256-0 B1**

(22) Data de Depósito: 14/11/2001  
(45) Data da Concessão: 05/04/2011  
(RPI 2100)



\* B R P I 0 1 0 7 2 5 6 B 1 \*

**INPI** INSTITUTO  
NACIONAL  
DA PROPRIEDADE  
INDUSTRIAL  
Assinado  
Digitalmente

(51) *Int.Cl.:*  
C01B 33/12

---

(54) Título: **PROCESSO DE APROVEITAMENTO DA ENERGIA E DOS COMPOSTOS INORGÂNICOS RESULTANTES DA QUEIMA DA CASCA E/OU DA PALHA DO ARROZ.**

(73) Titular(es): Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAFESP

(72) Inventor(es): Milton Ferreira de Souza

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para: **"PROCESSO DE APROVEITAMENTO DA ENERGIA E DOS COMPOSTOS INORGÂNICOS RESULTANTES DA QUEIMA DA CASCA E/OU DA PALHA DO ARROZ"**.

Refere-se a presente invenção ao processamento da casca e/ou da palha do arroz com a dupla finalidade do aproveitamento da energia bem como dos componentes inorgânicos contidos nesses resíduos agrícolas. Esta invenção está dirigida a três aspectos: a) aproveitamento da energia contida nos compostos orgânicos, celulose, lignina e hemicelulose; b) aproveitamento da sílica; c) recuperação parcial dos compostos inorgânicos provenientes do adubo empregado na cultura do arroz.

É conhecido que nos processos usuais de queima da casca do arroz, inclusive nas usinas termoelétricas, o resíduo resultante contém sílica, carbono e os elementos potássio, cálcio, manganês, magnésio, fósforo sódio e até 10% de carbono. O material desse resíduo apresenta baixa Área Superficial Específica, ASE. Parte do carbono se mantém aprisionado na fase vítrea formada a partir da sílica e dos elementos alcalinos e alcalino-terrosos. Assim, essa parte do carbono deixa de reagir com o oxigênio não mais produzindo energia, enquanto a sílica perde o seu valor em razão de ter sido transformada em uma fase vítrea comum.

O valor comercial da sílica,  $\text{SiO}_2$ , está associado à sua ASE, à baixa granulometria, à pureza e à estrutura cristalina, qualidades que determinam a capacidade de reação a frio da sílica com os hidróxidos, em especial com o hidróxido de cálcio,  $\text{Ca(OH)}_2$ . Essa reação,  $\text{SiO}_2 + 2 \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow$  gel de silicato de cálcio hidratado, é conhecida como reação pozolânica [M. Raverdy, F. Brivot, A. M. Paillere, R. Dron, *Appreciation de l'activité pouzzolanique des constitutants secondaires*, 7<sup>th</sup> Congrès International de la Chimie des Ciments, volume III, Paris, 1980]. A sílica de elevada pozolanicidade também apresentará excelente desempenho em outras aplicações, como na formulação de refratários especiais, etc. Na aplicação como aditivo para o concreto, a sílica, na proporção de 10% da massa de cimento, contribui para a diminuição da porosidade [M. F. de Souza, P. S. Batista, I. Regiani, D. P. F. de Souza, *Rice Hull-Derived Sílica: Application in Portland Cement and Mullite Whiskers Materials Research*, 3 [2] 25-30 2000] e, conseqüentemente, aumenta a resistência mecânica e a durabilidade do concreto. A sílica com alta ASE também encontra aplicação na reação a frio com a soda para formação de silicatos e géis de sílica, como o dessecante silicagel.

O resíduo de sílica resultante da queima simples da

casca do arroz (queima direta sem controle da temperatura e do tempo de queima), reportada na literatura como "cinza da casca do arroz", produz diminuição da resistência à compressão do concreto [A.F. Galal, A.S. Taha, I. Helmy and  
5 H. El-Didamony, Rice Husk Ash in Portland Blended Cement, Silicate Industries 1-2, 55-58 (1990)]. Mesmo em casos reportados como favoráveis, de acordo com Mehta [Mehta, P.K. "Concrete Structures, Properties and Materials", New Jersey: Prentice-Hall Inc. (1986)], a adição da cinza da  
10 casca do arroz leva a concretos com resistência à compressão de 19,0 MPa, valor muito inferior ao obtido por de Souza e outros com a sílica extraída da casca do arroz.

Processos comerciais de queima da casca do arroz para produção de energia, em uso corrente em outros países [J.  
15 C. Roumain, "What Producers and Contractors need to know about Durability, Seminar 22-34, January 22 1977, promovido pela empresa Holman Inc., 6222 North Ann Arbor Road, Dundee, Michigan 48131], [Don Talent, "The best-kept secret to high-performance concret?", Publication #J970499,  
20 Copyright 1997, The Aberdeen Group, USA,], [Material Data Safety Sheet of Rice Hull Ash / RM SILK-600, Agriletric Research Co PO Box 3716, Lake Charles, LA 70602, USA.] e [M. Raverdy, F. Brivot, A. M. Paillere et R. Dron, "Appreciation de l'activité pouzzolanique des constituents

secondaries", 7<sup>th</sup> Congrès International de la Chimie des Ciments, vol. III, Paris, 1980] são realizados sem a extração prévia dos elementos alcalinos e alcalino-terrosos. Nesse caso, a temperatura de queima da casca na  
5 fornalha deveria ser controlada e mantida a valores baixos enquanto a queima deveria ser conduzida por curtos tempos de residência da casca bruta no interior da fornalha. Nessas condições, a sílica obtida contém elevado teor de carbono, 7 a 8 %, área superficial específica não  
10 mencionada e tamanho de partícula compreendido entre as malhas 60 e 200 com valor médio próximo à malha 100. O uso da sílica extraída da casca do arroz pelo método acima comentado foi descrito por Don Talent [Don Talent, "The best-kept secret to high-performance concret?", Publication  
15 #J970499, Copyright 1997, The Aberdeen Group, USA], que reporta ter essa sílica proporcionado ao concreto um máximo de resistência à compressão de 49 MPa depois de 56 dias de cura com adição de 13,5 % em peso dessa cinza relativamente ao peso do cimento. Tal valor máximo da resistência à  
20 compressão ainda é baixo quando comparado com a literatura corrente. Portanto, os dados da literatura indicam que resultados melhores poderiam ter sido obtidos a partir de outras condições do tratamento prévio e da queima da casca do arroz, tanto com relação ao rendimento energético quanto

à qualidade da sílica obtida.

Quanto à geração de energia, os atuais processos de queima resultam em cinzas com até cerca de 10% de carbono, uma perda de carbono que resulta da queima não controlada e  
5 incompleta da casca.

A difícil biodegradabilidade da casca do arroz no meio ambiente e a sua baixa densidade de empacotamento (que resulta em altos custos de transporte) fazem com que as cascas do arroz sejam queimadas pelas empresas  
10 beneficiadores desse grão. Nesse processo de queima das substâncias orgânicas presentes na casca, celulose, lignina e hemicelulose, a eficiência da queima não é considerada nem as substâncias inorgânicas, como a nanosílica, são consideradas como fonte renovável de energia e de  
15 materiais.

Por outro lado, a casca e a palha do arroz estão entre os resíduos vegetais que contêm uma das mais elevadas concentrações de sílica [D. F. Houston, "Rice Chemistry and Technology", American Association of Cereal Chemists, St.  
20 Paul, Minesota, USA, 1972]; [J. C. C. Emmerich e F. G. Bonagamba, High-resolution solid state NMR study of the occurrence and thermal transformations of silicon containing species in biomass materials. Chem. Mater., 12, 711-718 (2000)]; [H. Schmidt, Preparation and potential of

ORMOCERS in Proceedings of the Winter School on Glasses and  
Ceramics from Gels. Sol-Gel Science and Technology, São  
Carlos, Brazil, 14-19 August, 1989, Eds. Aegerter, M. A.,  
Jafelici, J. F., Souza, M. D. F. P. e Zanotto, E.D]. A  
5 sílica está entre as substâncias mais usadas pela nossa  
civilização. A produção anual de arroz em nível mundial  
alcança 80 milhões de toneladas gerando 16 milhões de  
toneladas de cascas de arroz onde estão presentes 3,2  
milhões de toneladas de nanosílica amorfa. A crescente  
10 produção brasileira de grãos de arroz já alcança 10 milhões  
de toneladas. Outros resíduos vegetais, como a casca do  
trigo, certos tipos de capim e bambus, contém sílica,  
porém, em menor concentração.

O volume de rejeitos da produção de arroz por si só  
15 justifica o interesse pela sua utilização, entretanto, uma  
outra qualidade associada à sílica contida na casca do  
arroz aumenta ainda mais a seu leque de aplicações. A  
sílica encontra-se dispersa na estrutura orgânica da casca  
do arroz, ligada à celulose, na forma de bastonetes com  $\cong$   
20  $0,01\mu\text{m}$  (10 nanômetros) de comprimento [Real, C., Alcalá, M.  
D., Criado, J. M., J. Am. Ceram. Soc. 79, 8 2012-16  
(1996)]. Tal dimensão dos grãos da nanosílica é altamente  
atraente tendo em vista as várias aplicações potenciais,

entre elas: filtros, materiais compósitos e nanocompósitos. É esse diminuto tamanho de partícula o responsável pela alta reatividade da sílica contida na casca do arroz e pelo seu valor comercial e tecnológico. Foi demonstrado que os atuais processos de queima da casca do arroz nas fornalhas de termoelétricas não é adequado para o aproveitamento da nanosílica contida na casca. Tais processos produzem sílica impura na forma vítrea com elevado teor de carbono e, portanto, com baixo valor de mercado. Ainda, o controle inadequado da queima leva à produção de sílica parcialmente cristalina que, em oposição à sílica amorfa, quando aspirada causa a silicose, uma doença que afeta gravemente os pulmões de forma irreversível.

Os objetivos gerais da presente invenção contemplam o uso dos resíduos da casca e da palha do arroz para: a) geração de energia; b) produção de nanosílica amorfa de alta área superficial específica; c) recuperação parcial dos sais inorgânicos, de potássio, cálcio, magnésio e outros minoritários, para adubo na plantação do arroz. Dessa forma esses resíduos do beneficiamento do arroz deixarão de comprometer o meio ambiente e de expor os animais, inclusive o homem, à silicose [R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, John Wiley, 1979, NY, páginas 757 e seguintes].



Os objetivos da presente invenção são atingidos de forma independente por meio de dois processos sequenciais denominados A e B. Em termos ambientais, os dois processos A e B permitem tanto o aproveitamento da energia que resulta da queima da casca e da palha do arroz como também o da sílica e parte dos sais empregados como adubo na plantação do arroz. Os dois processos tratam a casca e/ou a palha do arroz permitindo: a) que a energia térmica obtida da parte orgânica desses rejeitos seja empregada em termoelétricas através da geração de vapor; b) obtenção de sílica amorfa de elevada ASE; c) recuperação parcial dos compostos dos elementos Potássio, Cálcio, Magnésio, Fósforo, que foram empregados na adubação. A sílica produzida por qualquer dos dois processos é capaz de atender aos mercados de produção de silicatos de sódio, aditivos para concreto, aditivos para polímeros e borrachas, bem como para o processamento de materiais cerâmicos.

O rendimento  $\eta = (T_2 - T_1) / T_2$  do aproveitamento da energia térmica em qualquer máquina térmica é determinado pela temperatura absoluta da fornalha  $T_2$  e da fonte fria,  $T_1$ . Portanto, o rendimento será maior quanto maior for a temperatura da fonte quente. Assim, é vantajoso que a queima da parte orgânica da casca ou da palha do arroz

ocorra em temperaturas tão altas quanto possível, com o compromisso de não reduzir a qualidade da sílica a ser produzida. A velocidade da reação química de queima dos componentes orgânicos da casca ou da palha do arroz, reação da celulose, lignina e hemicelulose com o oxigênio do ar, é mais rápida em temperaturas elevadas. Outro fator que influencia a velocidade da reação de queima é o tamanho de partícula; quanto menor a partícula for, maior é o seu acesso, por unidade de massa, ao oxigênio. O controle desses parâmetros permite que a queima em altas temperaturas (maior rendimento térmico) possa ser usada na preparação de pós de sílica com alta ASE. O processamento prévio, antes da queima da casca ou da palha do arroz, permite que a sílica seja obtida com alta área específica e elevada pureza (ver tabelas 1 e 2 e figuras 1 e 2 em anexo). Os processos, A e B, estão formulados para reduzir fortemente a sinterização das partículas de sílica. A sinterização da sílica tem como causa principal a reação com os elementos alcalinos e alcalino-terrosos, como está mostrado nas tabelas A e B do pedido de patente PI 9903208-2 [M. F. de Souza, J.B.L. Libório e P. S. Batista, Processo de Extração da Sílica Contida na Casca e na Palha do Arroz].

As tabelas 1 e 2 e as figuras 1 e 2 em anexo,

contribuem para a compreensão e ilustração dos processos A e B da presente invenção. Na tabela 1 estão dadas algumas das condições de aplicação dos processos de preparação e, na tabela 2, os resultados alcançados.

5 O processo A tem início com procedimentos que visam a redução da concentração das substâncias capazes de reagirem com a sílica durante a queima das substâncias orgânicas. Tal remoção não faz uso de ácidos fortes, como os ácidos clorídrico e sulfúrico, por exemplo, com o sentido de  
10 evitar a ação corrosiva desses ácidos sobre a autoclave onde deve ocorrer o procedimento. As substâncias a serem removidas são aquelas que durante a calcinação são capazes de levar à formação de fases vítreas com a sílica, isto é, os compostos alcalinos e alcalino-terrosos, principalmente  
15 o Potássio, o Cálcio e o Magnésio os de maior concentração e reatividade com a sílica. Quanto mais eficiente for a remoção dos elementos alcalinos e alcalino-terrosos na etapa inicial, maior poderá ser a temperatura e o tempo de queima das substâncias orgânicas, celulose, lignina e  
20 hemicelulose, na fornalha da termoelétrica ou em dispositivo equivalente. O processo A apresentado a seguir, deve ser aplicado sequencialmente de A1 a A5.

A1 - Processamento da casca ou da palha do arroz por água potável (água com baixo teor de sais) em autoclave com

temperatura entre 100 e 200°C por tempo de cerca de sessenta minutos para as temperaturas próximas de 100°C e trinta minutos para as temperaturas próximas de 200°C. As temperaturas mais elevadas tem efeito mais pronunciado sobre a dissolução dos compostos alcalinos e alcalino-terrosos. A temperatura e o tempo de tratamento deverão ser escolhidos de acordo com o grau de pureza desejado para a sílica a ser extraída. Esta etapa tem por finalidade reduzir ao máximo a concentração dos elementos potássio, cálcio, magnésio, sódio e manganês permitindo que reste, no máximo, 10% das suas concentrações iniciais na casca e/ou palha de arroz secas. Após este tratamento ,a água usada neste procedimento conterà os elementos Potássio, Cálcio, Magnésio, Fósforo representando recuperação parcial de parte dos adubos minerais.

A2 - Lavagem da casca e/ou da palha do arroz com água potável, água destilada ou água deionizada na temperatura ambiente seguida da secagem. Tal procedimento visa remover a fração dos elementos alcalinos e alcalino-terrosos que tenham restado na superfície externa da casca ou da palha do arroz após a operação A1. /

A3 - Moagem do material seco produzido em A2 com o auxílio de um moinho de martelos por até 30 minutos. Tal moagem visa reduzir o tempo de queima da casca e/ou da palha do

arroz na próxima etapa.

A4 - Queima da casca ou da palha do arroz no interior de uma fornalha, por exemplo, de uma termoelétrica ou outro dispositivo similar. A temperatura da fornalha e o tempo de  
5 residência são escolhidos de forma a maximizar a ASE da sílica obtida, por exemplo, temperaturas da ordem de 700°C e tempo de residência na fornalha inferior a 5,0 minutos.

A5 - Moagem da sílica obtida em moinho de bolas de zircônia tetragonal para redução do tamanho médio das partículas de  
10 sílica.

O processo B, também de natureza sequencial, é constituído pelas etapas B1 a B5. Diferentemente do processo A, o processo B tem início com a etapa de fragilização da casca ou da palha do arroz por meio de  
15 tratamento térmico. Esta etapa permite que os compostos de natureza polimérica, celulose, hemicelulose e lignina, presentes na casca e na palha do arroz, possam ser reduzidos com o auxílio de um moinho de bolas a um pó fino de cor negra que, na etapa seguinte, pode ser lavado para  
20 extração dos compostos de Potássio, Cálcio, Magnésio e outros de menor concentração. No processo B, a casca ou a palha do arroz é calcinada em baixa temperatura na presença de ar, porém sem a formação de chama, isto é, a 250°C, temperatura justo abaixo do ponto de fulgor da fumaça que é

produzida pelo aquecimento da casca ou palha do arroz. Esta operação tem por objetivo transformar a característica mecânica da casca de plástica para frágil. A temperatura deste tratamento não é suficiente para permitir uma difusão

5 acentuada dos compostos de Potássio, Cálcio, Magnésio e outros minoritários, impedindo que ocorra a formação de silicatos enquanto a casca ou palha do arroz é transformada em um material frágil. A transformação da casca e/ou da palha do arroz em um material frágil permite a sua fácil

10 transformação em pó por meio da moagem em moinho de bolas. Este procedimento é vantajoso porque nas células da casca ou da palha do arroz a localização da celulose, lignina e da sílica é diferente da localização dos elementos alcalinos e alcalino-terrosos. A celulose, a lignina, a

15 hemicelulose e a nanosílica estão localizadas na parede celular, enquanto os elementos alcalinos K, Na e Ca estão localizados no vacúolo, um órgão no interior da célula responsável pelo controle da pressão celular. O Mg localiza-se no órgão responsável pela produção da

20 clorofila, também no interior da célula. Portanto, os elementos alcalinos e alcalino-terrosos estão separados da celulose e da sílica. Devido a esta localização dos elementos químicos, a formação de silicatos, por exemplo, de Potássio, só poderia ocorrer se o tratamento fosse

conduzido em temperaturas muito elevadas que viessem a causar um processo de difusão rápida do íon de potássio,  $K^+$ .

B1 - Tratamento da casca e/ou da palha do arroz em temperatura compreendida entre  $200^{\circ}C$  e o ponto de fulgor dos gases resultantes da decomposição térmica da casca e/ou da palha do arroz, de preferência a  $250^{\circ}C$  sem a presença de chama, isto é, abaixo da temperatura do ponto de fulgor dos gases emitidos pela decomposição das substâncias orgânicas. O tempo mínimo necessário deste tratamento deve ser controlado para que a casca (e/ou a palha do arroz) adquira cor negra de maneira uniforme e que cesse, completamente, a emissão de fumaça.

Todos os gases resultantes desta etapa de tratamento B1 deverão ser conduzidos para o interior da fornalha da termoelétrica (ou qualquer dispositivo semelhante) ou aproveitados para outros fins. Nesta etapa, a temperatura de tratamento da casca ou da palha do arroz ( $250^{\circ}C$ ) é inferior à temperatura necessária para a queima direta da casca ou da palha do arroz, porém é superior a temperatura de decomposição da celulose, da hemicelulose e da lignina. Essa decomposição faz com que as nanopartículas de sílica fiquem recobertas por uma película de material carbonáceo frágil e de cor negra. Tal recobrimento contribui para

proteger a nanosílica da reação com os elementos alcalinos e alcalino-terrosos. Outra proteção contra a sinterização da nanosílica é de natureza geométrica, estando na localização dos elementos alcalinos e alcalino-terrosos no interior da célula, enquanto a sílica está na sua superfície. Portanto, a reação só poderá ocorrer através de um processo de difusão termicamente ativado ou por queima da película de carbono sobre as nanopartículas de sílica. A eficiência do processo de moagem, a próxima etapa, está associada à fragilidade do depósito carbonáceo sobre a partícula de nanosílica. Por esta razão, é conveniente que na etapa B1 a temperatura final de tratamento, após inteiramente cessada a emissão de fumaça, seja elevada cerca de 50°C, de 250 para 300°C durante 30 minutos, com a finalidade de consolidar e aumentar a fragilidade do depósito carbonáceo.

B2 - Moagem da casca e/ou da palha do arroz calcinada, após o tratamento B1, em moinhos de bolas visando a redução da distribuição de tamanho de partículas do pó de cor negra. O processo de moagem deve continuar até o valor médio da distribuição de tamanho das partículas atingir valores abaixo de 3,0  $\mu\text{m}$ .

B3 - Queima do pó de cor negra resultante da etapa B2 para redução/eliminação do teor de carbono. Tal queima ocorre em



um forno/fornalha para onde o pó gerado na etapa B2 é conduzido, por exemplo, por arraste de um fluxo de ar. Tempos de residência menores na fornalha de queima do carbono resultam em sílica com maior ASE. O tempo máximo de  
5 residência não deve ultrapassar 5,0 min para temperaturas do forno ao redor de 700°C. Nesta etapa da produção da sílica amorfa, o pó negro perde cerca de 60% de sua massa, os 40% restantes correspondendo à soma da massa da sílica amorfa e de suas impurezas. Devido à presença de impurezas  
10 no solo de cultivo do arroz, por exemplo, de manganês como ocorre no RGS, a sílica produzida poderá ser levemente colorida.

#### B4 - Etapas opcionais

B4a - Tratamento da sílica obtida em B2 por meio de uma  
15 solução de ácido clorídrico (2,0 a 5,0 % em peso) a quente (entre 100°C e 150°C) durante 1,0 h seguida de lavagens com água fria ou quente até as águas de lavagem apresentarem pH =6,0. Tal procedimento leva, após a etapa B3, a uma sílica de cor branca e com alta ASE, acima de 400m<sup>2</sup>/g.

20 B4b - Moagem do pó de sílica resultante do processamento B3 para ajuste da distribuição granulométrica.

Os exemplos a seguir tem por objetivo auxiliar a compreensão dos procedimentos e dos resultados que podem ser alcançados com o auxílio desta invenção.

Exemplo 1 - A tabela 1 descreve os processos empregados no tratamento da casca do arroz enquanto a tabela 2 descreve as propriedades da sílica obtida.

Tabela 1

5 Tratamentos a que foi submetida a casca do arroz cultivado em São Borja, RGS. Cultivar IRGA 409-407.

Processo	J1	J2	J3	J4	S0	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9
C1										900	240			X
C2				X						500	120			X
B1					X	X			X	700	360			
B2					X		X			700	120			
B3					X			X		700	360			
B4					X					700	360			
B5					X					700	240			
B6					X					500	360			
B7					X					500	90			
B8					X					500	30			
B9					X					700	90			
B10					X					700	10			
B11					X					500	90	X		
B12					X					500	90		X	
A1	X									600	240			
A2		X								600	240			
A3			X							600	240			

J1 = Tratamento da casca com água potável em autoclave a 115°C durante 1,0 h; lavagem com água fria, secagem a 100°C. J2 = Tratamento da casca em autoclave a 130°C com  
 10 água potável durante 1,0 h, seguido de tratamento idêntico após troca da água, lavagem com água fria seguida de secagem.

J3 = Idêntico ao tratamento J1, porém com três tratamentos em autoclave.

J4 = Tratamento da casca com solução aquosa com 5,0% em massa de ácido clorídrico pró análise, a 150°C durante 1,0  
5 h em autoclave.

S0 = Calcinação direta da casca a 250°C por 60 min, seguida de moagem com bolas de zircônia por 30,0 minutos, tamanho médio de partículas final igual a 3,0 $\mu$ m.

S1 = Tratamento a 30°C da casca com solução aquosa com 5,0%  
10 em massa de ácido clorídrico durante 120 min.

S2 = Tratamento como em S1, porém com água fervente durante 120 min.

S3 = Tratamento como em S1, porém com água à temperatura ambiente durante 120 min sob agitação.

15 S4 = Lavagem com água com baixo teor de sais até pH final igual a 6,0.

S5 = Temperatura de calcinação em °C.

S6 = Tempo de calcinação em minutos.

S7 = Tratamento da sílica obtida com solução ácida com 2%  
20 em peso de ácido clorídrico durante 120 minutos.

S8 = Tratamento da sílica obtida com solução ácida com 5,0% em peso de ácido clorídrico concentrado, fervente, durante 120 minutos.

S9 = Moagem da sílica a seco em moinho de bolas durante 60

minutos.

Tabela 2

Resultados da caracterização da sílica obtida com os tratamentos da casca do arroz descritos na Tabela 1.

Processo	SiO <sub>2</sub> %	K <sub>2</sub> O %	CaO %	MnO %	MgO %	Na <sub>2</sub> O %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	S %	Cor	Dg μm	RX	AE m <sup>2</sup> /g
C1	94	2,2	1,3	0,7	0,4	0,1	0,5	0,8	N	60	C	2.
C2	99	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,4	B	2,0	A	490
B1	99	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,5	0,6	B	3,0	A	250
B2	97	1,0	0,6	0,4	0,2	0,1	0,5	0,6	C	3,0	A	110
B3	96	1,3	0,7	0,5	0,2	0,1	0,5	0,7	C	3,0	A	78
B4	94	2,2	1,3	0,7	0,4	0,1	0,5	0,8	C	7,0	A	19
B5	94	2,2	1,3	0,7	0,4	0,1	0,5	0,8	C	3,0	A	55
B6	94	2,2	1,3	0,7	0,4	0,1	0,5	0,8	C	3,0	A	110
B7	94	2,2	1,3	0,7	0,4	0,1	0,5	0,8	C	3,0	A	200
B8	94	2,2	1,3	0,7	0,4	0,1	0,5	0,8	C	3,0	A	220
B9	94	2,2	1,3	0,7	0,4	0,1	0,5	0,8	C	3,0	A	105
B10	94	2,2	1,3	0,7	0,4	0,1	0,5	0,8	C	3,0	A	130
B2	97	1,0	0,6	0,2	0,4	0,1	0,5	0,6	C	3,0	A	135
B3	98	0,0	0,0	0,2	0,1	0,1	0,5	0,6	G	3,0	A	145
A1	99	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,5	0,6	G	3,0	A	230
H	99	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,3	0,4	B	3,0	A	250
A3	99	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,3	B	3,0	A	400

Coluna 1: Processo descrito na Tabela 1.

Colunas 2 a 9: Concentração dos óxidos no produto final em %.

Cor do produto final: N=preta; B=branca; C=cinza.

Dg : valor médio da distribuição de tamanho de partícula,

5 em  $\mu\text{m}$ .

RX: Cristalinidade indicada pela difração de RX;  
C=Cristalina; A= Amorfa.

AE: Área superficial específica em  $\text{m}^2/\text{g}$ .

#### Descrição das Figuras

10 Figura 1 - Relação entre a Área Superficial Específica, ASE, e a temperatura de tratamento durante 120 minutos de um pó de sílica assim preparado: casca do arroz tratada com água potável em autoclave a  $150^\circ\text{C}$  durante 60 minutos, enxaguada com água potável à temperatura ambiente durante

15 120 minutos, secada. Calcinada a  $700^\circ\text{C}$  durante 120 minutos para eliminação do carbono, moída em moinho de bolas durante 60 minutos. Notar que a ASE da sílica obtida começa a sofrer diminuição apreciável somente acima de  $900^\circ\text{C}$ .

Figura 2 - Correlação entre a área superficial específica, ASE, e o Tamanho Médio de Partícula de um pó de sílica

20 preparado como o da Figura 1. A redução do tamanho médio das partículas foi obtida através da moagem em moinho de bolas de zircônia.

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo A de aproveitamento da energia e dos compostos inorgânicos resultantes do tratamento da casca e/ou da palha do arroz **caracterizado pelo** fato de  
5 compreender as etapas A1, A2, A3, A4 e A5, em que:

- a etapa A1 consiste no tratamento da casca e/ou da palha do arroz em autoclave com água potável a temperatura entre 100 e 200°C por 60 a 30 minutos;

- a etapa A2 consiste de uma lavagem com água potável, ou  
10 água de maior pureza, à temperatura ambiente;

- a etapa A3 consiste na moagem da casca e/ou da palha do arroz, resultante da etapa A2, em moinho de martelos por até 30 minutos;

- a etapa A4 consiste na queima da casca e/ou palha do  
15 arroz tratada pelas operações A1, A2 e A3 no interior de uma fornalha, a qual é mantida na temperatura de 700°C com tempo de residência não superior a 5,0 minutos; e

- a etapa A5 consiste na moagem da sílica obtida em moinho de bolas de zircônia tetragonal para redução do tamanho  
20 médio das partículas de sílica.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que na etapa A1 o tratamento da casca e/ou da palha do arroz em autoclave com água potável é realizado preferivelmente à 150°C durante 60 minutos.

3. Processo B de aproveitamento da energia e dos compostos inorgânicos resultantes do tratamento da casca e/ou da palha do arroz **caracterizado pelo** fato de compreender as operações B1 a B3 em que:

- 5 - na etapa B1 a casca e/ou a palha do arroz é tratada a 250°C, temperatura abaixo do ponto de fulgor dos gases emitidos na operação de decomposição térmica da celulose, lignina e hemicelulose, até o término da emissão de fumaça, seguida da elevação da temperatura de calcinação para 300°C
- 10 durante trinta minutos;
- na etapa B2 a casca e/ou a palha do arroz calcinada na etapa B1 é submetida à moagem em moinhos de bolas visando a redução da distribuição de tamanho de partículas do pó até que o valor médio dessa distribuição esteja abaixo de 3,0
- 15 µm; e
- na etapa B3 o pó de cor negra é calcinado para eliminação do carbono, resultando em um pó de nanosílica amorfa de cor branca, onde o tempo máximo de permanência de um lote do referido pó na temperatura de tratamento, 700°C, é de 5,0
- 20 minutos.

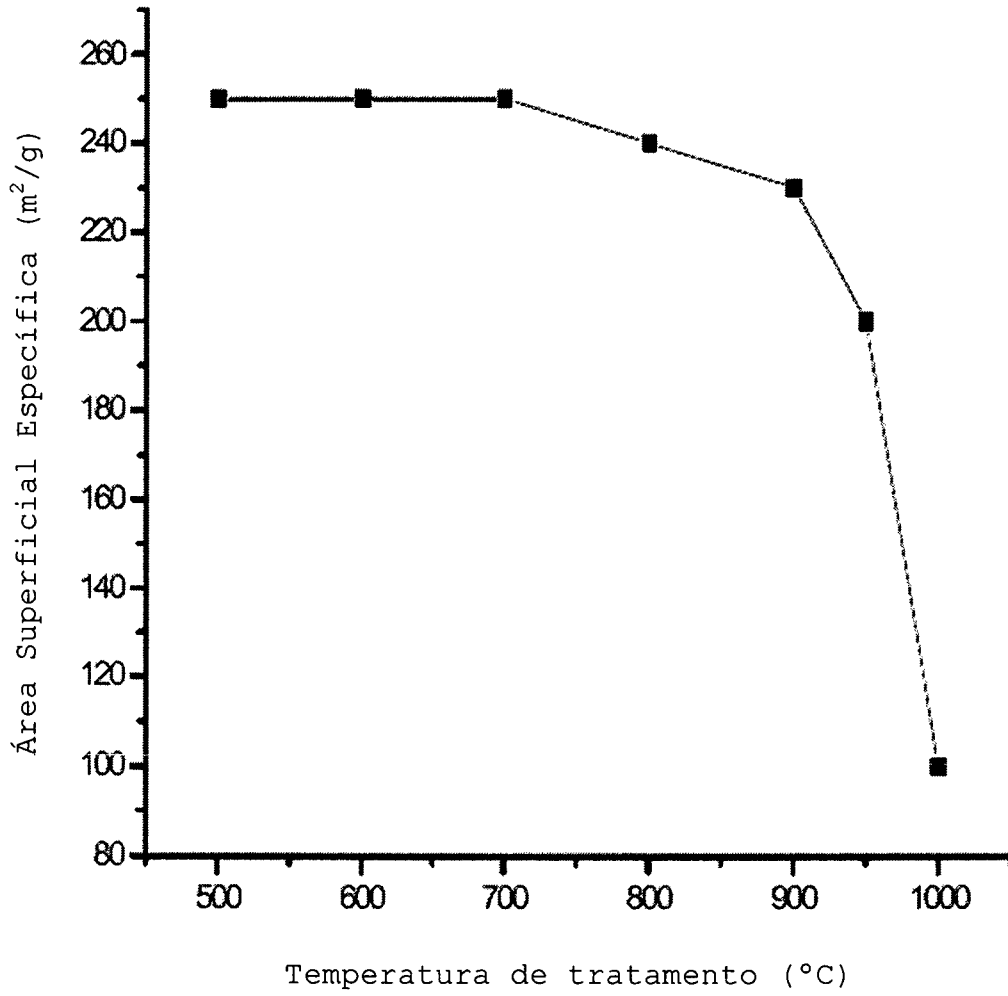


Figura 1



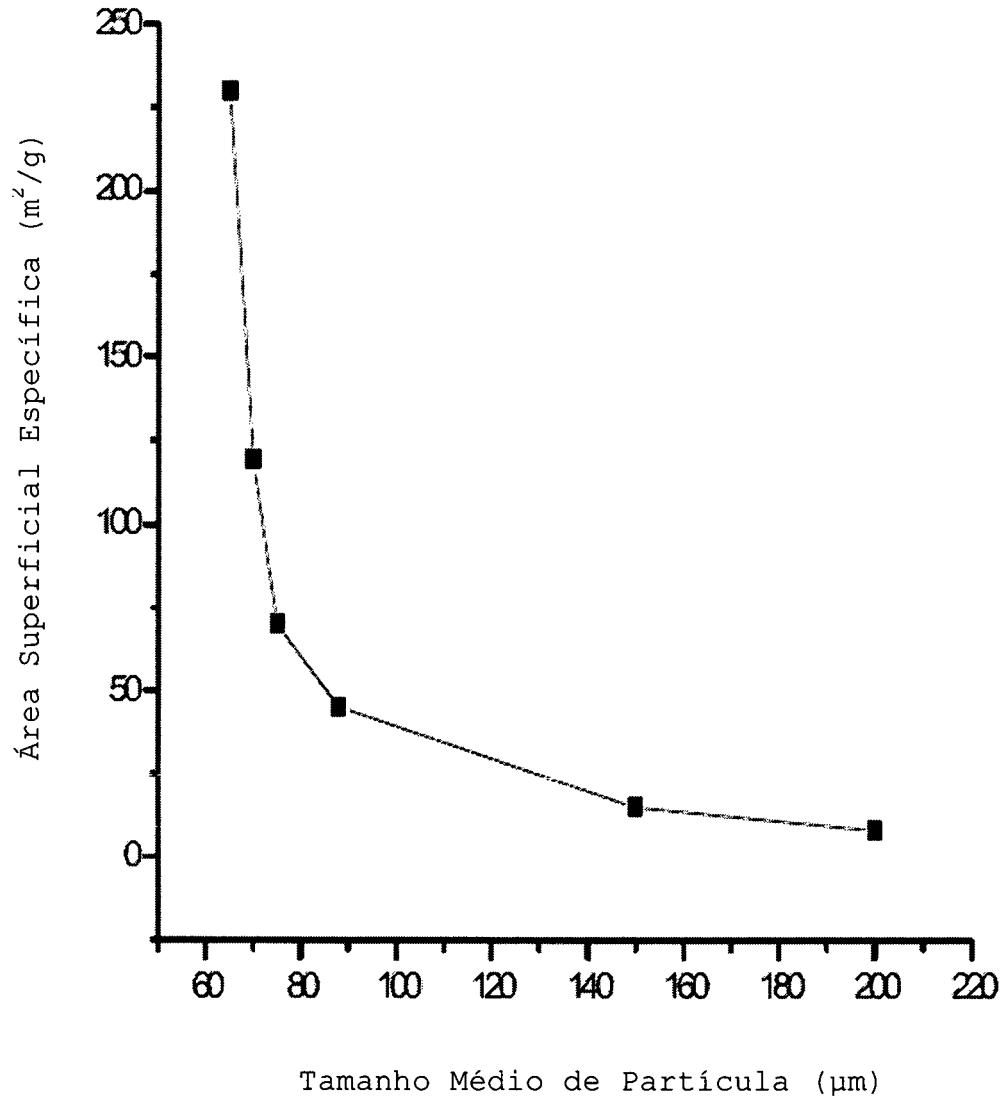


Figura 2

Resumo da Patente de Invenção para: **"PROCESSO DE APROVEITAMENTO DA ENERGIA E DOS COMPOSTOS INORGÂNICOS RESULTANTES DA QUEIMA DA CASCA E/OU DA PALHA DO ARROZ"**.

A presente invenção se refere a dois novos processos capazes de permitir o aproveitamento tanto da energia quanto dos resíduos sólidos resultantes da queima controlada da casca e/ou da palha do arroz. Os processos não envolvem a hidrólise ácida da casca e/ou da palha, o que permite serem empregados em termoelétricas sem causar efeitos de corrosão. O primeiro processo (A) inicia-se com o tratamento da casca com água quente, por tempo determinado, de preferência numa autoclave, visando a retirada ou diminuição do teor por dissolução dos elementos inorgânicos contidos na casca e termina com sua queima e moagem. O segundo processo (B) inicia-se com a fragilização térmica da casca do arroz. Nesta etapa, a casca perde umidade e uma substância oleosa conhecida como ácido pirolenhoso. Em seguida, é realizada a sua moagem. A substância oleosa produzida na primeira etapa pode ser introduzida na fornalha para gerar energia e o pó negro resultante é queimado na termoelétrica. A extração da sílica é alcançada sempre sem prejuízo do aproveitamento energético dos compostos orgânicos contidos na casca. Ambos os processos preservam o potencial energético da casca ao

não empregarem ácido ou qualquer outra substância nas etapas que precedem a queima.