



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

(11) **PI9903208-2 B1**



\* B R P I 9 9 0 3 2 0 8 B 1 \*

(22) Data de Depósito: 30/06/1999  
(45) **Data da Concessão: 10/02/2009**  
(RPI 1988)

**(51) Int.Cl.:**  
**C01B 33/12 (2009.01)**

---

(54) Título: **PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE DIÓXIDO DE SILÍCIO, PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE COMPOSIÇÕES RICAS EM ÓXIDOS DE SILÍCIO E CARBONO E ÓXIDOS DE SILÍCIO DE ALTA PUREZA.**

(73) Titular(es): Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP, Jefferson Benedicto Libardi Libório, Milton Ferreira de Souza, Paulo dos Santos Batista

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

**“PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE DIÓXIDO DE SILÍCIO, PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE COMPOSIÇÕES RICAS EM ÓXIDOS DE SILÍCIO E CARBONO E ÓXIDOS DE SILÍCIO DE ALTA PUREZA”**

**CAMPO DA INVENÇÃO**

5 A presente invenção refere-se a um processo de extração de óxidos contidos em material vegetal, mais especificamente refere-se à extração de sílica da casca ou da planta de arroz. A presente invenção também se refere as composições ricas em carbono compreendendo tais óxidos, extraídas de material vegetal. A invenção se refere ainda a óxidos puros extraídos de  
10 material vegetal.

**ANTECEDENTES DA INVENÇÃO**

A descrição que segue faz referência a um exemplo preferencial da invenção, qual seja, a extração de um óxido ácido específico, qual seja, o dióxido de silício ou sílica, da casca do arroz. Isso é feito apenas por facilidade  
15 de exposição, sem que por esse motivo se limite o escopo de proteção da invenção, definido nas reivindicações anexas.

A sílica amorfa,  $\text{SiO}_2$ , em sua forma não cristalina, é uma substância que tem elevado número de aplicações. Seu valor comercial está fortemente relacionado à sua pureza, área específica e granulometria.  
20 Partículas entre 10 e 1000 nm (nanômetros) são conhecidas como nanopartículas, e devido ao seu pequeno raio de curvatura, têm elevada reatividade química e alta capacidade de sinterização.

Entre os processos conhecidos para obtenção de sílica amorfa estão a reação de monóxido de silício,  $\text{SiO}$ , com oxigênio, e a queima simples  
25 da casca de arroz pelas empresas beneficiadoras desse grão. Neste último caso obtém-se um produto conhecido como cinza da casca do arroz.

A cinza proveniente da queima da casca do arroz contém elevado teor de carbono, aproximadamente 60% em peso de sílica, e algumas

impurezas, principalmente potássio, sódio, magnésio e cálcio. A retirada desse carbono para obter sílica de maior pureza exige o seu aquecimento a temperaturas elevadas, procedimento que faz com que se obtenha área específica BET em torno de  $10\text{m}^2/\text{g}$  e granulometria média acima de  $50\mu\text{m}$ . A  
5 massa seca da casca do arroz corresponde a cerca de 20% da massa do grão *in natura*, valor que varia com o cultivar, clima, solo e procedimentos agrícolas durante a cultura da planta.

A casca do arroz é constituída principalmente de celulose, lignina, hemicelulose, sílica e outros óxidos inorgânicos, sendo estes últimos  
10 aproximadamente 4,5% em massa relativamente à massa de sílica, sendo os de maior teor o de potássio e o de cálcio. Tais valores são dependentes do cultivar, do solo da plantação, clima e regime de chuvas.

Um processo conhecido para a extração da sílica da casca do arroz é aquele desenvolvido por Real e outros (C. Real, M.D. Alcalá e J. M.  
15 Criado, "Preparation of Silica from Rice Husks" *J. Am. Ceram. Soc.* 79 [8] 2012-12 (1996)). Tal processo consiste em ferver por duas horas a casca do arroz com uma solução 10% de ácido clorídrico em água destilada, sob pressão ambiente, isto é, no máximo a  $100^\circ\text{C}$ . Segue-se lavagem da casca com água destilada para eliminação dos sais e compostos de potássio, sódio, cálcio e  
20 magnésio que contribuem para a agregação das partículas de sílica amorfa durante a etapa posterior de queima. Segue-se queima a  $600^\circ\text{C}$  por tempo não especificado no artigo, obtendo-se uma sílica alva, amorfa, livre de carbono, com baixo teor de outros compostos inorgânicos, área específica de  $260\text{ m}^2/\text{g}$  e granulometria não especificada, mas verificada pelos inventores como estando  
25 entre 15 e  $20\mu\text{m}$ .

#### DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

A presente invenção tem como um de seus objetivos um processo industrial eficiente, simples, e barato para extração de óxidos ácidos contidos

em materiais vegetais.

Outro objetivo da presente invenção são composições de óxidos ricas em carbono, extraídas de materiais vegetais. Ainda, outro objetivo da presente invenção são óxidos de alta pureza extraídos de materiais vegetais.

5 Esses e outros objetivos da presente invenção serão melhor entendidos por meio do texto e dos exemplos que seguem, sendo que o escopo de proteção está limitado apenas pelas reivindicações apenas ao presente texto.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

10 Algumas ou todas das seguintes etapas estão compreendidas pelo processo da presente invenção:

A. Hidrólise ácida do material vegetal, a quente, isto é, acima de 100°C, sob pressão;

B. Lavagem/secagem;

15 C. Fragilização da estrutura orgânica;

D. Desagregação do material fragilizado;

E. Calcinação;

F. Moagem.

A seguir apresentam-se mais detalhes de tais etapas, dentro de  
20 um exemplo preferencial da invenção, que não limita seu escopo apenas a ele. Tratam-se do processo de extração de sílica da casca do arroz, composições de sílica ricas em carbono e sílica pura extraída de material vegetal.

#### A. HIDRÓLISE ÁCIDA

25 Efetua-se a hidrólise da casca de arroz sob as seguintes condições preferenciais:

- faixa de temperatura: 100°C-200°C;

- pressão entre 1 e 10 atm;

- ácido utilizado - sulfúrico, clorídrico ou nítrico;

- concentração do ácido: 3% a 5% em peso;
- tempo de hidrólise: 30 minutos a 2 horas;
- relação entre peso de material vegetal e peso de solução ácida:

entre 2:1 a 1:4.

5 Durante a hidrólise potássio, sódio, cálcio, magnésio e outras impurezas inorgânicas, reagem com o ácido, por exemplo formando sulfatos solúveis com o ácido sulfúrico. Ainda durante a hidrólise há reação da hemicelulose com o ácido.

#### **B. LAVAGEM/SECAGEM**

10 Faz-se a lavagem do material resultante da hidrólise com água, em uma ou mais operações destinadas a esse fim, o seu número dependendo da pureza desejada para a sílica. Pode-se utilizar água potável mole, ou seja, de baixos teores de sais, água destilada ou água deionizada . A pureza da sílica obtida ao final do processo é dependente da eficiência de remoção dos

15 sulfatos gerados na etapa anterior, evitando a presença de sais de caráter básico que mais tarde, na etapa de calcinação, formam silicatos que favorecem a sinterização da sílica - desse ponto de vista a utilização de água dura é pouco adequada. Algumas condições preferenciais durante a lavagem são as seguintes:

- 20 - inicia-se a operação de lavagem com água potável e termina-se com água destilada ou água deionizada;
- interrompe-se a lavagem quando o pH das águas resultantes atingir valor próximo a 6;
  - maior número de ações de lavagem com menor quantidade de
- 25 água é preferido a menor número de ações de lavagem com maior quantidade de água.

Nesta etapa também se efetua, antes de prosseguir às etapas seguintes, a eliminação do excesso de umidade do material lavado, por

exemplo por filtração e/ou por secagem, de forma conhecida pelo homem da técnica.

Verificou-se que a utilização de água potável permitiu a obtenção de sílica de área específica BET até a faixa aproximada de 260m<sup>2</sup>/g, enquanto que a utilização de água destilada ou deionizada aumentou consideravelmente tal área específica para valores até acima de 480 m<sup>2</sup>/g.

Área específica BET (de Brunauer, Emmett e Teller) refere-se a uma medida conforme descrita em Paul A. Webb, P. A. e Orr, C, em *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, editado por Micromeritics Instrument Corporation (One Micromeritics Drive, Norcross, GA 30093, Estados Unidos da América, ISBN 0-9656783-0-X).

### **C. FRAGILIZAÇÃO DA ESTRUTURA ORGÂNICA**

Esta etapa visa tornar frágil o material obtido, tornando sua desagregação posterior fácil e eficiente, além de permitir que a temperatura de calcinação posterior seja mais baixa, pois parte do material orgânico presente já começa a se decompor aqui, sob forma de gases. Tais gases podem ser reaproveitados como combustível em etapas posteriores do processo.

É eficiente a fragilização por exposição ao calor entre cerca de 270°C e a temperatura logo abaixo do ponto de fulgor ou de formação de chama do material vegetal (normalmente entre 410°C e 430°C), por cerca de duas horas, ou até que sua cor se torne escuro profundo, ou até que o material se torne facilmente quebradiço. Tipicamente, utiliza-se a temperatura de fragilização em torno de 320°C. O tempo dessa operação depende do processo de aquecimento da casca, tornando-se mais curto quando a casca é carregada por um fluxo de ar quente.

A etapa de fragilização da estrutura permite moagem posterior mais fácil do que na sua ausência, e permite utilização de temperatura de calcinação posterior mais baixa do que na sua ausência.

#### **D. DESAGREGAÇÃO**

O material originário da etapa anterior pode ser facilmente desagregado por qualquer ação física, físico-química ou química adequada. Trata-se tipicamente de uma operação mecânica como moagem, 5 vantajosamente a seco. Verifica-se adequada, a moagem em moinho de bolas com esferas cerâmicas de 5 mm de diâmetro, permitindo obter pó fino de granulometria 325 mesh ou menor. Também são adequados equipamentos com ação de vibração mecânica ou por ultrassom, de esmagamento, trituração, etc., que permitam a desagregação.

10 A desagregação contribui para inibir a agregação da sílica na etapa posterior de calcinação.

Para alguns tipos de indústria, é útil o material resultante desta etapa, uma composição de, principalmente, carbono e sílica, em proporções aproximadas de 60:40. Um exemplo típico é a indústria de pneumáticos, que na 15 composição da borracha para pneus utiliza tanto sílica quanto negro de fumo. Também pode-se utilizar esta composição como aditivo de cimento, tintas, etc.

A vantagem da realização seqüencial das etapas C e D é o favorecimento da obtenção de granulometria mais fina, do que se uma ou outra etapa estivesse ausente.

#### **E. CALCINAÇÃO**

20 Visa eliminar a parte orgânica do resíduo vegetal na menor temperatura possível ou baixos tempos de residência do pó no forno. Quanto mais alta for a temperatura, maior será a agregação indesejada das partículas de sílica, principalmente se houver presença de impurezas alcalinas e alcalino- 25 terrosas. A condição preferida de calcinação é entre o ponto de fulgor da casca (entre cerca de 410°C e 430°C) e cerca de 900°C, mais preferencialmente entre cerca de 440°C e 850°C, mais vantajosamente entre 500°C e 650°C. Uma forma adequada de calcinação é a queima continuada do pó, injetado

juntamente com um carburante, na tocha de um maçarico, dirigida para o interior de uma câmara aquecida para realizar a queima no menor tempo possível. Busca-se aqui um pó de cor branca, na mais baixa temperatura capaz de tornar o material livre de carbono; por outro ângulo, quando o produto  
5 final é alvo, substancialmente sem traços de carbono, sabe-se que o material orgânico foi eliminado. Ao se queimar um material obtido de acordo com as etapas anteriores, beneficia-se a obtenção direta de um pó de sílica amorfa de alta área específica, de baixa agregação e baixa granulometria, por exemplo, já próxima a 5  $\mu\text{m}$ .

10 Outras formas adequadas de efetuar a calcinação são utilizando forno de leito fluidizado, forno rotatório como o empregado na calcinação de pós cerâmicos, forno mufla com cadinhos rasos, etc.

#### **F. MOAGEM**

Esta etapa final visa adequar a granulometria da sílica amorfa às  
15 necessidades de sua utilização final. Inclui qualquer operação que reduza ainda mais a granulometria obtida até as etapas anteriores. Pode ser em meio úmido - por exemplo em moinho de bolas com auxílio de defloculante - ou a seco, por exemplo com choque de jatos, moinho rotatório de impacto com seletor de tamanho de partículas, moinho de bolas com arraste contínuo da fração fina, etc.

20 Uma das vantagens do processo da presente invenção é, através da inclusão das etapas de fragilização e desagregação, permitir menor utilização de energia na calcinação, se comparado tanto com o processo tradicional de queima direta da palha de arroz, quanto em relação ao processo revelado pelos autores Real, Alcalá e Criado, mencionado mais atrás. Da  
25 mesma maneira, a utilização de pressões mais altas na etapa de hidrólise permite diminuir o tempo da mesma e reduzir o teor de ácido melhorando, ou ao menos não prejudicando, qualidades como pureza, área específica BET e granulometria do produto final.



Um dos processos da invenção é aquele que compreende as etapas A, B, C, D e E descritas acima, para a obtenção de sílica amorfa de alta pureza (acima de 99%), granulometria entre cerca de 1 a 5  $\mu\text{m}$ , alta área específica, e alta reatividade química.

5            Outro processo da presente invenção é aquele que compreende as etapas A, B, C, D, E e F, onde se obtém sílica amorfa de granulometria abaixo de 1  $\mu\text{m}$ .

Outro processo da invenção é aquele que compreende alternativamente as etapas A, B, C e E, ou A, B, D e E, seguidas  
10            opcionalmente da etapa F, para a obtenção de sílica amorfa de alta pureza.

Um outro aspecto da invenção é a sílica de alta pureza extraída de materiais vegetais de acordo com qualquer dos processos retro-mencionados.

Outro processo da invenção é aquele que compreende as etapas  
15            A, B e C para a obtenção de composições, opcionalmente seguidas das etapas D e/ou F.

Um outro aspecto da invenção são composições dotadas essencialmente de carbono e sílica, a partir de um processo conforme as etapas A, B e C, opcionalmente seguidas das etapas D e/ou F.

20            A seguir seguem-se descrições de exemplos, dados apenas a título ilustrativo, para facilitar a compreensão da invenção.

#### EXEMPLOS

Três lotes identificados como 1, 2 e 3, cada um de 30 kg de casca de arroz de procedências diferentes foram submetidos às seguintes etapas:

#### 25            A. HIDRÓLISE

- Lotes 1 e 2: com solução aquosa a 4,5% de ácido sulfúrico, na proporção 1:1 de casca para solução, pressão 5 atmosferas, temperatura 150°C, durante 1 hora.

- Lote 3: com solução aquosa a 5% de ácido clorídrico, na proporção 1:1 de casca para solução, pressão 7 atmosferas, temperatura 170°C, durante 2 horas.

#### **B. LAVAGEM\SECAGEM**

5 - Lotes 1 e 2: com água potável mole, em um vaso com um filtro, porções de 30 litros de água sob agitação, até que a água resultante tivesse pH 6, seguindo-se secagem a 120°C por uma hora em estufa.

- Lote 3: idem, exceto que foram acrescentadas mais duas lavadas com água destilada.

10

#### **C. FRAGILIZAÇÃO**

- Todos os lotes: aquecimento a 320°C durante 60 minutos, o material disposto em camadas finas no interior de cadinhos em forno mufla.

#### **D. DESAGREGAÇÃO**

15 - Todos os lotes: moagem a seco em moinho rotatório com esferas diâmetro 5mm de zircônia, durante 8 horas. O material obtido nesta etapa é um pó negro de granulometria média abaixo de 44 µm.

#### **E. CALCINAÇÃO**

- Lotes 1 e 2: temperatura 550°C em forno de leito fluidizado, tempo de residência 2 horas.

20

- Lote 3: temperatura 500°C em forno de leito fluidizado, tempo de residência 2 horas.

#### **F. MOAGEM**

25 - Lotes 1 e 2: moagem em moinho de bolas de zircônia de 5mm de diâmetro, em meio aquoso com 2% em peso de floculante poliacrilato de amônio, durante duas horas.

- Lote 3: moagem como a dos lotes 1 e 2 porém durante 6 horas

#### **RESULTADOS**

A tabela abaixo ilustra os resultados obtidos:

<b>Amostra</b>	<b>Cor e pureza (% em SiO<sub>2</sub>)</b>	<b>Granulometria (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Área específica (BET m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>(*) Grau médio de Pozolanicidade (%)</b>
1 (antes da etapa F)	branca, 99,2	5	260	90
1 (após a etapa F)	branca, 99,2	1	260	90
2	branca, 99,6	0,8	280	90
3	branca, 99,8	0,7	420	99

(\*) De acordo com processo por Chapelle, J., *Revue de Materiaux de Construction*, vol. 512, pág. 136 e seguintes, 1958.

### REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE DIÓXIDO DE SILÍCIO, sílica, a partir de casca ou planta de arroz compreendendo as etapas de (A) hidrólise ácida do material vegetal, (B) lavagem/secagem, (C) fragilização da  
5 estrutura orgânica, (D) desagregação do material fragilizado e (E) calcinação, caracterizado pelo fato de a etapa de hidrólise (A) ser conduzida sob temperatura entre 100 e 200°C, pressão entre 1 e 10 atm e concentração ácida entre 3 e 5%.

2. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1,  
10 caracterizado pelo fato de incluir ao final uma etapa de moagem.

3. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato da etapa de hidrólise utilizar adicionalmente as seguintes condições:

- ácido escolhido dentro do grupo composto por sulfúrico,  
15 clorídrico e nítrico; e

- relação entre peso de material vegetal e peso de solução ácida:  
entre 2:1 e 1:4.

4. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1, 2  
ou 3, caracterizado pelo fato da etapa B de lavagem ser feita com água  
20 potável, destilada ou deionizada, até o pH das águas resultantes atingir valor próximo a 6.

5. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1, 2  
ou 3, caracterizado pelo fato da etapa C de fragilização da estrutura orgânica  
ser uma exposição a calor entre cerca de 270°C e sua temperatura de  
25 formação de chama ou ponto de fulgor da matéria orgânica, mais preferivelmente de cerca de 320°C, durante até cerca de 2 horas.

6. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 ou  
2, caracterizado pelo fato da etapa D de desagregação ser uma operação

mecânica, preferencialmente uma moagem a seco.

7. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato da etapa E de calcinação ser efetuada entre a temperatura de queima ou de fulgor da matéria orgânica e cerca de 900°C, preferencialmente entre cerca de 440°C e cerca de 850°C, e mais preferencialmente entre cerca de 500°C e cerca de 650°C.

8. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que a calcinação é efetuada sob forma continuada de queima de pó injetado juntamente com um carburante na tocha de um maçarico.

9. PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE COMPOSIÇÕES RICAS EM ÓXIDOS DE SILÍCIO E CARBONO a partir de casca ou planta de arroz, compreendendo as etapas de (a) hidrólise ácida do material vegetal, (b) lavagem/secagem, (c) fragilização da estrutura orgânica e opcionalmente compreendendo as etapas de desagregação do material fragilizado e/ou moagem, caracterizado pelo fato de a etapa de hidrólise (a) ser conduzida sob temperatura entre 100 e 200°C, pressão entre 1 e 10 atm e concentração ácida entre 3 e 5%.

10. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato da etapa de hidrólise utilizar adicionalmente as seguintes condições:

- ácido escolhido dentro do grupo composto por sulfúrico, clorídrico e nítrico; e

- relação entre peso de material vegetal e peso de solução ácida: entre 2:1 e 1:4.

11. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 9 ou 10, caracterizado pelo fato da etapa B de lavagem ser feita com água potável, destilada ou deionizada, até o pH das águas resultantes atingir valor próximo a 6.

12. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato da etapa C de fragilização da estrutura orgânica ser uma exposição a calor entre cerca de 270°C e sua temperatura de formação de chama ou ponto de fulgor da matéria orgânica, mais preferivelmente de cerca  
5 de 320°C, durante até cerca de 2 horas.

13. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato da etapa D de desagregação do material fragilizado ser uma operação mecânica, preferencialmente uma moagem a seco.

14. ÓXIDOS DE SILÍCIO DE ALTA PUREZA obtidos pelo  
10 processo conforme descrito em uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de apresentar área de superfície BET superior a 260 m<sup>2</sup>/g com pureza acima de 99% e granulometria entre cerca de 1 a 5 µm.

**RESUMO****“PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE DIÓXIDO DE SILÍCIO, PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE COMPOSIÇÕES RICAS EM ÓXIDOS DE SILÍCIO E CARBONO E ÓXIDOS DE SILÍCIO DE ALTA PUREZA”**

5           A invenção refere-se a um processo de extração de óxidos contidos em material vegetal, mais especificamente refere-se à extração de sílica da casca ou da planta de arroz. A invenção também se refere a composições ricas em carbono compreendendo tais óxidos, extraídas de material vegetal. A invenção se refere ainda a óxidos puros extraídos de  
10 material vegetal.