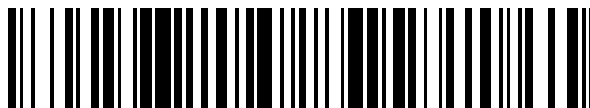


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 090**

21 Número de solicitud: 201730465

51 Int. Cl.:

C01B 33/00

(2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

29.03.2017

43 Fecha de publicación de la solicitud:

30.10.2018

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

30.01.2019

Fecha de concesión:

15.07.2019

45 Fecha de publicación de la concesión:

22.07.2019

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2018/070238

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA (100.0%)
Avenida Medina Azahara, 5
14005 CÓRDOBA (Córdoba) ES**

72 Inventor/es:

**LUQUE ÁLVAREZ DE SOTOMAYOR, Rafael ;
BALU, Alina Mariana;
FRANCO LOSILLA, Ana y
ROMERO REYES, Antonio Ángel**

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE BIOSÍLICE A PARTIR DE CÁSCARA DE ARROZ**

57 Resumen:

Procedimiento para la obtención de biosílice a partir de cáscara de arroz.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de biosílice mesoporosa a partir de cáscara de arroz que comprende las siguientes etapas:

a) obtención de partículas de cáscara de arroz mediante molienda y tamizado de la cáscara de arroz,
b) adición de una solución ácida a las partículas obtenidas en la etapa a),
c) extracción de biosílice mediante irradiación de la solución obtenida en la etapa b) en microondas.

La presente invención se refiere además, al uso de biosílice mesoporosa obtenida mediante dicho procedimiento, y en particular al uso de dicha biosílice para la obtención de nanomateriales metálicos.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 40.2.8 LP 11/1986.

ES 2 688 090 B2

DESCRIPCIÓN

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE BIOSÍLICE A PARTIR DE CÁSCARA DE ARROZ

Campo de la invención

- 5 La presente invención se encuadra en el campo general de la síntesis de biomateriales y en particular se refiere a un procedimiento para la obtención de biosílice a partir de la cáscara de arroz y al uso de dicha biosílice.

Estado de la técnica

- 10 La sílice mesoporosa es actualmente uno de los materiales industriales más importantes cuyo interés radica en sus múltiples aplicaciones, tales como la de absorbente, aislante, sensor, como obleas para fotovoltaica, soporte en procesos de separación y catálisis entre otros. En los últimos años, también se ha utilizado en el campo de la biomedicina para la liberación controlada de fármacos y como biosensor. La utilización de este material como
15 soporte en catálisis proporciona estabilidad y la mejora en el conversión y selectividad de los productos deseados y además de permitir el reciclado del catalizador una vez terminado el ciclo de reacción aumentando de esta manera la eficacia del proceso.

- En los últimos años, la biomasa se ha convertido en una fuente de recursos en química sostenible, con grandes aplicaciones en la síntesis de materiales porosos, compuestos
20 químicos y biocombustibles.

El silicio es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre. A pesar de esto, los procesos para sintetizar nanomateriales silíceos suelen ser complejos y caros ya que requieren un alto consumo energético.

- Hasta el día de hoy, varios métodos han sido desarrollados para llevar a cabo la síntesis de
25 estos materiales porosos donde en la mayoría de los casos un precursor silíceo, como un alcóxido de silicio (tetraetroxisilano) se utiliza como fuente de sílice. Estos métodos son efectivos para la síntesis de materiales nanoestructurados ya que permiten controlar el tamaño de partícula, su morfología y la porosidad. Sin embargo, sus principales desventajas son su elevado coste y su baja sostenibilidad.

- 30 Los alcóxidos de silicio que se usan en el diseño de materiales nanoestructurados se sintetizan a partir de una serie de etapas que parten de la reducción carbotérmica de sílice

en bruto, como la arena, necesitando mucha energía, además, no son compatibles con el medio ambiente. Debido a estos inconvenientes, por un lado, se están diseñando nuevas rutas sintéticas más económicas y sostenibles, y por otro, se están usando fuentes alternativas para la producción de sílice mesoporosa, de tal forma que son aspectos
5 fundamentales para el avance de la producción de materiales síliceos con altas prestaciones para satisfacer así el aumento de la demanda actual de dichos materiales.

La cáscara de arroz (RH) es un subproducto de la biomasa que se obtiene tras la molienda del arroz. Este residuo agrícola contiene hasta un 20% en peso de sílice, la cual se encuentra en la forma hidratada (SiO_2 , con un 5-15% H_2O). El silicio es un elemento
10 importante para el crecimiento del arroz, que se encuentra presente en forma de ácido silícico soluble en agua, para posteriormente precipitar en la cáscara de arroz en forma de sílice amorfa.

Con un contenido del 20-25% de sílice en peso seco, las cantidades de biomasa que se obtienen de este residuo ofrece una gran oportunidad para la producción de materiales síliceos nanoestructurados para aplicaciones industriales. Tan solo en 2012, la producción mundial de arroz fue aproximadamente 738 millones de toneladas, lo que significa que, a nivel mundial, se generaron alrededor de 148-185 millones de toneladas de biomasa de cáscara de arroz.

Un factor determinante a la hora de elegir la cáscara de arroz como biomasa para la producción de alto valor añadido es que es un producto de desecho. Las aplicaciones de la cáscara de arroz en la industria están limitadas debido a su bajo valor nutricional, su naturaleza resistente y su alto contenido en cenizas después de su calcinación. Por todo esto, la valorización de este residuo es una gran alternativa a su actual almacenamiento, quema en calderas o su utilización como lecho para animales. Otra ventaja de usar la
20 cáscara de arroz en comparación al uso de cenizas procedentes de residuos agroalimentarios es que no es necesario realizar un tratamiento térmico para obtener un producto final con buenas características, obteniendo de esta manera un producto de excelentes propiedades sin el gasto de energía y la producción de contaminantes derivados de este tratamiento.

El proceso mecano-químico de la molienda, utilizado en la síntesis de los nanomateriales, ha surgido recientemente como una tecnología muy prometedora en la cual la energía generada durante el proceso de molienda ha demostrado que es capaz de romper y formar enlaces en compuestos químicos así como generar nuevas especies superficiales en la
30

síntesis de materiales. Así mismo la extracción asistida por microondas es una técnica determinante para la obtención de la sílice a partir de la cáscara de arroz. El mejor calentamiento de los procesos asistidos por microondas se traduce en una mayor conversión, condiciones de trabajo más suaves y tiempos de síntesis más cortos.

- 5 Los procesos que se han utilizado para la obtención de la biosílice poseen una gran simplicidad, siendo limpios, reproducibles y versátiles en el desarrollo de una amplia gama de nanomateriales avanzados como metales soportados, nanopartículas de óxido metálico y nanocomposites con diversas aplicaciones en catálisis, síntesis orgánica, sensores, transportadores de fármacos o procesos de absorción.

10

Descripción de la invención

La presente invención soluciona los problemas descritos en el estado de la técnica puesto que, por un lado, se obtiene un producto de valor añadido, biosílice mesoporosa y por otro lado, se consigue la valorización de un residuo procedente de la industria alimentaria, como es la cáscara de arroz.

15

Así pues, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de biosílice mesoporosa a partir de cáscara de arroz (de aquí en adelante, procedimiento de la presente invención) que comprende las siguientes etapas:

20

a) obtención de partículas de cáscara de arroz mediante molienda y tamizado de la cáscara de arroz,

b) adición de una solución ácida a las partículas obtenidas en la etapa a), más en particular, la solución ácida es ácido clorhídrico de molaridad comprendida entre 0.25-0.5 M en agua.

c) extracción de la biosílice mediante irradiación de la solución obtenida en la etapa b) en microondas,

25

En una realización particular, el procedimiento de la presente invención comprende además una etapa adicional de lavado, secado y calcinado de la biosílice obtenida en la etapa c).

En una realización particular, la etapa a) se repite al menos una vez.

En una realización más en particular de la presente invención, la molienda de la etapa a), se realiza en unas condiciones de al menos 250 rpm, durante al menos 10 minutos. Más en particular, se realiza entre 250 rpm. Preferentemente a 350 rpm.

30

En una realización más en particular de la presente invención, el tamizado de la etapa a), se realiza con tamiz de 0.2 mm - 0.6 mm.

En una realización más en particular, la irradiación en microondas de la etapa c), se realiza a una temperatura comprendida entre 70-100 ° C durante 30-60 min a 200-300 W.

- 5 En otra realización particular, el lavado y secado de biosílice obtenida en la etapa c) se realiza a una temperatura comprendida entre 80-110°C-,

En otra realización particular, el calcinado de la biosílice obtenida en la etapa c) se realiza a una temperatura comprendida entre 400-800°C

- 10 En otro aspecto, la presente invención se refiere al uso de biosílice mesoporosa obtenida mediante el procedimiento de la presente invención, para la producción de nanomateriales.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un nanomaterial metálico que comprende:

- i) obtención de biosílice mesoporosa mediante el procedimiento de la presente invención,
- ii) molienda de la biosílice obtenida en la etapa i) junto con un precursor metálico
- 15 iii) calcinación del material obtenido en ii) a una temperatura de al menos 300-500°C

En una realización más en particular de la presente invención, la molienda de la etapa ii) se realiza entre 250-500 rpm, durante 10-30 min.

Descripción detallada de la invención

- 20 En primer lugar, se llevó a cabo la obtención de la biosílice mesoporosa a partir de la valorización del residuo de cáscara de arroz. El gran tamaño de la cáscara de arroz dificulta la posterior extracción en microondas, por lo cual fue necesario el proceso de la molienda para reducir el tamaño de partícula. La extracción de la biosílice se llevó a cabo mediante un proceso asistido por microondas. Para ello una muestra de cáscara de arroz se introdujo en
- 25 una disolución ácida que posteriormente fue calentada en microondas. Este paso fue crucial para la obtención de la biosílice. El empleo de una disolución ácida eliminó los cationes presentes en la cáscara de arroz con lo que se obtuvo una sílice pura. Por otro lado, el uso del microondas nos proporcionó un calentamiento constante y preciso, y controlado, que nos permitió acortar los tiempos de extracción. Los procesos de lavado, secado y calcinación
- 30 son cruciales para la obtención de un material más homogéneo y con mayor pureza.

Tras haber obtenido un material silíceo mesoporoso mediante la valorización del residuo de biomasa, se llevó a cabo la síntesis del catalizador. La técnica utilizada fue la molienda mecano-química.

5 Para la preparación del catalizador se utiliza un precursor de la nanopartícula que se desea soportar (por ejemplo. FeCl_2 , en el caso de depositar nanopartículas de óxido de hierro), ajustando este precursor a la cantidad del metal que queramos en el catalizador (0.5%, 1%, 3%. Etc.)

Se introdujeron el precursor del metal junto con la sílice mesoporosa en un molino planetario de bolas donde ocurre el proceso mecano-químico durante la molienda. En este mecanismo
10 se produce la activación de la superficie del material dando como resultado la deshidroxilación durante la molienda, produciéndose de esta manera moléculas de agua en el medio de reacción. En presencia de agua, el precursor del metal, es hidrolizado a hidróxido durante la molienda y posteriormente las altas temperaturas locales (exclusivamente en puntos localizados) facilitan la descomposición de los hidróxidos en
15 nanopartículas de óxido (NPs). Mediante la calcinación del material final que obtenemos durante la molienda, aseguramos que los intermedios del hidróxido formado también se conviertan en óxidos, los cuales se encuentran en forma de nanopartículas en el material final. Asimismo, se obtienen trazas de HCl como subproducto de la generación de las NPs del material RH-Si.

20 Ejemplo 1: Obtención de biosílice mesoporosa a partir de cáscara de arroz.

La cáscara de arroz se sometió a molienda en un molino planetario de bolas Retsch-PM-100 utilizando un recipiente de 125 ml y dieciocho bolas de acero inoxidable (10 mm diámetro y 5 g de peso cada una) en unas condiciones de molienda de 350 rpm durante 10-15 minutos. El material obtenido de este proceso se tamizó utilizando un tamiz de 0.2 mm y con el
25 material que queda sin tamizar se repite el mismo proceso.

Para obtener la biosílice a partir de este residuo, se llevo a cabo la extracción asistida por microondas utilizando el microondas no focalizado ETHOS-ONE. El tamizado de las cáscara de arroz se adicionó a una disolución de HCl de molaridad entre 0.25-0.5 M en agua y posteriormente se sometieron a la irradiación del microondas a 100 °C durante 30-60
30 minutos con una potencia de 300 W. La solución resultante se lavó con agua destilada, se filtró y por último se secó en estufa a 100 -120 °C entre 6-24 horas. Finalmente, el material

se calcinó en una mufla entre 450-650 °C durante 4 horas para la obtención de la biosílice pura (RH-Silica).

Ejemplo 2: Soporte de nanopartículas de hierro sobre la sílice mesoporosa obtenida en el ejemplo 1.

- 5 Para la preparación de un catalizador Fe/RH-Silica, la RH-Silica se sometió a otro proceso de molienda en el mismo molino planetario de bolas (condiciones de molienda óptimas, 350 rpm, 10-15 minutos) junto a una cantidad apropiada del precursor de hierro ($\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) para llegar al teórico % que se desea en el material final. Terminado el proceso de molienda, el material resultante se calcinó a 400-500 °C durante 4 horas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de biosílice mesoporosa a partir de cáscara de arroz que comprende las siguientes etapas:
 - 5 a) obtención de partículas de cáscara de arroz mediante molienda y tamizado de la cáscara de arroz,
 - b) adición de una solución ácida a las partículas obtenidas en la etapa a),
 - c) extracción de la biosílice mediante irradiación de la solución obtenida en la etapa b) en microondas.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1 que comprende una etapa adicional de lavado, secado y calcinado de la biosílice obtenido en la etapa c).
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la molienda se realiza en unas condiciones de al menos 250 rpm, durante al menos 10 minutos.
4. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, donde el tamizado se realiza con
15 tamiz de 0.2 -0.6 mm.
5. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, donde la irradiación en microondas se realiza a una temperatura comprendida entre 70-100°C, durante 30-60 minutos a 200-300W
6. Procedimiento según la reivindicación 2, donde el lavado y secado se realiza a una
20 temperatura comprendida entre 80-110°C.
7. Procedimiento según la reivindicación 2, donde el calcinado se realiza a una temperatura comprendida entre 400-800°C.
8. Procedimiento para la obtención de un nanomaterial metálico que comprende:
 - i) obtención de biosílice mesoporosa mediante un procedimiento según cualquiera de las
25 reivindicaciones 1-7,
 - ii) molienda de la biosílice obtenida en la etapa i) junto con un precursor metálico
 - iii) calcinación del material obtenido en ii) a una temperatura de al menos 300°C.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, donde la molienda se realiza entre 250-500 rpm, durante 10-30 minutos.