

Prospecção Tecnológica sobre o Uso de Casca de Arroz e seus Derivados para Adsorção Seletiva de Compostos Contendo Enxofre no Diesel

Technological Forecasting on the Use of Rice Husk and its Derivatives for Selective Adsorption of Sulfur Compounds in Diesel

Ricardo Miguel Gonçalves da Silva¹

Andréia Alves Costa¹

¹Universidade de Brasília, Brasília, DF, Brasil

Resumo

A dessulfurização dos combustíveis fósseis é um processo fundamental na etapa de refino, e novas tecnologias estão sendo desenvolvidas para realizar esse processo em condições mais brandas e de baixo custo. Neste trabalho foi realizada uma prospecção tecnológica sobre o uso de derivados da casca de arroz como adsorvente de compostos sulfurados no diesel, realizando um mapeamento científico nas bases Web of Science e Scopus e um mapeamento de patentes com a ferramenta Questel Orbit Intelligence®. A produção científica sobre o tema aumentou desde 2013, com destaque para China, Brasil e Índia. No entanto, apenas seis artigos exploraram a dessulfurização de combustíveis, indicando que essa aplicação ainda é incipiente. No cenário de patentes, a China se destacou, defendendo a propriedade intelectual de diversas tecnologias para produzir adsorventes derivados da casca de arroz com diversos propósitos, entre eles, a dessulfurização por adsorção, evidenciando um potencial interesse comercial nessa tecnologia.

Palavras-chave: Prospecção Tecnológica; Casca de arroz; Dessulfurização.

Abstract

Desulfurization is a fundamental process in the refining stage of fossil fuels, and new technologies are being developed to carry out this process under milder and lower-cost conditions. This work conducted a technological forecasting on the use of rice husk derivatives as adsorbents for sulfur compounds in diesel, performing a scientific mapping in the Web of Science and Scopus databases and a patent mapping using the Questel Orbit Intelligence® tool. Scientific production on the topic has increased since 2013, with significant contributions from China, Brazil, and India. However, only six articles have explored fuel desulfurization, indicating the early stage of this application. In the patent landscape, China stands out, asserting intellectual property rights over various technologies to produce rice husk-derived adsorbents for various purposes, including adsorption desulfurization, highlighting potential commercial interest in this technology.

Keywords: Technological Forecasting; Rice Husk; Desulfurization.

Área Tecnológica: Prospecção Tecnológica. Casca de Arroz. Dessulfurização.



1 Introdução

Determinadas fontes de energia foram e ainda são fundamentais para o desenvolvimento das sociedades humanas na Terra. Entretanto, muitas vezes, o uso dessas fontes pode ocasionar diversos problemas ambientais, como a poluição do solo, da água e do ar (Hinrichs; Kleinbach, 2003). São poluentes do ar as substâncias que impactam negativamente o meio ambiente e que foram inseridas pela ação humana (Cetesb, 2022).

O crescimento do consumo de energias não renováveis no mundo tem como consequência o aumento das emissões de substâncias tóxicas na atmosfera. A combustão direta de combustíveis fósseis resulta em emissões de gases poluentes, entre eles os óxidos de enxofre (SO_x). Dos componentes presentes, os compostos contendo enxofre constituem uma fração muito perigosa devido à sua difícil biodegradabilidade e ao alto impacto ambiental (Santana *et al.*, 2020; Ahmadian; Anbia, 2021; UN, 2006; Di; Chun Sun, 2010). Na última década, a aplicação de métodos para retirada de enxofre de combustíveis líquidos tem chamado muito a atenção dos pesquisadores (LIU *et al.*, 2021). Isso se deve a legislações ambientais cada vez mais restritivas, que têm limitado os níveis de enxofre no diesel, tanto no Brasil quanto no mundo (UN, 2021; ANP, 2020). Segundo Silva e Quintella (2021), o desenvolvimento de novas tecnologias para reduzir o teor de enxofre no diesel é promissor.

Atualmente, a tecnologia utilizada para adequar os combustíveis aos padrões exigidos é a hidrodessulfurização (HDS). Entretanto, a natureza dos sítios ativos dos catalisadores envolvidos no processo ainda não é clara e geralmente requer condições extremas de temperatura e pressão para obter os níveis desejáveis de enxofre. Além disso, o processo é conhecidamente eficiente para remoção de compostos de enxofre como tióis, sulfetos e tiofenos, mas pouco efetivo para a remoção de compostos refratários como benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) e seus derivados como 4-metildibenzotiofeno (MDBT) e 4,6-dimetildibenzotiofeno (DMDBT) (Agarwal; Sharma, 2010; Jiang *et al.*, 2011; Muzic *et al.*, 2010). Nesse contexto, a busca por novos materiais capazes de promover a dessulfurização de combustíveis a níveis mais baixos ainda se mostra um desafio para químicos e engenheiros, tanto nas indústrias petroquímicas quanto no *design* de dispositivos capazes de reduzir as emissões de enxofre a níveis desejáveis e pouco poluentes.

O arroz é um alimento consumido em diversas regiões do globo terrestre. Segundo a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura (FAO), no ano de 2018 a produção de arroz aproximou-se de 782 milhões de toneladas. O continente asiático destaca-se na produção e consumo deste alimento, sendo responsável por quase 90% da produção mundial, com destaque para China e Índia que, juntas, produzem cerca de 387 milhões de toneladas (Embrapa, 2023).

O principal resíduo da produção de arroz é a casca de arroz (CA), com uma produção que pode chegar a 150 milhões de toneladas por ano. A depender da espécie de arroz, da região onde foi cultivada e das condições climáticas, a literatura mostra que cada tonelada de casca de arroz pode produzir de 0,18 a 0,2 toneladas de cinza de casca de arroz (CCA), um material que também apresenta características estruturais muito atraentes para diversas aplicações (Aharipour; Nemat; Malek Khachatourian, 2022). Oliveira e Braga (2019), por exemplo, observaram o crescente interesse no desenvolvimento de catalisadores heterogêneos a partir das cinzas da casca de arroz.

Devido às suas características físico-químicas, a casca de arroz e seus derivados são materiais reconhecidos como bons adsorventes (Foo; Hameed, 2009), e sua aplicação para remoção de compostos sulfurados do diesel se torna uma alternativa muito interessante. Além de apresentarem características químicas interessantes, esses resíduos apresentam baixo custo, e sua modificação – via processos de tratamento térmico, ou modificações via sínteses especiais – possibilita um uso mais nobre dessa matéria-prima, contribuindo para um destino mais correto deste resíduo.

Entre as ferramentas existentes para analisar novas tecnologias, uma que se destaca é a metodologia de prospecção tecnológica, que consiste em um processo de análise e de identificação sistemática de tendências referentes a uma determinada tecnologia (Teixeira, 2013). Dessa forma, o objetivo principal deste trabalho foi realizar uma prospecção tecnológica sobre métodos e técnicas de adsorção de compostos sulfurados no diesel utilizando a cinza de casca de arroz e outros derivados desse resíduo de biomassa. Por meio de uma análise sistemática, buscou-se verificar o desenvolvimento e a aplicação de novas tecnologias de adsorção seletiva e dessulfurização de diesel por meio da busca por estudos ou patentes relacionadas a essa temática.

2 Metodologia

A primeira etapa da prospecção tecnológica consistiu no mapeamento das produções científicas referente ao objeto de estudo. Foram analisados artigos, artigos de revisão e capítulos de livros publicados entre os anos de 2013 e 2023 nas bases Web of Science e Scopus. Com o propósito de prospectar os trabalhos mais relevantes a respeito de cada material, foram realizadas três buscas que associavam uma combinação de palavras-chave e operadores booleanos de interesse na pesquisa. A maior parte da produção científica nas bases de dados selecionadas possui termos em inglês e, portanto, foi o idioma utilizado nos termos de busca. O Quadro 1 apresenta a combinação de palavras-chave usadas neste estudo.

Quadro 1 – Combinação de palavras-chave na busca por produção científica

BUSCA	TERMO DE BUSCA
1	("Rice" AND ("Husk*" OR "Hull*")) AND "Adsor*"
2	("Rice" AND ("Husk*" OR "Hull*")) AND (("Adsor*" AND "Sul*") OR "Desul*urization")
3	("Rice" AND ("Husk*" OR "Hull*")) AND (("Adsor*" AND "Sul*") OR "Desul*urization") AND ("Diesel" OR "Oil" OR "Fuel")

Fonte: Elaborado pelos autores deste artigo

A primeira busca foi realizada para encontrar estudos que abordassem o uso de derivados da casca de arroz em processos de adsorção. Já a segunda busca teve como objetivo selecionar documentos que abordassem a adsorção de compostos sulfurados utilizando esse resíduo. Por fim, a terceira busca teve como objetivo filtrar documentos que abordassem o processo de dessulfurização de combustíveis utilizando derivados da casca de arroz.

Para consultar as patentes depositadas, foi utilizada a ferramenta Questel Orbit Intelligence® novamente no período de 2013 a 2023. Primeiramente, foi realizada uma busca sobre o uso de casca de arroz em processo de adsorção de compostos de enxofre. Em seguida, essa busca foi

refinada adicionando um termo de busca para relacionar o processo de adsorção de enxofre com combustíveis. O Quadro 2 indica os termos de busca utilizados no Questel Orbit Intelligence®.

Quadro 2 – Combinação de palavras-chave na busca por patentes

BUSCA	TERMO DE BUSCA
1	(Rice AND (Husk* OR Hull*)) AND ((Adsor* AND Sul*) OR Desul*urization)
2	(Rice AND (Husk* OR Hull*)) AND ((Adsor* AND Sul*) OR Desul*urization) AND (Diesel OR Oil OR Petroil)

Fonte: Elaborado pelos autores deste artigo

3 Resultados e Discussão

Nesta seção serão discutidos os resultados obtidos com a prospecção tecnológica realizada com os artigos científicos e com as patentes.

3.1 Produção Científica

Para avaliar a produção científica relacionada a um tema específico, foram realizadas três buscas nas bases de dados Scopus e Web of Science. O objetivo foi identificar o número de artigos produzidos sobre o tema e avaliar determinados aspectos dos resultados. Na Tabela 1, estão dispostos os resultados das buscas em cada uma das bases de dados. Além disso, foram apresentadas a quantidade de artigos presentes em ambas as bases de dados e a quantidade total de artigos, considerando apenas um exemplar de cada publicação (sem duplicatas). Esses dados foram utilizados para avaliar a produção científica sobre o tema e identificar possíveis métodos e tecnologias aplicáveis. A quantidade de documentos encontrados em cada base de dados pode ser visualizada na Tabela 1.

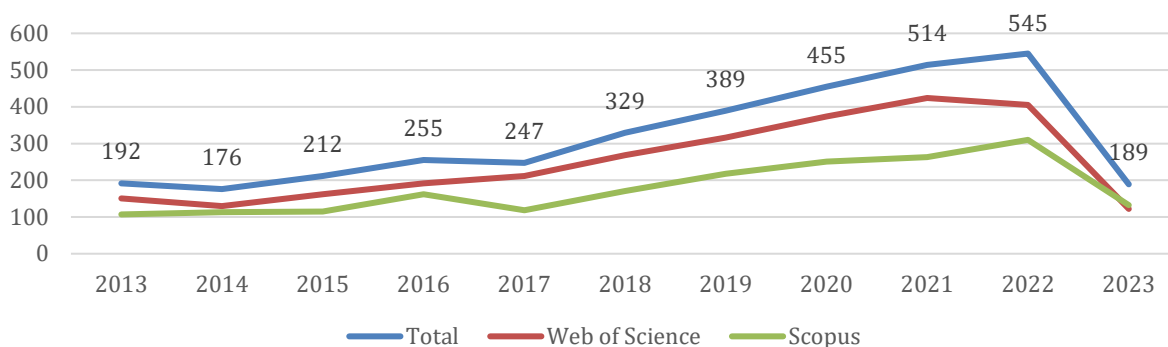
Tabela 1 – Número de artigos encontrados a partir das buscas do Quadro 1

BUSCA	WEB OF SCIENCE	SCOPUS	TOTAL SEM DUPLICATAS
1	2.756	1.960	3.503
2	287	171	364
3	40	16	51

Fonte: Elaborada pelos autores deste artigo

A primeira busca realizada associa a casca de arroz com processos de adsorção e, a partir do número de documentos encontrados, é possível analisar a produção a respeito do tema ao longo do tempo. Na Figura 1, é possível visualizar uma curva que indica a quantidade de documentos obtidos em cada base de dados, associando esses valores a cada ano. Além disso, há uma curva que indica a quantidade total de artigos ao remover duplicatas.

Figura 1 – Artigos produzidos entre os anos de 2013 e 2023

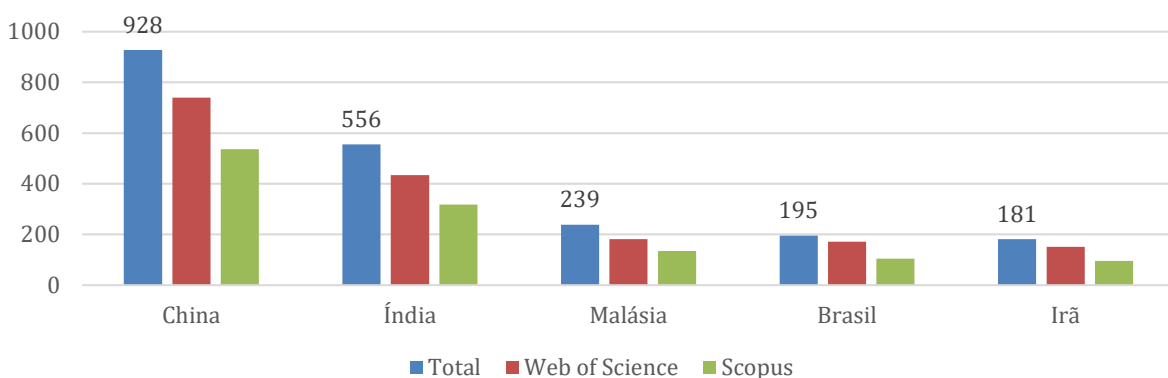


Fonte: Elaborada pelos autores deste artigo

É possível notar no gráfico que a quantidade de documentos produzidos nos últimos anos apresenta um comportamento crescente, mostrando que o tema continua sendo relevante e muito investigado pela comunidade acadêmica. Na Figura 1, é possível observar uma queda da produção em 2023, ressaltando que só foram contabilizados artigos produzidos no primeiro trimestre deste ano. Se a produção científica apresentar um comportamento linear no decorrer do ano, será o triplo do valor apresentado no gráfico, mantendo o comportamento crescente nos últimos anos.

Ainda com os resultados da busca 1, também é possível analisar como a produção científica está distribuída em relação aos países. A partir desses dados, foi possível visualizar os países com os maiores números de artigos produzidos em relação a cada base de dados e, também, o valor total de resultados observados ao serem removidas as duplicatas. Os resultados obtidos foram mostrados na Figura 2.

Figura 2 – Produção acadêmica dividida por países, entre 2013 e 2023



Fonte: Elaborada pelos autores deste artigo

Na produção de documentos que envolvam a cinza de casca de arroz e adsorção, destacam-se China e Índia, com uma volumosa quantidade de artigos. É possível relacionar esses resultados em termos de produção agrícola desse grão, uma vez que os dois países que mais geram publicações nessa área também são os que mais produzem arroz no mundo (Aharipour;

Nemati; Malek Khachatourian, 2022). Porém, é importante destacar que alguns trabalhos são produzidos com colaboração internacional.

O uso de casca de arroz e cinza de casca de arroz como material adsorvente já foi previamente reportado, em textos de revisão (Foo; Hameed, 2009; Swarnalakshmi *et al.*, 2018) e capítulo de livro (Zou; Yang, 2019). Considerando os artigos mais citados, encontrados a partir da busca realizada com as palavras-chave escolhidas, que utilizam a casca de arroz em processos de adsorção, pode-se destacar alguns trabalhos.

Jindo *et al.* (2014) estudaram o uso de diversos resíduos orgânicos (entre eles, a casca de arroz) na produção de biocarvão para a utilização em sequestro de carbono e fertilização do solo. A pirólise desses resíduos em temperaturas diferentes apresentou resultados distintos, sendo que, a pirólise em alta temperatura, resultou em biocarvão com grande área de superfície e características de alta adsorção.

Kizito *et al.* (2015) investigaram a adsorção de Amônio-N em esterco de suínos utilizando biocarvões obtidos por meio de madeira ou casca de arroz. Nesse estudo, foi analisada a capacidade de adsorção do biocarvão de acordo com algumas características do processo, dentre elas: tempo de contato, temperatura, pH, concentração de amônio e tamanho da partícula de biocarvão.

Xu, Cao e Zhao (2013) realizaram uma comparação entre biocarvões provenientes da casca de arroz ou do esterco bovino na adsorção de quatro metais pesados em soluções aquosas: cobre, zinco, cádmio e chumbo. Os autores notaram que componentes minerais oriundos da matéria-prima utilizada para produção de biocarvão influenciam em sua capacidade de adsorção.

Hegazi (2013) estudou a utilização de adsorventes mais baratos para a remover metais pesados de águas residuais. Nessa pesquisa, o autor também apresenta um estudo de caso no qual utilizou casca de arroz na EL-AHLIA Company, uma indústria de galvanoplastia. O estudo mostrou que a casca de arroz foi eficaz para a remoção de níquel, ferro e chumbo, sendo assim uma alternativa para a substituir adsorventes mais caros como o carvão ativado.

Jing *et al.* (2014) estudaram o uso de biocarvão obtido a partir da casca de arroz para adsorver tetraciclina, um medicamento que, quando lançado ao meio ambiente por meio de águas residuais, possui difícil degradação. Para reduzir a parcela de compostos orgânicos e aumentar a capacidade de adsorção, o biocarvão foi modificado por metanol. O estudo apresenta uma comparação da capacidade de adsorção de tetraciclina com ou sem o uso de metanol.

A partir dos dados apresentados, é possível constatar que a utilização da casca de arroz e da cinza de casca de arroz (seu principal derivado) em processos de adsorção já é um tema abordado por diversos pesquisadores. Estudos têm explorado a capacidade desse resíduo de biomassa em remover metais pesados, corantes, compostos orgânicos e outros poluentes de soluções aquosas. Essas pesquisas demonstram o potencial desse resíduo agrícola como alternativa sustentável e de baixo custo para aplicação em processos de adsorção.

Os achados obtidos a partir da busca 2 demonstram a existência de uma quantidade significativa de estudos científicos que abordam utilização de derivados da casca de arroz na remoção de compostos de enxofre em uma variedade de meios, incluindo soluções aquosas, resíduos sólidos e gases de combustão. Esses estudos analisaram e discutiram métodos e técnicas para a remoção eficaz desses compostos. Além disso, por meio da busca 3, foram identificados documentos que se dedicam especificamente à utilização de derivados da casca de arroz

na remoção de compostos sulfurados presentes em combustíveis líquidos, foco central desta pesquisa, mostrando que esse tipo de tecnologia já está sendo desenvolvida. Entre os estudos encontrados com as buscas 2 e 3, é possível citar os seguintes resultados.

Cavalcanti *et al.* (2015) estudaram a preparação de cinzas de casca de arroz modificadas por peróxido de nióbio para utilização como adsorvente. As cinzas foram utilizadas para a adsorção de compostos de enxofre em combustíveis líquidos. Notou-se que a interação das moléculas de tiofeno com o óxido de nióbio foi um fator importante para a remoção destes compostos do combustível modelo.

Uzunova *et al.* (2018) analisaram a adsorção de tiofeno em um combustível modelo utilizando casca de arroz pirolisada. Os autores realizaram a pirólise da casca de arroz em diferentes temperaturas entre 250°C e 700°C e registraram a influência da temperatura na capacidade de adsorção. Foi percebido que a adsorção de compostos sulfurados foi melhor em condições estáticas e obtiveram uma remoção de 92% do enxofre do combustível.

Rezai, Baniyaghoob e Sadr (2019) desenvolveram um nano material compósito, baseado em óxido de ferro (II e III), dióxido de silício e óxido de prata, e testaram sua capacidade de adsorção. Foram utilizadas casca de arroz para obter o dióxido de silício para produção desse adsorvente. Os autores testaram a capacidade de adsorção deste nano material na remoção de dibenzotiofeno e notaram que a eficiência de remoção do dióxido de silício proveniente da casca de arroz foi de 65,6%.

Uzunova *et al.* (2019) estudaram características termodinâmicas da adsorção de derivados do tiofeno presentes em um combustível modelo e em diesel real utilizando casca de arroz pirolisada. Os pesquisadores calcularam valores termodinâmicos como energia livre de Gibbs, entalpia e entropia. Nesse estudo, a remoção de derivados do tiofeno obtida foi de 40% para diesel com concentração de enxofre abaixo de 1000 ppm.

Uzunova *et al.* (2018) também analisaram a cinética química da reação de adsorção de derivados de tiofeno em um combustível modelo por meio de casca de arroz pirolisada. Os dados cinéticos do processo de remoção destes compostos foram analisados pela cinética de segunda ordem, modelo de difusão intrapartícula e equação de Elovich. Para analisar a isotermas de adsorção, foram utilizadas as isotermas de Langmuir, Temkin e Freundlich (INPI, 2023)]. Esses dados cinéticos são relevantes, uma vez que indicam os mecanismos necessários para compreender o processo central de adsorção.

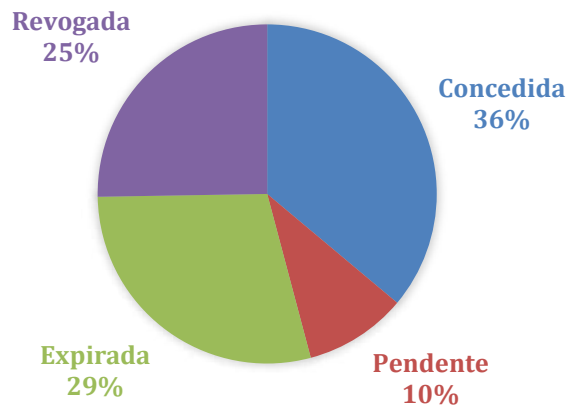
Yu *et al.* (2013) trabalharam a remoção de dibenzotiofeno utilizando casca de arroz ativada com hidróxido de potássio a 750°C. O carbono obtido a partir das cascas de arroz passou por quadro modificações oxidativas diferentes, foram tratados com: ar quente, ácido nítrico concentrado, ácido peracético ou ácido sulfúrico concentrado. Os pesquisadores perceberam uma relação entre a quantidade de grupos ácidos fortes no carbono à base de casca de arroz e a capacidade de adsorção de dibenzotiofeno.

Esse conjunto de dados obtidos com os estudos de prospecção tecnológica mostra que, embora já sejam reportados alguns estudos sobre processos de adsorção de compostos contendo enxofre utilizando materiais que contenham a casca de arroz ou a cinza de casca de arroz, essa tecnologia ainda se mostra incipiente, apresentando, portanto, espaço para novas pesquisas e desenvolvimento.

3.2 Patentes

A primeira busca por patentes realizada apresentou 471 resultados, sendo que as famílias de patentes encontradas se distribuem em diversas áreas do conhecimento. Observa-se, no entanto, que a maior parte dessas famílias de patentes não estão ativas/concedidas. A Figura 3 ilustra a distribuição de patentes em função do seu *status* legal.

Figura 3 – *Status* legal das famílias de patentes encontradas pela busca 1



Fonte: Orbit Intelligence (2023)

Analisando o *status* legal das famílias de patentes encontradas em termos percentuais, constatou-se que 36,09% das patentes estão garantidas, indicando que os direitos de propriedade intelectual associados a essas inovações foram oficialmente reconhecidos e estão em vigor. Além disso, 28,87% das patentes foram identificadas como expiradas, sugerindo que os períodos de exclusividade concedidos aos inventores chegaram ao fim e essas tecnologias estão disponíveis para uso público.

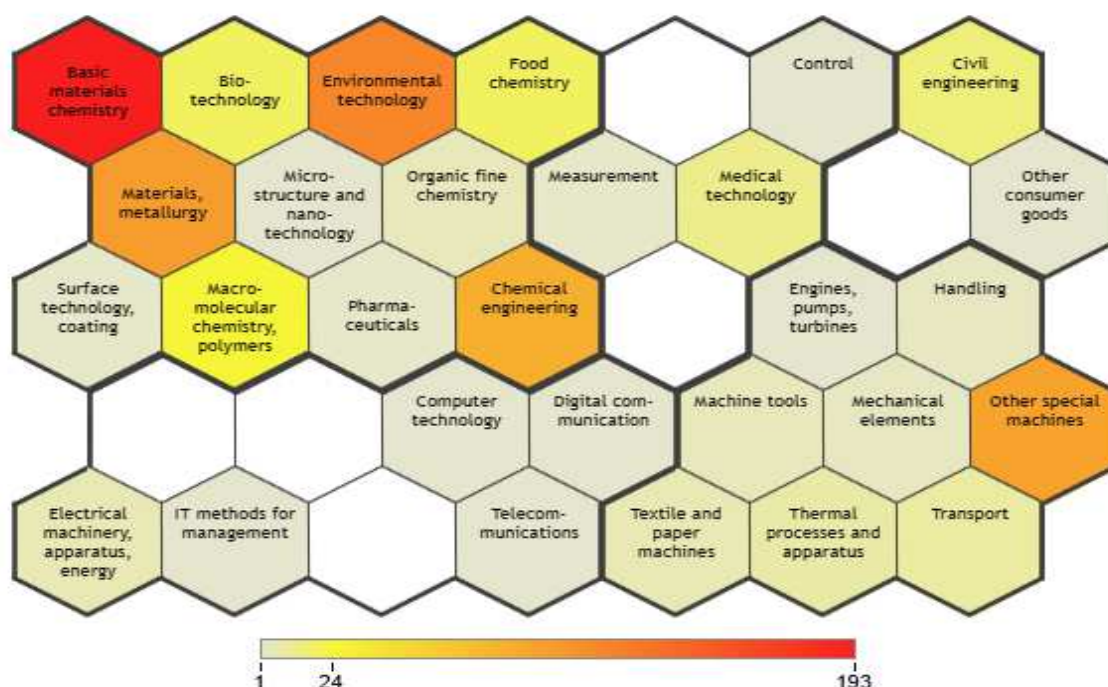
Outro resultado relevante foi a constatação de que 25,27% das patentes foram revogadas. Esse *status* legal indica que, por alguma razão, as proteções conferidas a essas invenções foram canceladas ou invalidadas. Possíveis motivos de revogação de patentes podem ser provenientes de questões relacionadas a violações de direitos, falta de novidade ou ausência de requisitos formais.

Por fim, 9,77% das patentes foram identificadas como pendentes, o que significa que essas inovações estão atualmente em processo de análise e avaliação pelos órgãos competentes. Essas patentes aguardam uma decisão final quanto à sua concessão ou negação, e seu *status* atual reflete a natureza em andamento do processo de proteção de propriedade intelectual.

As famílias de patentes encontradas não se limitam apenas a processos de adsorção de compostos de enxofre a partir da casca de arroz e seus derivados. Para isso, se fez necessário analisar os domínios tecnológicos presentes na busca realizada. A Figura 4, gerada pela ferramenta Questel Orbit Intelligence®, indica os principais domínios tecnológicos das famílias de patentes encontradas.

Na Figura 4, alguns domínios tecnológicos apresentaram maior destaque, que foram Química de materiais básicos (Basic materials chemistry), os quais podem estar relacionados ao tema central da pesquisa; Tecnologia Ambiental (*Environmental technology*); Materiais, metalurgia (*Materials, metallurgy*); Engenharia Química (*Chemical engineering*), entre outros.

Figura 4 – Principais domínios tecnológicos para as famílias de patentes da busca 1



Fonte: Orbit Intelligence (2023)

Entretanto, observou-se que alguns termos destacados no gráfico não guardavam relação direta com a temática da pesquisa, pois não apresentavam conexão aparente com o uso de casca de arroz para a adsorção de compostos sulfurados.

Analisando a Figura 5, nota-se que se destacam termos ou conceitos que se referem à adsorção associada à casca de arroz ou seus derivados. Por meio da análise dos resultados da busca, foi possível observar a presença de termos-chave como adsorção (*adsorption*) e capacidade de adsorção (*adsorption capacity*), indicando que esses são conceitos comumente abordados nas patentes relacionadas. Esse resultado reflete a importante aplicação já detectada pelas pesquisas com esse resíduo de biomassa, indicando as possíveis aplicações comerciais desse produto como material adsorvente.

Figura 5 – Principais conceitos observados na busca por patentes 1

Activated carbon (59) | Adsorbability (62) | Adsorption (70) | Adsorption capacity (85) | Bentonite (78) | Binder (65) | Carbonization furnace (65) | Carbonyldiamide (77) | Clay (70) | Crushing (73) | Desulfurization (61) | Ferrous sulfate (74) | Fertilizer (91) | Grinding (58) | Ground (113) | Heat preservation (59) | Mass ratio (68) | Nutrient (73) | Particle size (100) | Phosphorus (69) | Potassium chloride (60) | Potassium phosphate (64) | Potassium sulfate (70) | **Raw material** (161) | **Rice hull** (240) | **Rice husk** (145) | Room temperature (59) | Sodium hydroxide (74) | Straw (96) | Water content (79) |

Fonte: Orbit Intelligence (2023)

Além disso, notou-se que o derivado mais comumente utilizado da casca de arroz nas famílias de patentes encontradas é o biocarvão ativado. O termo carvão ativado (*activated carbon*) foi um dos conceitos proeminentes entre os resultados da busca, indicando que essa forma específica de modificação da casca de arroz em biocarvão tem sido amplamente explorada no contexto da adsorção.

Entre as patentes encontradas, também foi possível visualizar que muitas não se referiam ao tema proposto por essa pesquisa. Muitas patentes encontradas tratam questões agrícolas e buscam trabalhar a fertilidade do solo com derivados de casca de arroz. A existência dessas patentes justifica a presença do termo fertilizantes (*fertilizers*) entre os principais conceitos abordados pelas famílias de patentes encontradas.

Para avaliar com maior precisão as tecnologias que estão centradas na temática da busca, foi realizada uma análise do Código de Classificação Internacional de Patentes (Código IPC) das famílias de patentes encontradas. A Figura 6 indica os principais códigos IPCs dos pedidos de patentes encontrados pela busca 1 e o significado de cada um deles.

Figura 6 – Quantidade de famílias e respectivos códigos IPC



Fonte: Adaptado do Orbit Intelligence (2023) e do INPI (2023)

Outra análise importante para ser realizada é a distribuição geográfica das publicações de famílias de patentes. Com essa análise, é possível visualizar os países com maior número de depósitos de patentes, e a Figura 7 indica a quantidade de publicações de patentes por nação.

Figura 7 – Distribuição geográfica da publicação de patentes encontradas na busca 1 no mapa



Fonte: Adaptada Orbit Intelligence (2023)

A China, por ser o maior produtor e consumidor de arroz no mundo, pode justificar o destaque na publicação de patentes sobre o tema. O país produz milhões de toneladas de casca de arroz anualmente, ocasionando uma enorme necessidade de gerenciamento desse resíduo. Dessa forma, a busca por soluções para aproveitar ou transformar esse resíduo em produtos com maior valor comercial pode ter impulsionado o desenvolvimento de patentes sobre o tema. A quantidade de pedidos de patentes publicados em outros países é significativamente menor. Nos países destacados no mapa que não foram listados no gráfico de barras, foram publicados apenas um pedido de patente.

A busca 2 apresentou um número significativamente menor, com um total de 38 famílias de patentes encontradas. No entanto, os resultados não se limitaram a patentes referentes ao uso de derivados da cinza de casca de arroz em processos de adsorção de compostos sulfurados em combustíveis, então apenas os dados da busca 1 foram analisados.

Dessa forma, ainda na busca 1, foram analisadas todas as patentes e selecionadas aquelas que podem impactar no desenvolvimento de uma tecnologia para realizar esse tipo de adsorção. Nesse sentido, as principais famílias de patentes encontradas que já foram concedidas ou estavam pendentes no momento da elaboração desta prospecção tecnológica foram descritas a seguir.

Zhang *et al.* (2009) depositaram um pedido de patente sobre o desenvolvimento de um adsorvente de dessulfurização para diesel refinado, preparado a partir de cascas de arroz. A utilização desse adsorvente para remover sulfetos orgânicos de dibenzotiofeno atende aos requisitos de produção de diesel com baixo/ultrabaixo teor de enxofre. A patente foi concedida e publicada na China.

Gao e Song (2016) depositaram um pedido de patente a respeito de um método de preparação de sílica porosa micronanoestruturada usando casca de arroz. O método envolve o pré-tratamento das cascas com fungos de podridão branca para degradar lignina e hemicelulose, seguido pela alimentação das cascas tratadas para minhocas, que absorvem e trituram elementos metálicos presentes nas cascas. O composto resultante é submetido a destilação destrutiva e combustão para obter sílica esférica porosa com alta área superficial e quantidade significativa de microporos. A patente foi concedida e publicada na China.

Xiong *et al.* (2015) depositaram um pedido de patente que descreve um adsorvente obtido a partir da celulose da casca de arroz preparada por meio de um tratamento com ácido sulfúrico. A patente descreve também que esse adsorvente possui alta capacidade de adsorção de gálio. A patente foi concedida e publicada na China.

Li (2013) depositou um pedido de patente que descreve um carvão ativado modificado por casca de arroz para adsorção. É preparado a partir de casca de arroz, carvão de bambu, quartzo em pó, ácido acrílico, acrilamida, persulfato de amônio, argila natural, palha de mandioca, siderita, diatomita modificada e água. O carbono ativo produzido apresenta estrutura porosa bem desenvolvida, grande área específica e excelente efeito de adsorção. A patente foi concedida e publicada na China.

Sun (2021) depositou um pedido de patente que descreve um método de preparação de um agente dessulfurante composto à base de cinza de casca de arroz e calcário. O agente dessulfurante é de processo simples, baixo custo, alta atividade e grande área de superfície específica, proporcionando alta eficiência de dessulfurização. O pedido de patente foi depositado na China e estava pendente na data de realização desta prospecção.

Uzunov *et al.* (2020) depositaram um pedido de patente sobre a preparação de um material compósito poroso contendo carbono, utilizado como adsorvente na indústria química. É obtido por meio de pirólise lenta de cascas de arroz. O adsorvente é aplicado em combustíveis que passaram pelo estágio de dessulfurização, mas ainda contêm uma quantidade indesejada de “enxofre sólido”, difícil de remover pelo processo convencional de hidrodessulfurização. O pedido de patente foi publicado na Bulgária e estava pendente na data de realização desta prospecção.

Zhang e Kuang (2014) depositaram um pedido de patente que descreve um método para preparar um adsorvente de carbono-silício. O método envolve a mistura de cinzas de casca de arroz e uma solução alcalina para obter uma suspensão contendo carbono e silicato. O pedido de patente também abrange algumas aplicações industriais do adsorvente. A patente foi concedida e publicada na China.

Zhang *et al.* (2014) depositaram um pedido de patente que descreve um método de preparação de um removedor de sulfeto de hidrogênio composto de carbono ativo. O método envolve a carbonização das cascas de arroz, seguida pela mistura da cinza das cascas de arroz com ácido fosfórico, argila attapulgita e um sal de cobre. O método aumenta a taxa de remoção de sulfeto de hidrogênio e facilita a formação do agente dessulfurante. A patente foi concedida e publicada na China.

A quantidade reduzida de patentes aplicando a casca de arroz e seus derivados na dessulfurização de combustíveis, especificamente diesel, mostra que essa tecnologia é recente. Ao analisar a busca de patentes, observa-se que essas tecnologias ainda estão em fase de desenvolvimento e que visam em boa parte à modificação química das estruturas da casca de arroz para sua utilização como material adsorvente.

A China se destaca quanto ao número de patentes sobre o uso da casca de arroz como material adsorvente de compostos contendo enxofre, e isso mostra o interesse comercial desse país por esse tipo de tecnologia. Sendo assim, a prospecção tecnológica sobre o uso de resíduos de biomassa, nesse caso, a casca de arroz e seus derivados, pode identificar o grau de maturidade e o limite das tecnologias existentes até o momento desta pesquisa. Essa análise possibilita identificar as tendências do mercado e a possibilidade do desenvolvimento de novas técnicas.

4 Considerações Finais

Por meio da análise de estudos científicos e patentes, esta prospecção tecnológica revelou uma tendência crescente no uso de derivados da casca de arroz como adsorvente. Centenas de publicações científicas em que adsorventes derivados da casca de arroz foram produzidos entre 2013 e 2023 foram encontradas, sendo que a curva de produção científica apresentou um comportamento crescente. No entanto, foram encontrados apenas seis documentos em que derivados da casca de arroz foram utilizados em processos de dessulfurização por adsorção. Isso indica que a tecnologia ainda é incipiente e não foi profundamente investigada pela comunidade acadêmica.

Assim como no mapeamento científico, o mapeamento de patentes indicou o interesse de diversos inventores em defender a propriedade intelectual do desenvolvimento de adsorventes à base de derivados da casca de arroz. Patentes que utilizam esse resíduo em processos de dessulfurização por adsorção foram encontradas, indicando um potencial valor comercial dessas invenções.

A China se destacou como maior produtora de documentos científicos e patentes que envolvam a utilização de casca de arroz como adsorventes. Índia, Malásia e Brasil produziram uma quantidade significativa de documentos científicos, mas não depositaram grandes quantidades de patentes.

Essa prospecção indicou que, apesar da expansão significativa do uso de derivados da casca de arroz como adsorventes, na metodologia aplicada, a dessulfurização por adsorção utilizando esse resíduo se mostrou incipiente e carece de atenção dos pesquisadores.

5 Perspectivas Futuras

Os estudos demonstraram que os derivados da casca de arroz são potenciais adsorventes tanto em meios líquidos quanto gasosos ou sólidos, apresentando considerável capacidade de adsorção de diversas moléculas e íons. Estudos sobre a adsorção de compostos sulfurados em combustíveis com derivados da casca de arroz estão sendo desenvolvidos e apresentaram resultados promissores, indicando que a produção de adsorventes para a indústria petroquímica pode ser uma excelente alternativa para a destinação desses resíduos, transformando-os em coprodutos.

Os estudos encontrados realizaram apenas testes em bancadas com quantidades controladas de compostos sulfurados. Para garantir que o processo de dessulfurização por adsorção seja viável em escala industrial, é necessário o desenvolvimento de estudos em maior escala e com maior complexidade no combustível analisado. Novas pesquisas devem ser realizadas para consolidar a eficiência desses processos adsorptivos, de modo a possibilitar aplicações em larga escala.

Referências

- AGARWAL, Prachi; SHARMA, D. K. Comparative studies on the bio-desulfurization of crude oil with other desulfurization techniques and deep desulfurization through integrated processes. **Energy & Fuels**, [s.l.], v. 24, n. 1, p. 518-524, 2010.
- AHARIPOUR, Nazli; NEMATI, Ali; MALEK KHACHATOURIAN, Adrine. Green Synthesis of Silica Extracted from Rice Husk Ash. **Advanced Ceramics Progress**, [s.l.], v. 8, n. 4, p. 15-20, 2022.
- AHMADIAN, Moslem; ANBIA, Mansoor. Oxidative desulfurization of liquid fuels using polyoxometalate-based catalysts: a review. **Energy & Fuels**, [s.l.], v. 35, n. 13, p. 10.347-10.373, 2021.
- ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Óleo Diesel**. 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/oleo-diesel>. Acesso em: 18 jun. 2023.
- CAVALCANTI, Rodrigo M. *et al.* Adsorption of sulfur compound utilizing rice husk ash modified with niobium. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 355, p. 171-182, 2015.
- CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Poluentes**. 2022. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/ar/poluentes/>. Acesso em: 18 nov. 2022.
- DI, Yage; CHEUNG, Chun Shun; HUANG, Zuohua. Experimental investigation of particulate emissions from a diesel engine fueled with ultralow-sulfur diesel fuel blended with diglyme. **Atmospheric Environment**, [s.l.], v. 44, n. 1, p. 55-63, 2010.
- EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Arroz**. [2023]. Disponível em: <https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/cultivos/arroz>. Acesso em: 20 abr. 2023.
- FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Utilization of rice husk ash as novel adsorbent: a judicious recycling of the colloidal agricultural waste. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s.l.], v. 152, n. 1-2, p. 39-47, 2009.
- GAO, Yumei; SONG, Hao. **Preparation method for rice husk-based micro-nano-structured porous silica**. Depositante: Changzhou Yahuan Environmental Protection Technology. 2016CN-0879895. Depósito: 9 de outubro de 2016. Concessão: 9 de outubro de 2036.
- HEGAZI, Hala Ahmed. Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents. **HBRC Journal**, [s.l.], v. 9, n. 3, p. 276-282, 2013.
- HINRICHS, Roger A.; KLEINBACH, Merlin. **Energia e Meio Ambiente**. Tradução da 3. ed. norte-americana. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2003.
- INPI – INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL. **WIPO IPC Policiation**. 2023. Disponível em: <http://ipc.inpi.gov.br/classifications/ipc/ipcpub/>. Acesso em: 26 out. 2023.
- JIANG, Zongxuan *et al.* Oxidative desulfurization of fuel oils. **Chinese Journal of Catalysis**, [s.l.], v. 32, n. 5, p. 707-715, 2011.
- JINDO, Keiji *et al.* Physical and chemical characterization of biochars derived from different agricultural residues. **Biogeosciences**, [s.l.], v. 11, n. 23, p. 6.613-6.621, 2014.

JING, Xiang-Rong *et al.* Enhanced adsorption performance of tetracycline in aqueous solutions by methanol-modified biochar. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 248, p. 168-174, 2014.

KIZITO, Simon *et al.* Evaluation of slow pyrolyzed wood and rice husks biochar for adsorption of ammonium nitrogen from piggery manure anaerobic digestate slurry. **Science of the Total Environment**, [s.l.], v. 505, p. 102-112, 2015.

LI, Qingming. **Rice hull modified active carbon adsorption desulfurizing agent and preparation method thereof**. Depositante: Anhui Jinye Carbon Technology. Procurador: Yu Chengjun. 2013CN-0453210. Depósito: 29 de setembro de 2013. Concessão: 29 de setembro de 2033.

LIU, Fen *et al.* Metal-based ionic liquids in oxidative desulfurization: a critical review. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 55, n. 3, p. 1.419-1.435, 2021.

MUZIC, Marko *et al.* Study of diesel fuel desulfurization by adsorption. **Chemical Engineering Research and Design**, [s.l.], v. 88, n. 4, p. 487-495, 2010.

OLIVEIRA, Mariana Andrade Rodrigues de; BRAGA, Patricia Regina Sobral. Estudo Prospectivo sobre o uso da cinza de casca de arroz em catalisadores heterogêneos. **Cadernos de Prospecção**, Salvador, v. 12, n. 5, p. 1.389-1.389, 2019.

ORBIT INTELLIGENCE. **Orbit Intelligence by Questel®**. [2023]. Disponível em: <https://www.orbit.com/>. Acesso em: 18 jun. 2023.

REZAI, Parisa; BANİYAGHOOB, Sahar; SADR, Moayad Hossaini. Fe₃O₄@SiO₂@AgO Nanocomposite: Synthesis, Characterization, and Investigation of its Photocatalytic Application. **Journal of Electronic Materials**, [s.l.], v. 48, p. 3.285-3.296, 2019.

SANTANA, J. C. C. *et al.* Effects of air pollution on human health and costs: Current situation in São Paulo, Brazil. **Sustainability**, [s.l.], v. 12, p. 4.875, 2020.

SILVA, Humbervânia Reis Gonçalves da; QUINTELLA, Cristina M. Estudo Prospectivo das Tecnologias Utilizadas para Redução das Emissões de Poluentes Causadas pelos Veículos a Diesel. **Cadernos de Prospecção**, Salvador, v. 14, n. 4, p. 1.186-1.200, 2021.

SUN, Lichun. **Preparation method of limestone composite rice hull ash-based desulfurizer**. Depositante: Jurong Xingchen New Material. Procurador: Xu Xiaoqin. 2021CN-1640934. Depósito: 29 de dezembro de 2021.

SWARNALAKSHMI, K. S. *et al.* Use of rice husk ash as an adsorbent to remove contaminants in water and comparison with advanced oxidation process—a study. **Materials Today: Proceedings**, [s.l.], v. 5, n. 11, p. 24.248-24.257, 2018.

TEIXEIRA, Luciene Pires. **Prospecção tecnológica: importância, métodos e experiências da Embrapa Cerrados**. [S.l.: s.n.], 2013.

UN – UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. **Actions on Air Quality: A Global Summary of Policies**, 2021. Disponível em: <https://www.unep.org/resources/report/actions-air-quality-global-summary-policies-and-programmes-reduce-air-pollution>. Acesso em: 18 nov. 2022.

UN – UNITED NATIONS ENVIRONMENTAL PROGRAMME. **Report of the Sulphur Working Group of the Partnership for Clean Fuels and Vehicles**. 1. ed. Kenya: UN, 2006.

UZUNOV, S. *et al.* **Natural composite material for deep adsorption desulfurization of liquid fuels.** Depositante: Institute PO Obshta I Neorganichna Himia Ban. 2020BG-0113257. Depósito: 4 de novembro de 2020.

UZUNOVA, S. A. *et al.* Adsorption of thiophene and its polyaromatic derivatives from model fuel on pyrolyzed rice husks: kinetics and equilibrium. **Bulgarian Chemical Communications**, [s.l.], p. 174, 2018.

UZUNOVA, Snejanka *et al.* Efficient adsorption of thiophene from model fuel by pyrolysed rice husks: factors of influence. **Chemistry and Ecology**, [s.l.], v. 32, n. 10, p. 976-987, 2016.

UZUNOVA, Snejanka *et al.* Selective adsorption of thiophene and its polyaromatic derivatives from fuels on pyrolyzed rice husks: A thermodynamic study. **Journal of Chemical Technology & Metallurgy**, [s.l.], v. 54, n. 5, 2019.

XIONG, Ying *et al.* **Rice husk cellulose adsorbent, and preparation method and application thereof.** Depositante: Liaoning University. Procurador: Jin Chunhua. 2015CN-0680385. Depósito: 19 de outubro de 2015. Concessão: 19 de outubro de 2035.

XU, Xiaoyun; CAO, Xinde; ZHAO, Ling. Comparison of rice husk-and dairy manure-derived biochars for simultaneously removing heavy metals from aqueous solutions: role of mineral components in biochars. **Chemosphere**, [s.l.], v. 92, n. 8, p. 955-961, 2013.

YU, G. X. *et al.* Oxidative modifications of rice hull-based carbons for dibenzothiophene adsorptive removal. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 212, p. 31-37, 2013.

ZHANG, Guiyin; KUANG, Chong. **Carbon-silicon adsorbent, and preparation method and application thereof.** Depositante: Fenghai Rice Biotechnology. Procurador: WANG DAZUO. 2014CN-0174238. Depósito: 28 de abril de 2014. Concessão: 28 de abril de 2034.

ZHANG, Zhihong *et al.* **Preparation method for compound active carbon hydrogen sulfide remover.** Depositante: China Petroleum & Chemical. Procurador: WAN JING. 2014CN-0719180. Depósito: 1º de dezembro de 2014. Concessão: 1º de dezembro de 2034.

ZHANG, Z. *et al.* **Desulfurization absorbent for deeply desulfurizing refined diesel oil and preparation method of desulfurization absorbent.** Depositante: China Petroleum & Chemical. Procurador: Liu Xiaomin. 2014CN-0511740. Depósito: 29 de setembro de 2009. Concessão: 29 de setembro de 2034.

ZOU, Yanping; YANG, Tiankui. Rice husk, rice husk ash and their applications. *In*: ZOU, Yanping; YANG, Tiankui. **Rice bran and rice bran oil.** [S.l.]: AOCS Press, 2019. p. 207-246.

Sobre os Autores

Ricardo Miguel Gonçalves da Silva

E-mail: ricardomiguel.gds21@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-5350-0408>

Graduando em Engenharia de Energia na Faculdade UnB Gama da Universidade de Brasília.

Endereço profissional: Laboratório de Tecnologias Ambientais, Materiais e Energia (LATAME) – Laboratório Biogama, Faculdade UnB Gama, Universidade de Brasília, Brasília, DF. CEP: 72444-210.

Andréia Alves Costa

E-mail: andreiaacosta@gmail.com

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9043-6910>

Pós-Doutora em Química pela Universidade de Brasília em 2011.

Endereço profissional: Laboratório de Tecnologias Ambientais, Materiais e Energia (LATAME) – Laboratório Biogama, Faculdade UnB Gama, Universidade de Brasília, Brasília, DF. CEP: 72444-210.