



**Universidade de Brasília - UnB
Faculdade UnB Gama - FGA
Curso de Engenharia de Energia**

**Prospecção Tecnológica Sobre Métodos de
Dessulfurização Oxidativa de Diesel**

**Autora: Isabela Viana Ferraz
Orientadora: Prof^a Dr^a Andréia Alves Costa**

**Brasília, DF
2018**

Isabela Viana Ferraz

**TÍTULO: Prospecção Tecnológica sobre métodos de dessulfurização
oxidativa de diesel**

Monografia submetida ao curso de
graduação em Engenharia de Energia da
Universidade de Brasília, como requisito
parcial para obtenção do Título de
Bacharelem Engenharia de Energia.

Orientadora: Prof. Dra. Andréia Alves
Costa

**Brasília, DF
2018**



CIP – Catalogação Internacional da Publicação*

Ferraz, Isabela Viana.

Prospecção Tecnológica sobre métodos de
dessulfurização oxidativa de diesel / Isabela Viana
Ferraz.

Brasília: UnB, 2018. p.78: il. ; 29,5 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília
Faculdade do Gama, Brasília, 2018. Orientação: Andréia Alves
Costa.

1. Dessulfurização oxidativa. 2. Diesel. 3. Prospecção
Tecnológica I. Alves Costa, Andréia. II. Título. Doutora

CDU Classificação



Isabela Viana Ferraz

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia da Faculdade UnB Gama - FGA, da Universidade de Brasília, apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

Profª Drª: Andréia Alves Costa, FGA/ UnB
Orientadora

Profª Drª: Juliana Petrocchi Rodrigues, FGA/ UnB
Membro Convidado

Profª Drª: Roseany de Vasconcelos Vieira Lopes, FGA/ UnB
Membro Convidado

Brasília, DF
2018

À Deus que sempre foi meu pai e meu melhor amigo e à minha família e amigos, pelo incentivo, amor, compreensão e ajuda.

AGRADECIMENTOS

À meus pais e meu irmão que não mediram esforços para me ajudar e me proporcionar muito mais do que podiam; que me incentivaram, me passaram força, confiança e que sempre foram os meus exemplos e a razão de querer continuar. Não só essa, mas todas as minhas conquistas são dedicadas à vocês.

À minha vó que me deixou esse ano, mas que eu sei que estaria muito orgulhosa e feliz por compartilhar esse momento. Aos meus amigos que me acompanharam durante esse período e me apoiaram de tantas formas, permitindo a conclusão dessa fase e tornando-a mais fácil e possível.

À minha professora Andréia Alves Costa pelo tempo despendido, pela paciência, preocupação e orientação ao longo deste trabalho.

“Nenhuma grande vitória é possível sem que tenha sido precedida de pequenas vitórias sobre nós mesmos”. L.M. Leonov

RESUMO

A queima de combustíveis fósseis está entre os processos mais nocivos existentes, e as indústrias de refino de petróleo vêm buscando a redução dos teores de impureza, principalmente do conteúdo de enxofre presente nessas emissões. O processo mais usual para a remoção de enxofre é a hidrodessulfurização (HDS), que devido a algumas limitações vem sendo substituída por processos alternativos tais como a dessulfurização oxidativa (ODS). As principais vantagens do processo de ODS que tem despertado grande interesse nas indústrias são as baixas temperaturas e pressão de reação e, também, o fato de não utilizar o gás hidrogênio (H_2).

Este trabalho tem como objetivo reunir conceitos, metodologias, e informações que permitam avaliar as tecnologias relacionadas ao estudo de caso e, avaliar as tecnologias relacionadas a esta área de estudo, identificando oportunidades na indústria e tendências que incluam a anterioridade e uma visão geral do seu estado atual.

Para alcançar esse objetivo foi utilizada uma metodologia de prospecção realizada em duas perspectivas: (i) científicas e (ii) tecnológica. A primeira delas buscou analisar informações contidas em trabalhos científicos por meio de buscas realizadas no Portal de Periódicos Capes. Para a segunda, foram utilizados o sistema Orbit® Intelligence e o site do INPI para realizar a busca e análise de patentes relacionadas ao objeto de estudo deste trabalho.

Palavras-chave: Diesel, dessulfurização oxidativa, prospecção tecnológica.

ABSTRACT

The burning of fossil fuels is among the most harmful processes in existence, and the oil refining industries have been seeking to reduce impurity levels, especially the sulfur content in these emissions. The most common process for the removal of sulfur is hydrodesulfurization (HDS), which due to some limitations has been replaced by alternative processes such as oxidative desulfurization (ODS). The main advantages of ODS process that has aroused great interest in the industries are the low temperatures and reaction pressure, and also the fact that it does not use hydrogen gas (H_2). The objective of this work is to gather concepts, methodologies and information that allow to evaluate the technologies related to the case study and to evaluate the technologies related to this area of study, identifying opportunities in the industry and trends that include the antecedent and an overview of its current state. To achieve this objective, a prospection methodology was used in two perspectives: (i) scientific and (ii) technological. The first one sought to analyze information contained in scientific works through searches made on the Capes Newspaper Portal. For the second, the Orbit® Intelligence system and the INPI website were used to carry out the search and analysis of patents related to the object of study of this work.

Keywords: Diesel, oxidative desulphurization, technological forecasting.

LISTA DE SIGLAS

DBT - Dibenzotiofeno

HDS - Hidrodessulfurização

ODS – Dessulfurização oxidativa

INPI - Instituto Nacional de Propriedade

PPM – Parte por Milhão

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

MP – Material Particulado

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. PRODUÇÃO ANUAL DE ÓLEO DIESEL NO BRASIL. OS MARCADORES POSSUEM TAMANHO PROPORCIONAL AO LIMITE MÁXIMO DE TEOR DE ENXOFRE NO DIESEL. DADOS DE PRODUÇÃO E LEGISLATIVOS DA ANP [3].-----	2
FIGURA 2. EVOLUÇÃO DO USO DE DIESEL COM BAIXO TEOR DE ENXOFRE [3]. -----	3
FIGURA 3. CONSUMO FINAL DE ENERGIA POR FONTE, EM 2015 E 2016 [9]. -----	8
FIGURA 4. CONSUMO DE ENERGIA NOS TRANSPORTES [9].-----	9
FIGURA 5. DIFERENTES COMPOSTOS SULFURADOS PRESENTES NO PETRÓLEO [11].-----	11
FIGURA 6. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO COMBINADO HDT-ODS PARA REDUÇÃO DOS NÍVEIS DE ENXOFRE [20].-----	16
FIGURA 7. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO COMBINADO HDT-ODS PARA REDUÇÃO DOS NÍVEIS DE ENXOFRE [20].-----	17
FIGURA 8. FLUXOGRAMA DA REAÇÃO BIFÁSICA SIMULTÂNEA OXIDAÇÃO/EXTRAÇÃO NUMA UNIDADE ODS. [21]. -----	17
FIGURA 9. ESQUEMA EMPREGADO NO PROCESSO ODS [7]. -----	17
FIGURA 10. RESULTADOS ESPERADOS DAS ATIVIDADES DE PROSPECÇÃO. ADAPTADA DA REFERÊNCIA [32].-----	21

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. PRINCIPAIS POLUENTES ATMOSFÉRICOS E SEUS EFEITOS. ADAPTADA DA REFERÊNCIA [8].--	7
TABELA 2. TEOR MÁXIMO DE ENXOFRE NO DIESEL ESTABELECIDO PELAS LEIS VIGENTES. ADAPTADO DA REFERÊNCIA [4].-----	10
TABELA 3. VANTAGENS E DESVANTAGENS DE ALGUNS MÉTODOS E TÉCNICAS DE PROSPECÇÃO. ADAPTADO DA REFERÊNCIA [33]. -----	22
TABELA 4. PERÍODO DE ABRANGÊNCIA DE BUSCA PARA CADA BASE DE DADOS UTILIZADA -----	28
TABELA 5. ESTRATÉGIA DE BUSCA DE PATENTES NA BASE DE DADOS INPI-----	29
TABELA 6. ESTRATÉGIA DE BUSCA DE PATENTES NA BASE DE DADOS ORBIT INTELLIGENCE-----	30
TABELA 7. RESULTADOS DO TOTAL DE PATENTES ENCONTRADAS NA BASE DE DADOS INPI -----	32
TABELA 8. TOTAL DE PATENTES ENCONTRADAS UTILIZANDO OS FILTROS-----	37
TABELA 9. ESTRATÉGIA DE BUSCA DE PATENTES APÓS OS TRATAMENTOS-----	38
TABELA 11. NÚMERO DE PATENTES POR PAÍS. ADAPTADO DA REFERÊNCIA [36]-----	42
TABELA 12. ASSUNTOS ABORDADOS DE ACORDO COM A QUANTIDADE DE PATENTES-----	54

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
1. OBJETIVOS	5
1.1. OBJETIVOS GERAIS	5
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	5
2. REFERENCIAL TEÓRICO	6
2.1. POLUENTES ATMOSFÉRICOS.....	6
2.2. DIESEL	7
2.3. DESSULFURIZAÇÃO	11
2.3.1. Hidrodessulfurização (HDS).....	12
2.3.2. Biodessulfurização (BDS).....	14
2.3.3. Dessulfurização Oxidativa (ODS).....	15
2.4. PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA.....	19
2.4.2 Technology Assessment, Foresight e Forecasting	21
2.4.3 Abordagens e Metodologias Prospectivas	22
2.5. ANÁLISE DE PATENTES.....	24
3. METODOLOGIA.....	26
3.1.1 Fase 1: Preparatória.....	26
4. RESULTADOS	31
5. CONCLUSÃO	57
6. REFERÊNCIAS	60

INTRODUÇÃO

O petróleo é a principal fonte de combustível para veículos automotivos, e possui uma importância fundamental em nossa sociedade como fonte de energia e matéria-prima em praticamente todos os níveis de qualquer cadeia produtiva. Apresenta uma composição complexa na qual se destacam os hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos contendo átomos de oxigênio, nitrogênio ou enxofre na sua estrutura. Durante o processo de combustão os heteroátomos presentes nas cadeias carbônicas dão origem a perigosos poluentes atmosféricos que representam uma importante fração do petróleo bruto, como os óxidos de nitrogênio (NOx) e óxidos de enxofre (SOx), e por combustão incompleta ocorre a geração de monóxido de carbono (CO), que se destacam por possuírem difícil degradabilidade [1].

O dióxido de enxofre, resultante da reação de enxofre com o oxigênio durante a queima dos combustíveis, é um dos principais poluentes do ar. Pode causar distúrbios respiratórios e quando combinado com a umidade da atmosfera acaba formando o ácido sulfúrico (H₂SO₄), principal causador das chuvas ácidas; nas frações de petróleo é altamente indesejável uma vez que resulta na corrosão dos equipamentos.

Dessa forma, nos últimos anos, os problemas climáticos associados à crescente preocupação com a preservação ambiental e com a saúde humana vêm exigindo soluções tecnológicas imediatas às necessidades de consumo, recebendo atenção de pesquisadores do mundo inteiro. Isso pode ser comprovado por exemplo, pela tendência de crescimento nas pesquisas de desenvolvimento das patentes voltadas para métodos de dessulfurização [2].

Hoje na maioria dos países existe legislação para limitar o teor máximo de enxofre presente no combustível, seja gasolina ou diesel. O nível de exigência nacional e internacional em relação a sua concentração tolerável nos combustíveis representa uma redução muito rígida e um patamar dificilmente atingido com a tecnologia convencional, pois requer uma dessulfurização muito acentuada, isto é, com mais de 95% de conversão [3].

Nos países desenvolvidos como Estados Unidos e alguns países europeus, desde 2006, o limite de teor de enxofre encontrado nos combustíveis é de 15 e

10 ppm, respectivamente. Adicionalmente, em 2009, foi estabelecida no Brasil uma redução para 50 ppm nas grandes cidades, e já é comercializado óleo diesel com 10 ppm de enxofre [3].

Na Figura 1, pode ser observada a evolução do aumento da produção de óleo diesel no Brasil, acompanhada de regulamentações que demandam os limites máximos de concentração de enxofre que variam dependendo da classificação do diesel.

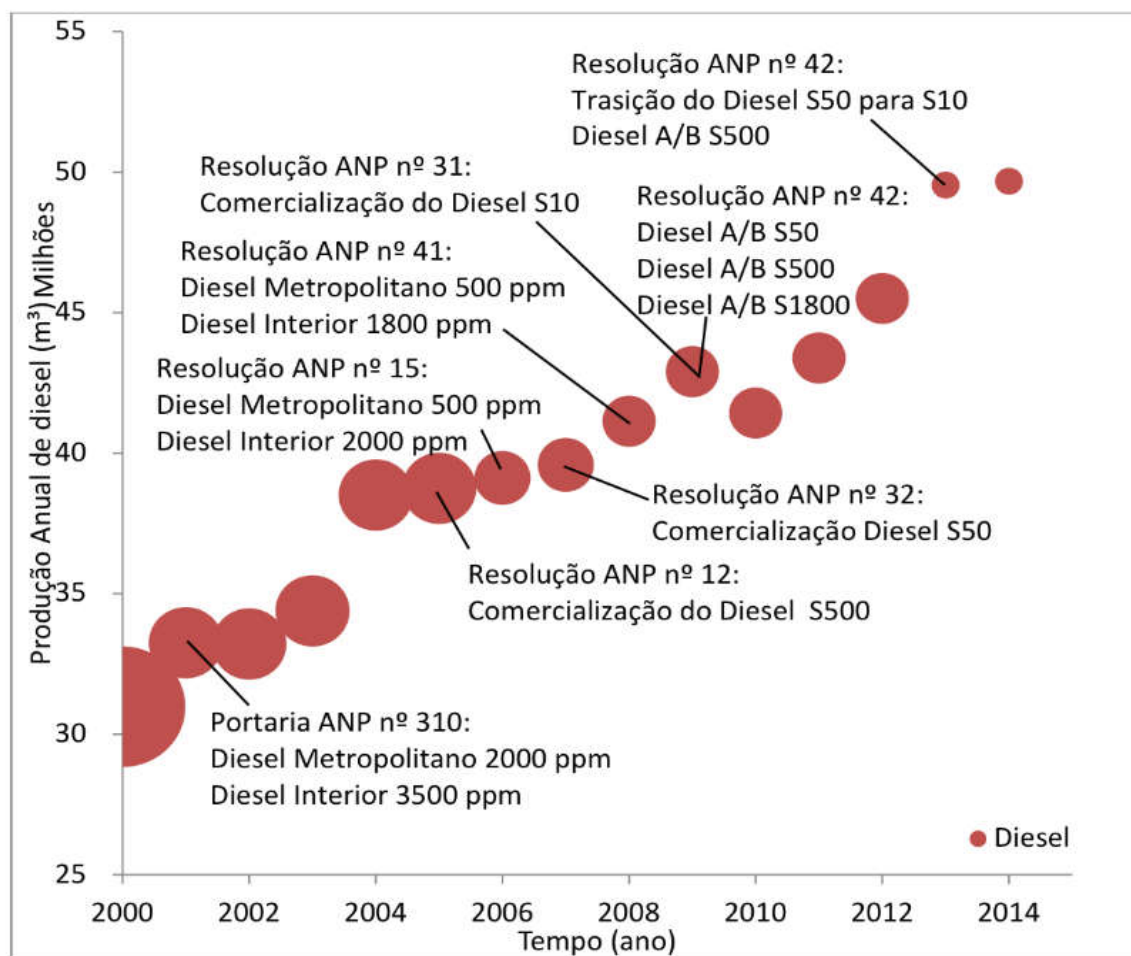


Figura 1. Produção anual de óleo diesel no Brasil. Os marcadores possuem tamanho proporcional ao limite máximo de teor de enxofre no diesel. Dados de produção e legislativos da ANP [3].

Desde 2010, todo óleo diesel veicular comercializado ao consumidor final é misturado com biodiesel, conhecido como diesel B [4]. A Figura 2 representa um gráfico que caracteriza a evolução do uso do óleo diesel B S50 (óleo diesel misturado com biodiesel contendo 50 ppm de enxofre), e sua participação no mercado.

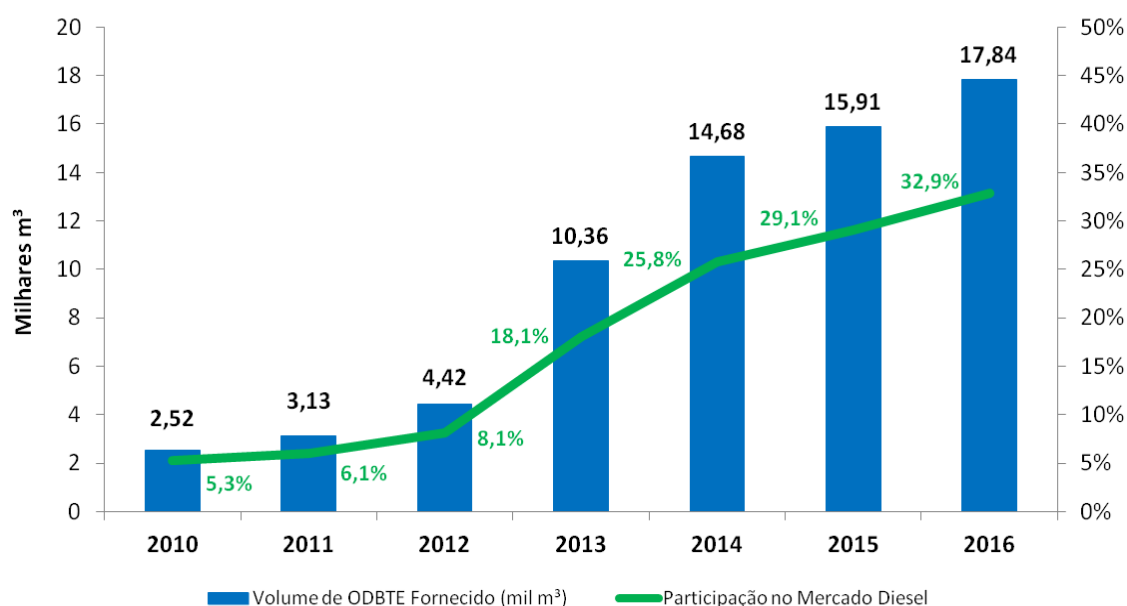


Figura 2. Evolução do uso de diesel com baixo teor de enxofre [3].

Diante desse cenário, um dos principais estudos em voga se relaciona a técnicas para remoção dos compostos de enxofre presentes nos combustíveis.

Um dos processos mais tradicionais de remoção de compostos organossulfurados das frações de petróleo são realizados por hidrotratamentos, como a hidrodessulfurização (HDS). Esse é o processo mais usual para remoção de enxofre e apresenta algumas limitações, exigindo elevadas temperaturas e pressões de H_2 , o que torna esse método dispendioso, e, além disso, não apresenta bom rendimento na remoção do dibenzotiofeno (DBT) e seus derivados [5].

Outra desvantagem é a diminuição da octanagem, através da hidrogenação dos compostos insaturados presentes na gasolina e no diesel [5]. Como alternativa a esses inconvenientes, processos alternativos vêm sendo estudados para solucionar esses problemas, com destaque para a dessulfurização oxidativa (ODS), que consiste em um processo baseado na reação de oxidação de compostos orgânicos sulfurados, seguida pela extração dos produtos oxidados.

É indicada como uma das alternativas mais apropriadas, pois pode ser realizada sob condições muito suaves: baixas temperaturas (mesmo em

temperatura ambiente) e sob pressão atmosférica, não sendo necessário o uso de hidrogênio no processo, acarretando em um custo operacional inferior [6].

Apresenta alta eficiência e seletividade, que combinada com o processo de extração vem a ser um dos melhores métodos de dessulfurização no lugar do hidrotratamento. Nesse contexto, as empresas têm desenvolvido novos métodos e tecnologias com o intuito de aperfeiçoar e melhorar o método ODS.

O presente projeto tem o objetivo de mapear o futuro dessa tecnologia, apresentando quais as perspectivas no mercado e o potencial para investimento, utilizando para tal, técnicas estratégicas de busca em bancos e bases de dados, utilizando principalmente patentes. Para tal estudo, foi utilizada uma metodologia de busca para verificar o estado presente e futuro da técnica de dessulfurização oxidativa.

1. OBJETIVOS

1.1. Objetivos Gerais

O trabalho objetiva realizar uma prospecção tecnológica dos métodos de dessulfurização oxidativa explorados na atualidade, utilizando para tanto uma análise de patentes.

1.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do presente trabalho podem ser divididos em:

- ✓ analisar as potencialidades, a evolução tecnológica e as características observadas a partir dos depósitos de patentes, no que se refere aos métodos de dessulfurização oxidativa de diesel;
- ✓ realizar a prospecção tecnológica como ferramenta para esse estudo, utilizando metodologias específicas escolhidas para o presente trabalho;
- ✓ verificar as principais vantagens e desvantagens do processo de dessulfurização oxidativa, comparado-o aos demais processos existentes;
- ✓ associar a influência das legislações vigentes às necessidades de avanços tecnológicos;
- ✓ mapear as oportunidades, incertezas e tendências relacionadas ao uso do método ODS para as indústrias de refino de petróleo, principalmente com relação à produção de diesel.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Poluentes atmosféricos

Segundo a Resolução nº 3 de 1990 do CONAMA, poluente atmosférico é

qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde; inconveniente ao bem-estar público; danoso aos materiais, à fauna e flora; prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade [7].

As atividades naturais e humanas introduzem dióxido de enxofre na atmosfera, mas além delas existem fontes não naturais, e como maior fonte está a combustão de combustíveis fósseis em processos industriais, pois praticamente todo o conteúdo de enxofre dos combustíveis durante a combustão se transforma em SO_2 .

Dentre os problemas relacionados ao ambiente e à saúde humana, a poluição do ar acarreta doenças cardiovasculares, respiratórias, neurológicas e em diferentes tipos de cânceres. Além disso, causa alteração na capacidade de fotossíntese das plantas, no agravamento do efeito estufa e no aumento significativo do aquecimento global [8].

Em 2012, segundo dados da Organização Mundial da Saúde (OMS), foram estimadas cerca de sete milhões de mortes no mundo, decorrentes da poluição do ar a partir de fontes urbanas e rurais [6]. Os principais poluentes atmosféricos nas cidades são: material particulado (MP), o ozônio (O_3), o dióxido de enxofre (SO_2), o monóxido de carbono (CO) e os óxidos de nitrogênio (NO_2).

Conforme mostrado na tabela abaixo, sabe-se que os óxidos de enxofre são responsáveis pela chuva ácida e emissão de particulados, além de envenenar motores. NO e SO_2 como poluentes primários não fazem a água da chuva se tornar ácida, mas após um determinado período boa parte desses poluentes é convertida em poluentes secundários, como ácido sulfúrico e ácido nítrico, e são eles os responsáveis pela acidez da chuva ácida [8].

Tabela 1. Principais poluentes atmosféricos e seus efeitos. Adaptada da referência [8].

Poluente	Impacto
Monóxido de Carbono (CO)	Reduz a oxigenação do sangue, podendo levar à morte.
Óxido de Nitrogênio (NOx)	Causa e/ou piora os problemas respiratório. Precursor do ozônio.
Hidrocarbonetos (HC)	Formam compostos cancerígenos e é um precursor do ozônio.
Material Particulado (MP)	Pode causar câncer de pulmão e outros problemas respiratórios.
Óxidos de Enxofre (SOx)	Causa a chuva ácida e degrada a vegetação. Pode causar sérios problemas à saúde.

O SO₂ exibe uma boa solubilidade em água em comparação com outros gases presentes na atmosfera, o que resulta em um enriquecimento de espécies S⁴⁺ na água da chuva, nuvens e neblina [2]. Quando lançado na atmosfera, parte do SO₂ irá sofrer oxidação, enquanto parte se oxida para SO₃ e este, pela reação com vapor d'água, é convertido em H₂SO₄.

Além de poluir rios e lagos, a chuva ácida se infiltra no solo, liberando metais potencialmente tóxicos tais como alumínio (Al), chumbo (Pb) e cádmio (Cd), que lentamente podem se inserir na cadeia alimentar. Além da formação de chuva ácida o SO₂ pode formar aerossol de sulfato, formando gotas de H₂SO₄, ocasionando graves problemas respiratórios [8].

2.2. Diesel

As emissões de gases provenientes da queima de combustíveis fósseis veiculares representam grande parte da poluição no meio urbano, sendo estes os precursores e uma das principais fontes de emissão de poluentes.

Dentre os combustíveis fósseis, o diesel é o mais importante e o mais consumido no Brasil, devido a sua ampla aplicabilidade no transporte rodoviário, ferroviário, aquaviário e na geração de energia elétrica. Isso ocorre em

decorrência da elevada eficiência e do alto poder calorífico obtido com esse combustível.

Os gráficos representados na Figura 3, encontrados no relatório síntese do Balanço Energético Nacional de junho de 2017, mostram o consumo final de energia por fonte, em 2015 e em 2016.

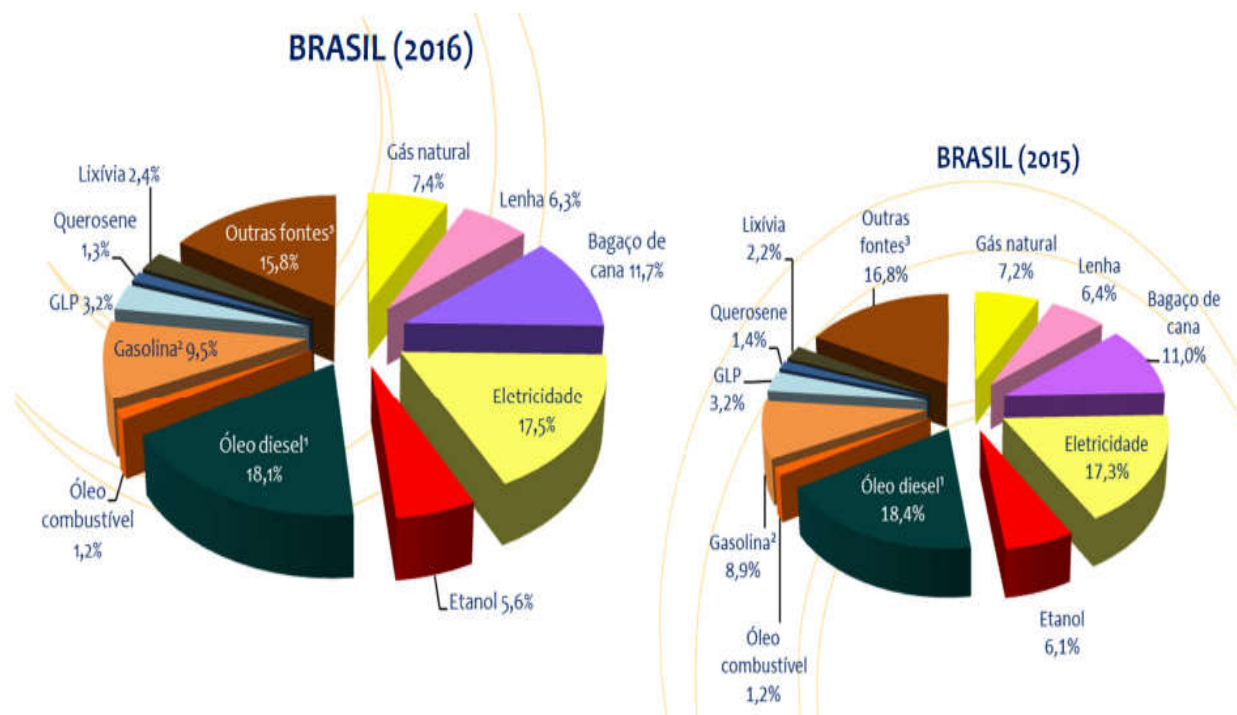


Figura 3. Consumo final de energia por fonte, em 2015 e 2016 [9].

Nota-se que a oferta interna de óleo diesel diminuiu em 2015, de 48,03 milhões para 46,25 milhões de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep) em 2016, correspondendo a uma diminuição de 3,7%. Em contrapartida, o total de energia demandada no Brasil, sofreu uma queda de 2,1% no último ano.

Entre todos os setores demandantes de energia, o segmento de transporte é predominante, correspondendo a quase metade do suprimento da matriz energética.

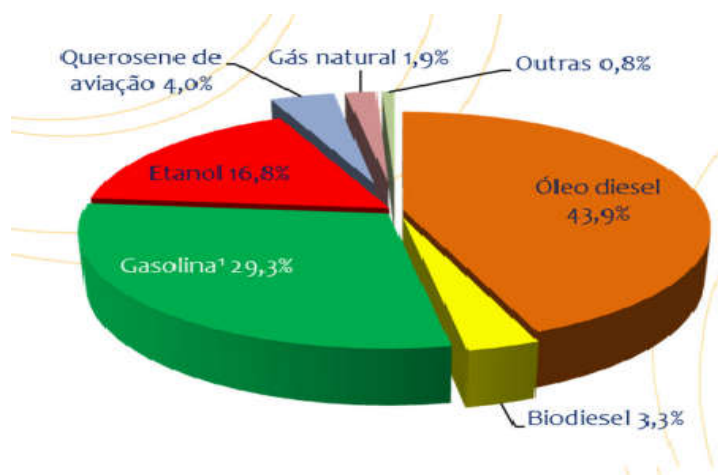


Figura 4. Consumo de energia nos transportes [9].

Segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), responsável pela supervisão da qualidade dos óleos comercializados, o óleo diesel é

um combustível líquido derivado de petróleo, composto por hidrocarbonetos com cadeias de 8 a 16 carbonos e, em menor proporção, nitrogênio, enxofre e oxigênio. É utilizado principalmente nos motores ciclo Diesel (de combustão interna e ignição por compressão) em veículos rodoviários, ferroviários e marítimos e em geradores de energia elétrica [8].

As propriedades importantes do óleo diesel são sua volatilidade, viscosidade, qualidade de ignição, teor de enxofre e porcentagem de compostos aromáticos. As restrições mais severas para melhorar a qualidade do ar estão associadas à quantidade de enxofre e ao conteúdo de aromáticos nesse combustível. A redução do conteúdo de enxofre e aromáticos também reduz as emissões de particulados pelos motores a diesel [9].

O diesel é o produto obtido em maior quantidade a partir do refino do petróleo. Sua origem, bem como seu processo de obtenção na refinaria, determinam a estrutura e as propriedades físico-químicas desse combustível. Segundo a Resolução ANP nº 42, de 16/10/2009, Art. 2º os óleos diesel de uso rodoviário classificam-se em:

- óleo diesel A: combustível produzido por processos de refino de petróleo e processamento de gás natural destinado a veículos dotados de motores de ciclo Diesel, de uso rodoviário sem adição de biodiesel.

- óleo diesel B: combustível produzido por processos de refino de petróleo e processamento de gás natural destinado a veículos dotados de motores do ciclo Diesel, de uso rodoviário, com adição de biodiesel no teor estabelecido pela legislação vigente.

Desde 2017, o diesel comercializado no Brasil é oriundo de uma mistura de óleo diesel fóssil (tipo A) e 8% de biodiesel, caracterizando o diesel tipo B8, abrindo espaço para a redução das importações e incentivando a produção interna. Dentro dessas classificações, podemos ainda definir os tipos de diesel conforme o teor máximo de enxofre estabelecido (Tabela 2).

Tabela 2. Teor máximo de enxofre no diesel estabelecido pelas leis vigentes. Adaptado da referência [4].

S10 e S500 (Uso Rodoviário)	S1800 (Uso não rodoviário)	Marítimo
Veículos Automotivos Máquinas Agrícolas Máquinas de Construção Máquinas Industriais	Mineração a céu aberto Transporte Ferroviário Usinas Termelétricas	Embarcações

Essas classificações relacionadas ao teor de enxofre no combustível são intensificadas cada vez mais, devido ao grande consumo de diesel e à preocupação com os poluentes gasosos emitidos. O óleo diesel S1800, por exemplo, já teve seu uso rodoviário, porém, por questões ambientais, a ANP resolveu eliminar o comércio deste combustível para esse tipo de uso [8].

Dessa forma, as indústrias têm investido cada vez mais em novas tecnologias de remoção de enxofre, para diminuir os gastos e, principalmente, para melhorar a qualidade final do produto comercializado, atendendo assim as novas especificações ambientais mencionadas, produzindo combustíveis mais limpos e livres de poluentes.

2.3. Dessulfurização

A dessulfurização consiste no processo de remoção de enxofre e é um grande problema para as refinarias, apresentando grande demanda tecnológica. Normalmente está ligado quimicamente a algumas das moléculas de hidrocarbonetos, de maneira a ser dificilmente separado dos compostos de carbono puro, até que ele seja queimado, causando assim a emissão dos compostos ambientalmente indesejáveis [10].

Esses compostos orgânicos de enxofre incluem mercaptanas (sulfetos, RSH), dissulfetos (RSSR) e compostos aromáticos, principalmente o tiofeno, o benzotiofeno (BT), o dibenzotiofeno (DBT) e seus compostos relacionados [11]. Estes compostos são quimicamente tão estáveis que a fissão da carbono-enxofre não ocorre facilmente.

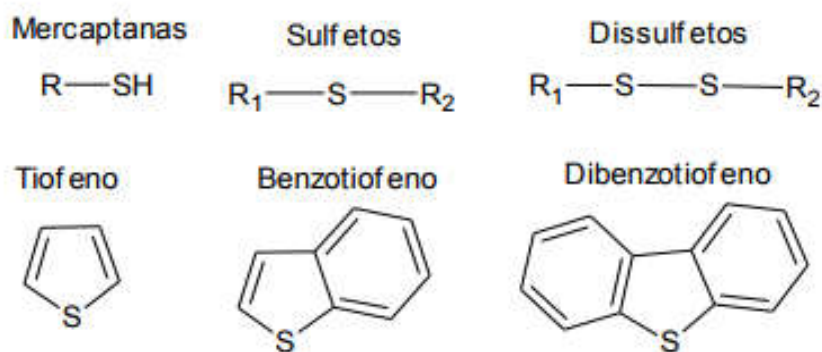


Figura 5. Diferentes compostos sulfurados presentes no petróleo [11].

O processo de dessulfurização baseia-se inicialmente na capacidade de um material sólido (adsorvente), adsorver seletivamente compostos sulfurados presentes na corrente de refino. Nesse processo, o adsorvente torna-se saturado do composto sulfurado num determinado tempo. Atingindo esse estágio, ele deve ser regenerado para evitar contaminação da corrente tratada. O conjunto de técnicas de remoção dos compostos contaminantes presentes nos derivados de petróleo utilizados convencionalmente é chamado de hidrorefino [11].

Nas refinarias, são utilizados os chamados processos de tratamento. Eles são empregados com o objetivo de melhorar a qualidade dos produtos através da redução das impurezas encontradas na forma de compostos de enxofre e nitrogênio, principalmente.

Adicionalmente, os processos de tratamento são divididos em duas classes quanto ao grau de remoção do teor de enxofre da carga:

- ✓ processo de adoçamento: usados para transformar compostos agressivos de enxofre (S , H_2S , $R-SH$) em outros menos nocivos (RSSR – dissulfetos), sem retirá-los do produto;
- ✓ processo de dessulfurização: usados na remoção efetiva dos compostos de enxofre.

Quando utilizados em frações médias (querosene e diesel) ou pesadas (gasóleos, lubrificantes, resíduos), os processos de tratamento convencionais são ineficazes e novos processos utilizados necessitam de condições operacionais mais severas e com maiores investimentos [12].

Dentre esses processos, o mais utilizado atualmente é a hidrodessulfurização (HDS), que apresenta algumas limitações. Isso inclui o alto consumo de energia e de H_2 , a necessidade de uso de catalisadores de custo elevado, e a grande dificuldade de remover enxofre presente em compostos refratários, como os aromáticos do tipo do benzotiofeno e dibenzotiofeno [12].

Devido a essas desvantagens associado à busca por métodos mais econômicos, usando equipamentos e processos operacionais com maior rendimento, surgiram alguns processos alternativos, como a biodessulfurização e a dessulfurização oxidativa [13].

2.3.1. Hidrodessulfurização (HDS)

O hidrotratamento do diesel baseia-se em uma reação catalítica entre o hidrogênio (produzidos nas refinarias nas unidades de reforma à vapor) e frações de diesel geradas nas colunas de destilação, no coqueamento retardado e no craqueamento catalítico do gasóleo. Estas frações de diesel contêm em sua estrutura teores excessivos de enxofre, nitrogênio, oxigênio e aromáticos. É um processo cuja finalidade é remover contaminantes [14].

O primeiro método de dessulfurização, que ainda é dominante no mercado, foi utilizando hidrogênio pelo processo chamado de hidrodessulfurização (HDS) que consiste em um processo industrial convencional utilizado nas refinarias de

petróleo. Tem como finalidade, a redução e remoção dos compostos de enxofre, gerando sulfeto hidrogênio (H_2S) e hidrocarbonetos [15].

É um processo no qual o óleo leve é aquecido, misturado com hidrogênio sob temperaturas elevadas e altas pressões, e alimentando a um reator de leito fixo, na presença de um catalisador paletizado [12].

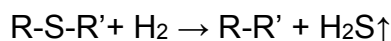
A eficiência do processo depende dos compostos sulfurados, os quais podem ser ordenados por sua facilidade de remoção na seguinte ordem:

mercaptanas > sulfetos > dissulfetos > tiofenos > benzotiofenos > dibenzotiofenos.

Sendo assim, este processo é eficiente com estruturas alifáticas de enxofre como, por exemplo, tióis. Porém, em contrapartida, é limitado na presença de compostos de enxofre como o dibenzotiofeno e seus derivados, presentes em frações pesadas do petróleo [13].

Essa limitação é uma das principais dificuldades para atender à demanda dessa técnica, visto que tanto o dibenzotiofeno quanto o benzotiofeno são altamente resistentes à hidrogenação. Assim, necessita-se de condições mais severas de temperatura ($320 - 380^\circ C$) e pressão ($60 - 100 \text{ atm}$), realizadas pelo uso de catalisadores mais ativos, os quais consomem maior quantidade de H_2 , acarretando em elevados custos operacionais [12].

O método empregado atualmente para redução do enxofre remove o enxofre dos combustíveis, transformando-o em sulfeto de hidrogênio, conforme a reação descrita abaixo [12]:



Os catalisadores comerciais utilizados nesse tipo de reação são à base de sulfetos de molibdênio (Mo) ou tungstênio (W), promovidos por sulfetos de cobalto (Co) ou níquel (Ni), suportados sobre óxidos puros ou óxidos mistos. O desempenho desses catalisadores quanto ao nível de dessulfurização, atividade e seletividade, depende das suas propriedades [16].

Apesar de ter sido bastante explorada ao longo dos últimos anos, a HDS vem acompanhada de uma série de entraves que inclui a necessidade de reatores resistentes a elevadas pressões, temperaturas e à corrosão; utilização de H_2 , que é um insumo altamente dispendioso; e a dificuldade da decomposição dos compostos refratários do enxofre. Esses fatos mostram a necessidade de novas tecnologias e métodos alternativos que minimizem essas desvantagens.

2.3.2. *Biodessulfurização (BDS)*

A biodessulfurização (BDS) é uma das alternativas para substituir e/ou complementar o processo HDS. Seus estudos tiveram início na década de 50 e 60, e fundamentam-se em um processo que usa bactérias sob condições brandas em relação ao sistema reacional da HDS, para a remoção de enxofre em heterociclos. Esse mecanismo é possível devido à utilização de micro-organismos que encontram no enxofre a fonte de crescimento e de atividades biológicas. Assim, os micro-organismos utilizados consomem enxofre, com o intuito de reduzi-los no meio que estão inseridos [11].

Os primeiros estudos desenvolvendo esse conceito de utilizar micro-organismos na remoção do enxofre de combustíveis fósseis não apresentaram resultados satisfatórios. Somente nesta última década é que esta área mostrou um desenvolvimento significativo [11].

Para o processo são necessárias 5 etapas, as quais foram descritas a seguir [17].

- ✓ 1ª etapa: a produção do repouso ativo para as células (biocatalisadoras) com uma atividade específica elevada;
- ✓ 2ª etapa: preparação de um sistema bifásico contendo fração de óleo, fase aquosa e biocatalisador;
- ✓ 3ª etapa: biodessulfurização de uma taxa do enxofre orgânico em uma velocidade adequada;
- ✓ 4ª etapa: separação de óleo dessulfurizado, recuperação do biocatalisador e seu retorno para o bioreator e,
- ✓ 5ª etapa: tratamento de águas residuais.

A este processo podem ser inferidas algumas vantagens, como por exemplo, a compatibilidade com condições suaves de tratamento, favorecendo a diminuição da poluição ambiental. Além disso, 70% do enxofre presente no petróleo é encontrado como DBT e moléculas similares, e a BDS atua com micro-organismos capazes de remover o enxofre desses compostos, mantendo o valor energético dos combustíveis [17].

Em relação à custos, alguns estudos comprovam que o investimento necessário para a BDS chega a ser 50% menor, quando comparado à HDS, e os custos de operação ficam em torno de 15% mais baixos. No entanto, os produtos obtidos no final do processo de BDS nem sempre são os mesmos e, com isso, nem todos são vantajosos financeiramente, tanto quando se pensa nos custos para removê-los definitivamente, quanto na diminuição do potencial energético do combustível processado. Diante disso, outro processo, conhecido como dessulfurização oxidativa, vem ganhando espaço na remoção do enxofre, devido a sua viabilidade econômica, e por ser mais seguro e atrativo [17].

2.3.3. Dessulfurização Oxidativa (ODS)

A dessulfurização pode ser classificada de acordo com o processo utilizado na remoção dos compostos de enxofre, ou físico e/ou químico. A transformação catalítica com eliminação de enxofre é a mais amplamente aplicada e tecnologicamente mais desenvolvida, porém entre estes processos encontra-se a dessulfurização por oxidação.

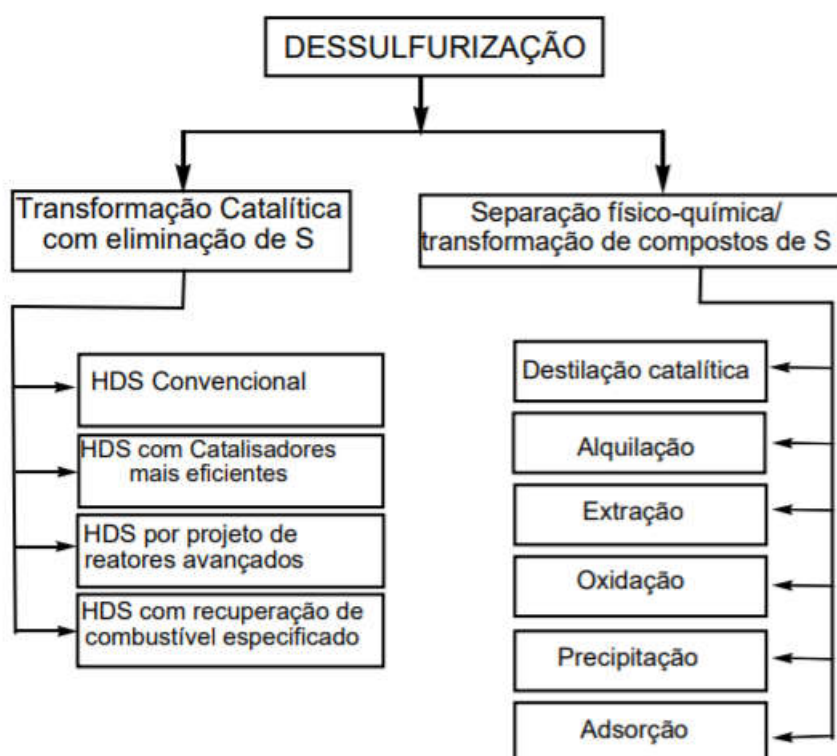


Figura 6. Classificação de dessulfurização baseada no processo físico-químico aplicado [18].

O foco desse trabalho consiste na investigação de métodos de dessulfurização oxidativa (ODS). Os processos de remoção de enxofre utilizando oxidantes começaram a ter importância a partir de 1998, e surgiram para ser empregados após a HDS como uma etapa de “polimento”, responsável pela adequação do combustível às normas legais vigentes, sendo apresentado de forma combinada conforme ilustrado abaixo [19]. Dessa forma, esse processo é encontrado de forma combinada com a HDS, conforme ilustrado na figura 7.

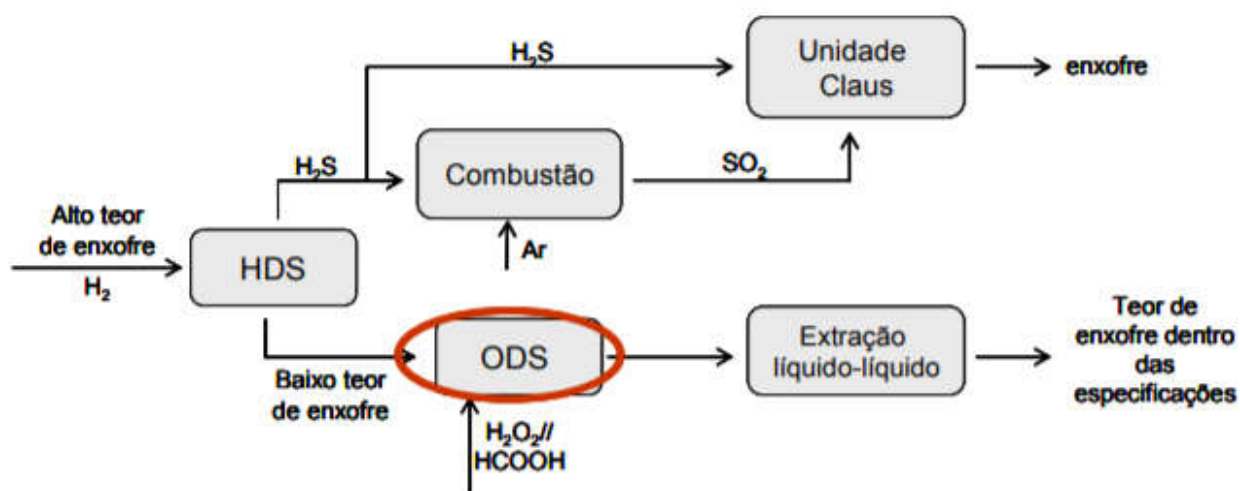


Figura 7. Representação esquemática do processo combinado HDT-ODS para redução dos níveis de enxofre [20].

Essa tecnologia vem sendo considerada como um dos métodos mais promissores e está entre as transformações catalíticas mais aplicadas para a remoção de enxofre de combustíveis, visto que em comparação com HDS pode ser realizada sob condições muito suaves: temperatura ambiente e sob pressão atmosférica, não sendo necessário o uso de hidrogênio no processo [6].

A dessulfurização oxidativa produz compostos oxidados, e neste processo o enxofre passa do estado divalente para o estafo hexavalente (sulfona). Esses compostos podem ser fisicamente separados dos demais por meio da extração com solventes como o metanol [21].

Tais oxidantes incluem peroxiácidos orgânicos, hidroperóxidos, ozônio, entre outros, que podem doar átomos de oxigênio para o enxofre em mercaptanas (tióis), sulfetos, dissulfetos e tiofenos para formar sulfóxidos ou

sulfona. O processo de ODS é uma reação bifásica com oxidação/extração simultâneas. Na figura 8, apresenta-se um fluxograma deste processo [21].

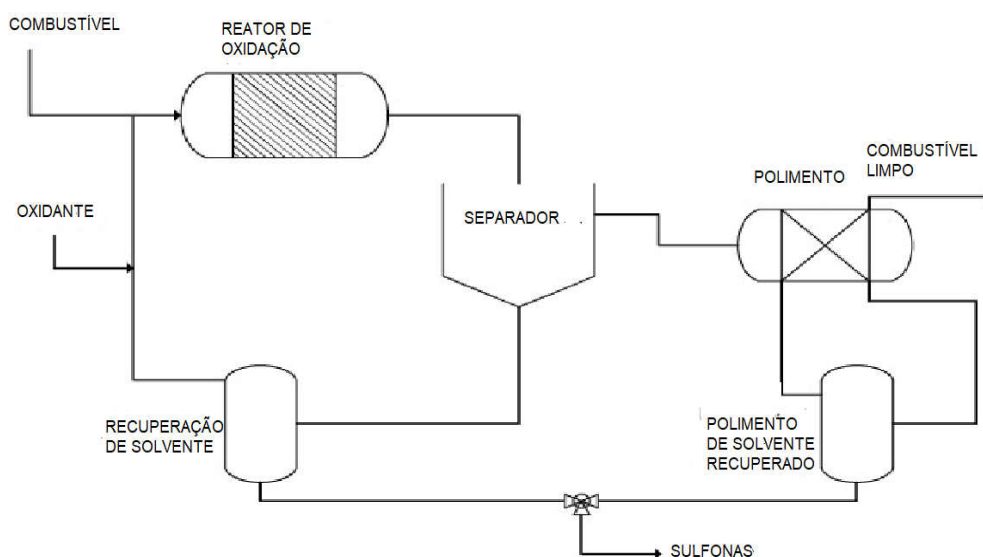


Figura 8. Fluxograma da reação bifásica simultânea oxidação/extração numa unidade ODS. [21].

Capaz de promover mudança na polaridade dos compostos sulfurados, a ODS facilita a separação dos outros compostos constituintes presentes no combustível, dando origem a espécies de maior polaridade como sulfitos, sulfatos, sulfóxidos e sulfonas. Esses compostos podem ser removidos a partir de um processo de extração utilizando um solvente de maior polaridade que seja imiscível no óleo original [22]. A Figura 9 representa esquematicamente o processo ODS.

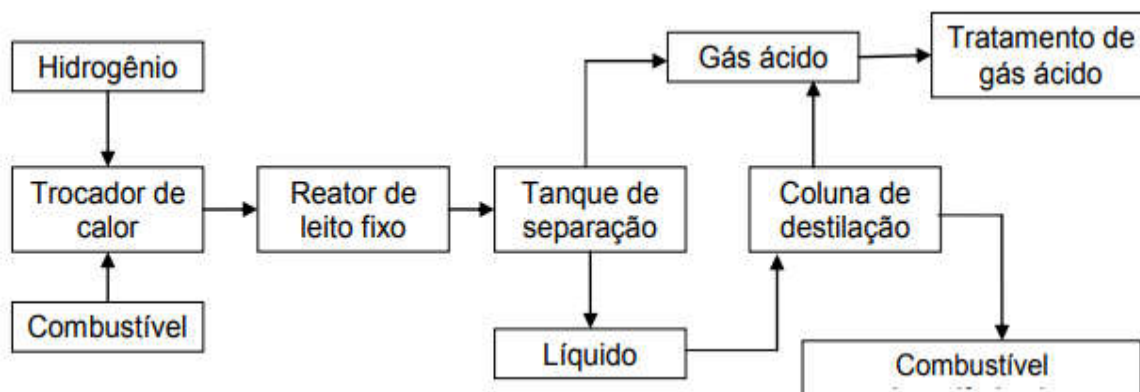


Figura 9. Esquema empregado no processo ODS [7].

A ODS está sendo estudada como uma alternativa viável na remoção de compostos sulfurados de massa molar elevada, que permanecem nos combustíveis fósseis após HDS. Os primeiros trabalhos publicados foram as patentes de oxidação com peróxido de hidrogênio catalisado por ácido e a patente da The British Petroleum Company (BP Co.) sobre métodos de dessulfurização de frações do petróleo de alto peso molecular com oxidação catalítica na presença dos metais platina, paládio, níquel ou vanádio, e o peróxido de hidrogênio como agente oxidante [2].

Atualmente, as pesquisas estão voltadas para encontrar os melhores catalisadores e agentes oxidantes que conciliem eficiência e baixo custo. Catalisadores à base de manganês (Mn), nióbio (Nb), molibdênio (Mo), vanádio (V), dentre outros metais, tem sido testados por diversos autores em suas formas mássicas e suportadas, na grande maioria em alumina (Al_2O_3) [23].

Relata-se que as condições ótimas para o processo de oxidação dependem do material a ser tratado, bem como o agente oxidante empregado. A remoção de compostos sulfurados presentes no diesel utilizando ODS apresenta resultados de alta eficiência, obtendo-se até 80% de remoção de DBT [16].

Ressalta-se que, nas reações de ODS, os compostos de enxofre de elevado ponto de ebulição podem ser facilmente convertidos por oxidação, à temperatura e pressão ambiente. Além disso, não é necessário utilizar o H_2 , que é um componente caro, um reagente de difícil manipulação e indispensável na hidrodessulfurização. Assim, o processo ocorre em condições menos severas, demandando menores investimentos em equipamentos e instalações, surgindo com grande potencial para tornar-se um procedimento eficiente e economicamente viável na produção de combustíveis derivados de petróleo com baixo teor de enxofre [24].

Essas são algumas vantagens do ponto de vista econômico e operacional do método ODS. Entretanto, existem dois problemas que o processo pode enfrentar: a escolha dos oxidantes seletivos e dos solventes adequados, pois a opção errada pode causar reações secundárias indesejadas, e como consequência remover compostos importantes presentes nos combustíveis.

A ODS é uma alternativa interessante para se alcançar as novas especificações e exigências determinadas pela legislação. Em se tratando da

sua viabilidade, é o processo considerado mais promissor atualmente para se alcançar os índices contaminantes exigidos pelas regulamentações ambientais.

2.4. Prospecção Tecnológica

No mundo atual, a possibilidade de ter ao menos uma ideia aproximada do que pode ocorrer ou de que maneira determinado evento ocorrerá constitui não apenas um desejo, mas um requisito essencial para conferir uma vantagem competitiva a uma organização ou país: a capacidade para antecipar ameaças ou oportunidades que se apresentem [25]. Esse exercício de produzir visões de futuro, de antecipar oportunidades emergentes e potenciais ameaças, indicar tendências e prioridades tem sido considerado fundamental para o sucesso do processo de inovação e para a promoção da competitividade em todo o mundo [26].

A capacidade de antecipar tornou-se um elemento de extrema importância para assegurar a competitividade de empresas e países. Assim sendo, novos métodos, técnicas e ferramentas foram criados no decorrer dos últimos anos, buscando utilizar os conhecimentos explícitos e tácitos disponíveis para tentar não prever como o futuro será, mas compreender quais são os seus fatores condicionantes e identificar os melhores caminhos para a construção do futuro desejado [27].

Diante dessa necessidade, surgiu uma ferramenta que permite a criação de perspectivas bem direcionadas, identificando as oportunidades e necessidades futuras, a prospecção tecnológica. Ela antecipa as novidades tecnológicas, reduz as incertezas e conduz através de seus resultados, a um futuro desejável norteado por escolhas e tomadas de decisão [28]. Mais especificamente,

A Prospecção Tecnológica pode ser definida como uma ferramenta utilizada para o mapeamento de desenvolvimentos científicos e tecnológicos futuros capazes de alterar positivamente a indústria, a economia e até mesmo a sociedade como um todo [28].

Martins [29] acredita que três forças impulsionaram a utilização da prospecção tecnológica. A primeira refere-se à crescente competição econômica e industrial. Identificar o desenvolvimento das tecnologias é estratégico para assegurar um rápido e efetivo progresso aos governadores e demais tomadores de decisão. O segundo aspecto está relacionado à necessidade de redução de gastos governamentais, exigindo a identificação de processos que auxiliem na escolha de prioridades de investimentos. O último ponto envolve a nova produção do conhecimento, caracterizada pelo aumento da necessidade de comunicação, redes, parcerias e colaboração em pesquisa.

2.4.1 Histórico

Os primeiros registros de aplicação da prospecção tecnológica ocorreram em Santa Mônica em meados da década de 40, em um estudo conduzido pela *Rand Corporation*, para formulação de estratégias a partir da demanda de organizações militares logo após a Segunda Guerra Mundial [30].

No entanto, foi entre 1997 e 2004 que houve um intenso crescimento dos estudos prospectivos, sendo mapeados mais de 600 casos nesse período. O aumento do uso dessa ferramenta ocorreu principalmente devido a necessidade de facilitar a escala de prioridades de investimentos causada pelos crescentes custos experimentais, recursos limitados, pressão para alcançar resultados relevantes socioeconômicos e complexidade na tomada de decisão de investimentos em P & D.

No Brasil, a situação não é diferente: a realização de estudos voltados para compreender as forças que orientam o futuro é bastante recente. Praticamente todos os estudos feitos, até pouco tempo atrás, tinham como foco o presente e não olhavam o futuro nem ambicionam constituir uma ferramenta efetiva de apoio à decisão [27]. A prospecção tecnológica teve início no país no final da década de 80, através de estudos de cenários futuros. Algumas iniciativas foram da Eletrobras, Petrobras e CNP [31].

Em 2000, foram lançados dois programas governamentais voltados para essa área: o programa “*Desenvolvimento de Atividades de Prospecção em Ciência e Tecnologia*” (ProspeCTar), do extinto Ministério da Ciência e

Tecnologia (MCTI), responsável pela projeção de tendências tecnológicas futuras do país e por incentivar a sociedade brasileira a ter visão estratégica de futuro; e o “*Programa Brasileiro de Prospectiva Tecnológica e Industrial*”, realizado pelo Centro de Gestão de estudos Estratégicos (CGEE) do Ministério de Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (MDIC), que tem como objetivo contribuir para o aumento do potencial competitivo dos atores econômicos dos setores estudados [32]. Esses estudos representam marcos nos trabalhos sobre prospecção tecnológica no Brasil.

Desde então, a prospecção tecnológica tem sido uma ferramenta muito importante, atuando nos mais diferentes âmbitos, incluindo o empresarial, acadêmico e governamental. Em resumo, os resultados esperados das atividades de prospecção são as seguintes (Figura 10).

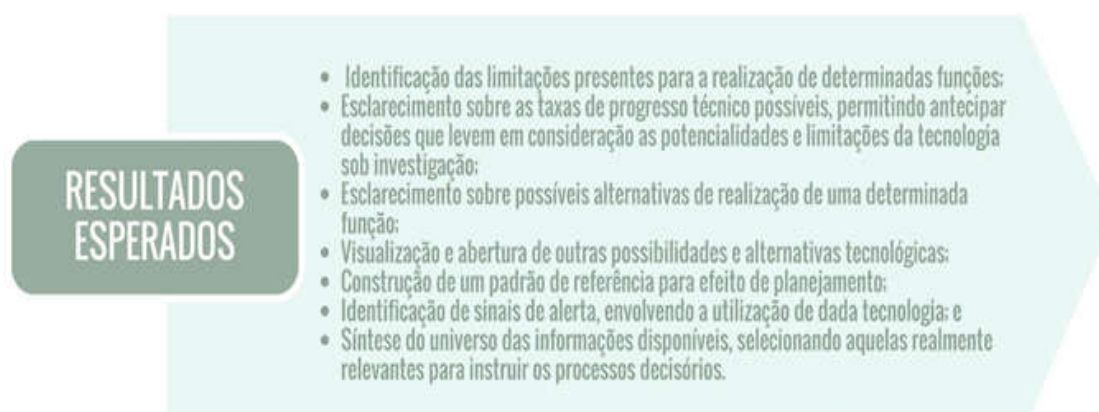


Figura 10. Resultados esperados das atividades de prospecção. Adaptada da referência [32].

2.4.2 *Technology Assessment, Foresight e Forecasting*

Kupfer e Tigre descrevem que os métodos de prospecção tecnológica podem ser classificados em três grupos [32].

1) Monitoramento (*assessment*), que consiste no acompanhamento sistemático e contínuo da evolução dos fatos e na identificação de fatores portadores de mudança. É mais focado na análise dos impactos causados pelas

tecnologias vigentes e futuras, com o intuito de antecipar e preparar as alternativas e consequências que garantem melhores resultados. Gera conhecimento, orientação e procedimentos para lidar com desafios da sociedade em sua relação com a tecnologia.

2) Previsão (*forecasting*), que consiste na realização de projeções baseadas em informações históricas e modelagem de tendências. É um processo determinista, que descreve uma tecnologia em algum momento do futuro, sua emergência, desempenho, características e impactos por meio de séries históricas e ferramentas matemáticas. Quanto mais confiáveis forem as bases de dados, e mais amplo o período de tempo que elas contêm registros, mais confiável será a extrapolação. Cabe ressaltar que os resultados não garantem uma aproximação concreta do futuro, mas sim uma visão provável.

3) Visão (*foresight*), que consiste na antecipação de possibilidades futuras, com base em interação não estruturada entre especialistas. É um método qualitativo muito utilizado pelo setor público, onde o futuro tem possibilidades alternativas de evolução a partir da conjugação de forças do presente e do passado. Tem como objetivo identificar as áreas de pesquisas estratégicas e as tecnologias emergentes que tenham a possibilidade de gerar maiores benefícios econômicos e sociais.

2.4.3 Abordagens e Metodologias Prospectivas

Segundo Coelho [24], a literatura de estudos prospectivos comumente recomenda a utilização de mais de uma técnica, método ou ferramenta em exercícios de prospecção. Esse uso combinado e complementar, que ocorre de forma que um apoie o outro, ajuda a diminuir as desvantagens e dificuldades encontradas nos métodos isoladamente. Os métodos mais utilizados são: monitoramento; opiniões de especialistas (contendo métodos Delphi, painel de especialistas, *surveys*); análise e construção de cenários; análises de tendências; modelagem e simulação. Na Tabela 3, apresenta-se a lista com os principais métodos, suas aplicações e pontos fortes e fracos.

Tabela 3. Vantagens e desvantagens de alguns métodos e técnicas de prospecção. Adaptado da referência [33].

Métodos de Prospecção	Aplicação	Pontos Fortes/Pontos Fracos
Monitoramento e Sistemas de Inteligência	Inteligência Competitiva Tecnológica	<ul style="list-style-type: none"> • Fornece grande quantidade de informação. • É necessário uma análise para fornecer a perspectiva do futuro.
Análise de Tendências	<ul style="list-style-type: none"> • Análise de regressão • Curvas S • Curva de aprendizado 	<ul style="list-style-type: none"> • Fornece previsões baseadas em parâmetros quantificáveis. É particularmente precisa no curto prazo. • Só funciona para parâmetros quantificáveis.
Opinião de Especialistas	<ul style="list-style-type: none"> • Método Delphi • Painel de Especialistas • Tecnologias Críticas • Surveys • Avaliação individual • Seminários 	<ul style="list-style-type: none"> • Permite a intuição na prospecção. Incorpora à prospecção quem realmente entende da área que está sendo prospectada. • Dificuldade para identificar os especialistas e às vezes as opiniões se divergem entre eles.
Construção de Cenários	<ul style="list-style-type: none"> • Matriz SWOT • Matriz BCG (Boston Consult Group) • GBN (Global Business Network) 	<ul style="list-style-type: none"> • Grande variedade de informações qualitativas e quantitativas. • O resultado pode não acontecer se as restrições e barreiras que se tem não forem consideradas.
Métodos Computacionais e Ferramentas Analíticas	<ul style="list-style-type: none"> • Modelagem • Simulação Análises de patentes/ P&D • Análises Multicritérios • Análises Road Map • Análises de conteúdo • <i>Datamining</i>/Bibliometria 	<ul style="list-style-type: none"> • Alguns sistemas oferecem possibilidades de incorporação do julgamento humano. Fornecem excelentes percepções e análises sobre o comportamento de sistemas complexos. • Todos os modelos requerem adaptações antes de serem usados e devem ser validados. As fontes de dados usadas em data e text mining devem ter certo grau de padronização para que a análise não induza a erros.

A Tabela 3 indicou algumas vantagens e desvantagens de alguns métodos e técnicas de prospecção. Aqui será aplicado apenas o método de Monitoramento e Sistemas de Inteligência, visto que esse método é utilizado no início da prospecção.

O monitoramento tecnológico por meio de patentes tem se constituído em potente ferramenta de apoio à decisão, tendo em vista a riqueza de informação contida neste tipo de documento. Entretanto uma dificuldade encontrada é o excesso de informação captada. Para solucionar este impasse, normalmente é empregado um escopo de busca restritivo, por meio da combinação de palavras-chaves, evitando o resgate de uma gama de documentos não-pertinentes ao assunto de pesquisa.

2.5 Análise de Patentes

Uma forma possível de acompanhar as inovações tecnológicas é por meio da prospecção tecnológica utilizando informações de patentes. Essa ferramenta tem-se mostrado um instrumento bastante eficaz no apoio à tomada de decisão, devido ao seu conteúdo confiável e atualizado que permite identificar tecnologias relevantes, parceiros, concorrentes no mercado, rotas tecnológicas, inovações, investimentos, dentre outras.

Existem muitas vantagens no uso dessa fonte de informação, dentre elas destaca-se a facilidade de acesso às bases de dados padronizadas, as quais são disponibilizadas gratuitamente na internet e com qualidade de informação. Além disso, as patentes são uma fonte de informação única, pois contêm informações detalhadas sobre invenções que podem ser comparadas a outros indicadores e prover *insights* sobre a evolução da tecnologia [34]. Segundo Federman,

... não existe fonte de informação mais atual e completa que aquela descrita em um documento de patente, pois, esta deve apresentar uma descrição do estado da técnica até a data do depósito. Isso pode ser afirmado com segurança, pois, um pedido de patente deve ser descrito de tal forma que um técnico da área possa produzir o invento, o que faz com que esse

documento contenha informações com excesso de detalhes da tecnologia nele descrita [34].

De acordo com o Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI) [35], “[...] *patente é um título de propriedade temporária sobre uma invenção ou modelo de utilidade, outorgado pelo Estado aos inventores, autores, pessoas físicas ou jurídicas detentoras de direitos sobre a criação*”. Em troca da propriedade temporária, o inventor revela o conteúdo técnico da matéria protegida.

A intenção do mapeamento de patentes é então determinar a trajetória “inovativa” do setor, observar as atuais tendências da trajetória tecnológica mundial e realizar previsões de desenvolvimento tecnológico no mercado.

A demanda mundial de mercado e o desenvolvimento tecnológico vêm buscando mão de obra cada vez mais qualificada para se realizar a prospecção tecnológica de patentes, com o intuito de aumentar o uso dessa ferramenta, de forma que se torne fundamental para enfrentar um mundo competitivo e global como o de hoje, influenciando os processos de tomada de decisão e facilitando a melhor gestão da inovação e de outras áreas [36].

Diferentemente de países como Estados Unidos, China, Japão e Alemanha, que lideram o ranking mundial de desenvolvimento, infelizmente as patentes ainda não são amplo objeto de divulgação, estudo e pesquisa tecnológica nas universidades brasileiras. Considerando-se que cerca de 80% de todas as informações tecnológicas novas estão disponíveis nos bancos de patentes, a patente precisa ser tratada no meio acadêmico como fonte de divulgação e consulta permanente, e incluída como objeto de conhecimento, em especial, nos cursos de engenharia [36].

3. METODOLOGIA

O estudo prospectivo pode ser realizado utilizando diferentes técnicas e métodos, podendo variar qualitativa e quantitativamente, dependendo de cada situação. As limitações de custo, objetivos, área de conhecimento, aplicação das tecnologias e tempo, são alguns dos aspectos considerados.

Para esse projeto, será considerada a evolução tecnológica, com o intuito de estudar as características e identificar as principais alternativas relacionadas às tendências dos métodos de dessulfurização oxidativa de diesel, gerando a partir dessa análise, informações sobre o passado e perspectivas futuras para essa tecnologia.

Diante disso, o estudo de prospecção tecnológica foi direcionado aos métodos ODS e dividido em 2 fases: a preparatória, que consistiu em uma pré-prospecção, onde as etapas propostas para execução do estudo são apresentadas; e, a fase 2, ou prospectiva, na qual foi realizado um tratamento e uma análise dos dados.

3.1.1 Fase 1: Preparatória

O início da análise sobre os métodos de dessulfurização oxidativa de diesel foi realizado por meio de uma busca menos direcionada, procurando informações acerca do objeto de estudo para a construção de uma visão técnica sobre o assunto. Também foi realizado um levantamento bibliográfico a respeito das técnicas de prospecção tecnológica atualmente empregadas. Após a realização de parte dos levantamentos, foi elaborada a estrutura da metodologia utilizada neste trabalho.

As fontes de informação utilizadas para a realização desse estudo foram as seguintes:

- ✓ artigos científicos;
- ✓ patentes;
- ✓ dissertações de mestrado;
- ✓ teses de doutorado.

Além disso, foram determinados alguns critérios, tais como:

- ✓ seleção das bases de dados a serem utilizadas;
- ✓ limitação do período de busca;
- ✓ descrição da estratégia de busca a ser adotada;
- ✓ elaboração da curva de crescimento da tecnologia utilizando os documentos de patentes;
- ✓ construção do panorama das publicações científicas no mundo e identificação da origem das pesquisas;
- ✓ determinação dos países de origem da tecnologia e dos principais mercados potencialmente protegidos com documentos de patentes;
- ✓ mapeamento das principais instituições detentoras de pedidos de patentes;
- ✓ identificação dos residentes brasileiros como inventores de patentes e autores de publicações científicas;
- ✓ reconhecimento dos principais aspectos específicos que têm sido temas de patentes.

3.1.2 Busca de Documentos de Patentes

Para elaboração da prospecção tecnológica, a peça fundamental foi a definição das bases de patentes que seriam utilizadas para a recuperação dos pedidos de patente depositadas no Brasil e em outros países. As bases escolhidas foram o Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI) e o Orbit® Intelligence.

Essas bases de patentes foram selecionadas por apresentarem grande abrangência, praticidade no acesso de uma grande quantidade de documentos, relevância significativa das patentes e análises facilitadas pela própria estrutura dos sites.

O INPI é a base referencial no que tange ao conjunto de informações estratégicas nacionais no âmbito da propriedade intelectual, inovação e tecnologia. A base administra um vasto acervo de informações sobre o desenvolvimento de tecnologias para as quais se requer patente. Seus serviços permitem o acesso a diversas fontes de informação no exterior, ampliando a capacidade de pesquisa, com economia de recursos.

O *Orbit Intelligence*[®] é uma base de dados a qual cobre publicações de patentes de mais de 90 escritórios. Adicionalmente, ela oferece acesso aos documentos de pedidos de patentes de mais de 40 países. Nesse programa, as publicações são agrupadas em famílias de patentes, de forma que permite uma visão ampla do que está sendo publicado cientificamente sobre um determinado tema. Possibilita a pesquisa simples e avançada com operadores booleanos e truncados, e podem ser encontradas as informações publicadas por uma determinada instituição, ou um determinado autor. Através dessa ferramenta é possível obter uma versão visual de seus resultados, para ajudar a compreender e elucidar, por exemplo, em qual país há uma maior número de documentos sobre um determinado tema abordado, bem como a área de conhecimento e uma série de outros benefícios. Além disso, seus registros contêm dados bibliográficos, título, resumo, país de prioridade, ano de depósito, ano de publicação, autor, depositante entre outros.

3.1.3 Busca de Documentos de Patentes

Com o intuito de recuperar um conjunto de patentes representativos, a busca e análise de patentes em cada base de dados ocorreu conforme indicado na Tabela 4 a seguir.

Tabela 4. Período de abrangência de busca para cada base de dados utilizada.

Base de Dados	Abrangência de Busca
INPI	1999 – 2018
<i>Orbit Intelligence</i>	2011 – 2018

Entretanto, na base de dados INPI, retornaram resultados somente até o ano de 2013. Adicionalmente, a busca aconteceu entre março e junho de 2018.

Para a seleção dos termos de busca, optou-se por utilizar um conjunto de palavras-chave nas bases de dados. No caso da base de dados INPI, optou-se por utilizar a mesma estratégia de busca por palavras-chave tanto para título quanto para resumo. Na tabela 5 estão representadas as 8 estratégias de busca utilizadas.

Tabela 5. Estratégia de busca de Patentes na base de dados INPI [35].

Palavras-Chave							
Método	Dessulfurização	Oxidativa	Diesel	Remoção	Enxofre	Gasóleo	Combustível
	X	X					
	X	X	X				
X	X	X	X				
	X		X				
				X	X	X	
				X	X		X
	X	X					X
				X	X		X*

Adicionalmente, as palavras-chave utilizadas na plataforma *Orbit Intelligence*, estão apresentadas na Tabela 6.

É importante observar que para aumentar a possibilidade de recuperar a maior quantidade de informações, é necessário utilizar sinônimos e termos relacionados ou similares ao termo de busca original. Desse modo, foram utilizados os operadores booleanos (Ex.: AND, OR, NOT) e recursos de truncamento (Ex.: *, \$).

Tabela 6. Estratégia de busca de Patentes na base de dados *Orbit Intelligence*.

Palavras-Chave															
"Diesel Oil"	Method?	Dessulfurização	Desulfurization	Oxygen	Oxidativa	Oxidative	Diesel	Remove	"Diesel Fuel"	Compound	Catalytic	"Fuel Oil"	Process	Using	Sulfur*
		X			X		X								
			X			X	X								
	X		X			X	X								
X						X		X		X			X		X
			X			X						X			
				X				X	X					X	X
			X			X						X		X	
			X			X	X			X	X			X	X

4. RESULTADOS

O tratamento e a análise dos dados obtidos através da busca de patentes encontradas foram divididos entre as plataformas INPI e Orbit Intelligence.

4.1.1 INPI

Conforme supracitado, as palavras-chave utilizadas, resultaram no total de patentes representados na Tabela 7.

Tabela 7. Resultados do total de patentes encontradas na base de dados INPI.

Palavras-Chave	Total de patentes	
	Título	Resumo
Dessulfurização Oxidativa	3	2
Dessulfurização Oxidativa Diesel	0	0
Método Dessulfurização Oxidativa Diesel	0	0
Dessulfurização Diesel	3	14
Remoção Enxofre Gasóleo	1	2
Remoção Enxofre Combustível	3	16
Dessulfurização Oxidativa Combustível	1	1
Dessulfurização Oxidativa Combust*	2	2

- Estratégia 1: Dessulfurização Oxidativa

Código de Classificação	Depósito	Título
B01D 15/08	31/01/2013	Processo de dessulfurização oxidativa de combustíveis líquidos catalisada por óxidos metálicos suportados em matrizes de sílica-titânia
B01J 23/00	19/07/2011	"Dessulfurização oxidativa por meio do uso de um catalisador de titânio (IV) e hidroperóxidos orgânicos"
B01J 27/00	04/03/2009	Dessulfurização oxidativa de óleo combustível

Código de Classificação	Depósito	Resumo
B01D 15/08	31/03/2013	Processo de dessulfurização oxidativa de combustíveis líquidos catalisada por óxidos metálicos suportados em matrizes de sílica-titânia
B01J 27/00	04/03/2009	Dessulfurização oxidativa de óleo combustível

- Estratégia 2: Dessulfurização Diesel

Código de Classificação	Depósito	Título
B01D 53/94	18/05/2012	Processo e dispositivo para a dessulfurização de um sistema de depuração de gás de escape disposto em uma linha de gás de escape de um motor de combustão interna, especialmente de um motor de combustão interna diesel.
B01J 20/10	30/06/2009	Adsorvente de dessulfurização, processo de preparação do adsorvente e método de dessulfurização de óleo diesel ou gasolina de pirólise.
F01N 3/00	28/06/2005	Método para dessulfurização de um catalisador adsorvedor de NOx em um sistema de descarga de motor diesel e motor diesel

Código de Classificação	Depósito	Resumo
B01D 53/94	18/05/2012	Processo e dispositivo para a dessulfurização de um sistema de depuração de gás de escape disposto em uma linha de gás de escape de um motor de combustão interna, especialmente de um motor de combustão interna diesel
B01J 20/10	30/06/2009	Adsorvente de dessulfurização, processo de preparação do adsorvente e método de dessulfurização de óleo diesel ou gasolina de pirólise

F01N 3/00	28/06/2005	Método para dessulfurização de um catalisador adsorvedor de NOx em um sistema de descarga de motor diesel e motor diesel
C10J 3/00	20/02/2004	Processador de combustível e método para a reforma a vapor de um combustível de hidrocarbonetos contendo enxofre, e, aparelho e método para a geração de eletricidade
B01J 20/00	03/12/2002	Dessulfurização e sorventes para a mesma
C10G 25/02	21/08/2001	Dessulfurização e sorventes para a mesma
H01M 8/04	27/07/2001	Método e, sistema para dessulfurizar uma corrente de combustível
B01J 20/00	29/05/2001	Composição sorvente adequada à remoção de enxofre a partir de gasolinas craqueadas e combustíveis diesel, processo para a produção da mesma e processo de remoção de enxofre a partir de um corrente de gasolina craqueada ou um combustível diesel
C10G 25/00	11/12/2000	Composição sorbente para a remoção de enxofre de gasolinas craqueadas, processo para a produção da mesma e processo para a remoção de enxofre de um fluxo de uma gasolina craqueada ou um combustível diesel
B01J 20/02	18/10/2000	Dessulfurização e sorventes para a mesma
C10G 29/02	18/10/2000	Dessulfurização e sorventes para a mesma
B01J 20/00	09/08/2000	Processo para a remoção de compostos organossulfurados de uma corrente de gasolina craqueada ou de óleo de diesel
B01J 20/02	09/08/2000	Composição de sorvente adequada para a remoção de enxofre de gasolinas craqueadas e combustíveis diesel, processo para a produção da mesma e processo para a remoção de enxofre de um fluxo de uma gasolina craqueada ou um combustível diesel.
B01D 53/48	24/06/1999	Sistema de dessulfurização de uma corrente de combustível hidrocarbonado não diluído e para tratar uma corrente de combustível hidrocarbonado, e, montagens de veículo terrestre móvel provido de rodas e para gerar eletricidade a partir de uma corrente de combustível hidrocarbonado não diluído

- Estratégia 3: Remoção Enxofre Gasóleo

Código de Classificação	Depósito	Titulo
C10G 21/12	11/06/2013	Processo para a remoção de compostos de enxofre um gasóleo à vácuo

Código de Classificação	Depósito	Resumo
C10G 67/06	12/12/2003	Processo para remoção de contaminantes que contêm nitrogênio de matérias-primas de gasóleo
C10G 45/00	06/02/2003	Processo para remoção de enxofre de uma corrente de nafta craqueada fluida de faixa de ebulição total

- Estratégia 4: Remoção Enxofre Combustível

Código de Classificação	Depósito	Titulo
F02M 37/22	15/03/2005	Método para remoção de um composto contendo enxofre de uma corrente de combustível de um motor de combustão interna, filtro de combustível para remoção, e sistema para prolongar períodos de tempo entre ciclos de regeneração de um dispositivo de controle de emissões
B01J 20/00	29/05/2001	Composição sorvente adequada à remoção de enxofre a partir de gasolinas craqueadas e combustíveis diesel, processo para a produção da mesma e processo de remoção de enxofre a partir de uma corrente de gasolina craqueada ou um combustível diesel
B01J 20/02	09/08/2000	Composição sorvente adequada à remoção de enxofre a partir de gasolinas craqueadas e combustíveis diesel, processo para a produção da mesma e processo de remoção de enxofre a partir de uma corrente de gasolina craqueada ou um combustível diesel

Código de Classificação	Depósito	Resumo
F01N 3/20	19/06/2012	Aparelho de purificação de gás de escape para motor de combustão interna
B01D 53/94	08/11/2011	Método de aparelho de tratamento de gás de escape
C10G 67/10	31/08/2011	Remoção de sulfona de um combustível de hidrocarboneto oxidado
C21B 5/00	03/08/2011	Métodos de co-produção de ferro gusa e gás de síntese de alta qualidade, de formação simultânea de ferro gusa e gás de síntese e de conversão direta de biomassa e resíduos orgânicos em gás de síntese de alta qualidade e aparelho para reduzir óxido de ferro de gerar gás de síntese
B01D 53/86	15/07/2011	Sistema de limpeza de biogás integrado para remover água, siloxanos, enxofre, oxigênio, cloretos, e compostos orgânicos voláteis
F01N 3/18	02/12/2010	Aparelho para purificação de escapamento para motor
F02M 37/22	15/03/2005	Método para remoção de um composto contendo enxofre de uma corrente de combustível de um motor de combustão interna, filtro de combustível para remoção, e sistema para prolongar períodos de tempo entre ciclos de regeneração de um dispositivo de controle de emissões
C10G 67/06	12/12/2003	Processo para remoção de contaminantes contendo nitrogênio a partir de suprimentos de petróleo
C10G 67/06	12/12/2003	Processo para remoção de contaminantes contendo nitrogênio a partir de suprimentos de petróleo
C10G 47/00	15/02/2002	Processo para proporcionar um produto de hidrocarboneto hidroprocessado dessulfurizado a partir da síntese de Fischer-Tropsch
C10G 29/20	03/08/2001	Processo para remover compostos de enxofre de combustíveis, e, composição oxidante/extratora
B01J 20/02	18/10/2000	Dessulfurização e sorventes para a mesma
C01B 17/04	21/07/1999	Método de regeneração aperfeiçoado para processo que remove sulfeto de hidrogênio das correntes de gás
H01M 14/00	12/03/1993	Método para gerar energia elétrica a partir de plantas de C4 como matéria-prima biológica
B01J 29/06	11/02/1992	Processo para a preparação de catalisadores para e remoção de compostos de enxofre dos gases técnicos e sua aplicação

B01F 3/02	22/05/1990	Método de adição de um mau odorizante a um gás de consumo e mistura gasosa contendo um mau odorizante para adição a um gás de consumo
-----------	------------	---

- Estratégia 5: Dessulfurização Oxidativa Combust*

Código de Classificação	Depósito	Título
B01D 15/08	31/01/2013	Processo de dessulfurização oxidativa de combustíveis líquidos catalisada por óxidos metálicos suportados em matrizes de sílica-titânia
B01J 27/00	04/03/2009	Dessulfurização oxidativa de óleo combustível

Código de Classificação	Depósito	Resumo
B01D 15/08	31/01/2013	Processo de dessulfurização oxidativa de combustíveis líquidos catalisada por óxidos metálicos suportados em matrizes de sílica-titânia
B01J 27/00	04/03/2009	Dessulfurização oxidativa de óleo combustível

Por meio de uma breve leitura dos títulos e pedidos de patente recuperados, foram encontrados pedidos que descreviam matérias não pertinentes ao tema em estudo. Para analisar se os pedidos faziam parte da matéria pesquisada, optou-se pela leitura dos títulos e resumos de todos os pedidos de patentes encontrados na busca, já que não foram retornados muitos deles, considerando que inclui apenas documentos brasileiros. Adicionalmente, um outro filtro consistiu na depuração de duplicatas. Assim, das 50 patentes encontradas inicialmente, somente 12 delas estavam dirigidas para os métodos de dessulfurização oxidativa de diesel. É importante ressaltar que dentre elas, a patente mais antiga é de 2002 e, consiste uma invenção onde são fornecidas composições sorventes particuladas compreendendo uma mistura de óxido de zinco, sílica, alumina e um cobalto com valência substancialmente reduzida para a dessulfurização de uma corrente de alimentação de gasolina craqueada ou óleo diesel em um zona de dessulfurização. Isso mostra que o interesse por essa tecnologia já ocorria há 18 anos atrás.

Tabela 8. Total de patentes encontradas utilizando os filtros

Código de Classificação	Depósito	Título
B01J 20/00	09/08/2000	Processo para remoção de compostos organossulfurados de uma corrente de gasolina craqueada ou de óleo diesel
B01J 20/02	09/08/2000	Composição de sorvente adequada para a remoção de enxofre de gasolinas craqueadas e combustíveis diesel, processo para a produção da mesma e processo para a remoção de enxofre de um fluxo de uma gasolina craqueada ou um combustível diesel.
B01J 20/02	18/10/2000	Dessulfurização e sorventes para a mesma.
C10G 25/00	11/12/2000	Composição sorbente para a remoção de enxofre de gasolinas craqueadas, processo para remoção de enxofre de um fluxo de uma gasolina craqueada ou um combustível diesel
B01J 20/00	29/05/2001	Composição sorvente adequada à remoção de enxofre a partir de gasolinas craqueadas e combustíveis diesel, processo para a produção da mesma e processo de remoção de enxofre a partir de uma corrente de gasolina craqueada ou um combustível diesel.
C10G 29/20	03/08/2001	Processo para remover compostos de enxofre de combustíveis e, composição oxidante/extratora
B01J 20/00	03/12/2002	Dessulfurização e sorventes para a mesma.
B01J 27/00	04/03/2009	Dessulfurização oxidativa de óleo combustível
B01J 20/10	30/06/2009	Adsorvente de dessulfurização, processo de preparação do adsorvente e método de dessulfurização de óleo diesel ou gasolina de pirólise
B01J 23/00	19/07/2011	“Dessulfurização oxidativa por meio do uso de um catalisador de titânio (IV) e hiperóxidos orgânicos”
C10G 67/10	31/08/2011	Remoção de sulfona de um combustível de hidrocarboneto oxidado
B01D 15/08	31/01/2013	Processo de dessulfurização oxidativa de combustíveis líquidos catalisada por óxidos metálicos suportados em matrizes de sílica-titânia

4.1.2 Orbit Intelligence

As buscas realizadas junto ao *Orbit intelligence* trouxeram resultados com grande número de ocorrências para as pesquisas, já que esta base possui um banco de dados com pedidos de patentes de vários países, incluindo documentos brasileiros. Desse modo, foram encontradas 9418 patentes, havendo assim a necessidade de se refinar as buscas.

Deste montante, foi filtrado primeiramente pela relevância, considerando apenas os documentos com até 70% de relevância. A partir daí desconsiderou-se os arquivos mortos, e por fim foram descartadas as patentes encontradas antes de 2011. As tabelas apresentam os resultados obtidos nas buscas antes e após os tratamentos, respectivamente, bem como as palavras-chave utilizadas.

Tabela 9. Estratégia de busca de patentes após os tratamentos

Palavras-Chave	Total de Patentes
Dessulfurização Oxidativa Diesel	3
Dessulfurization Oxidative Diesel	258
Method? Desulfurization Oxidative Diesel	271
Oxidative Process Remove Compound Sulfur* "Diesel Oil"	97
Desulfurization Oxidative "Fuel Oil"	185
Remove Sulfur* "Diesel Fuel" Using Oxygen	542
Desulfurization Oxidative "Fuel Oil" Using	182
Desulfurization Oxidative Diesel Compound Sulfur* Using Catalytic	202

Aplicados os critérios de seleção, foram obtidas 1740 patentes das quais foram retiradas as duplicatas, chegando à um total de 907 documentos, os quais incluem as patentes encontradas na plataforma INPI.

4.2 Avaliação Global – Mapeamento Tecnológico

Na etapa inicial é necessário ter uma visão geral das tendências de patenteamento. Procurou-se identificar tendência histórica, análise geográfica e de depositante, tanto em termos de países como de instituições.

Após o tratamento de dados foi possível identificar quem são os atores envolvidos no universo da tecnologia em estudo, sendo necessário agora passar a etapa seguinte, de classificação dos dados.

4.2.1 Tendência Histórica

Foi analisado o comportamento do patenteamento desta tecnologia ao longo do tempo, ou seja, se foi decrescente, crescente ou se permanece estável. Para tal, restringimos a busca para o período de 2011 até 2018, visando obter documentos mais recentes.

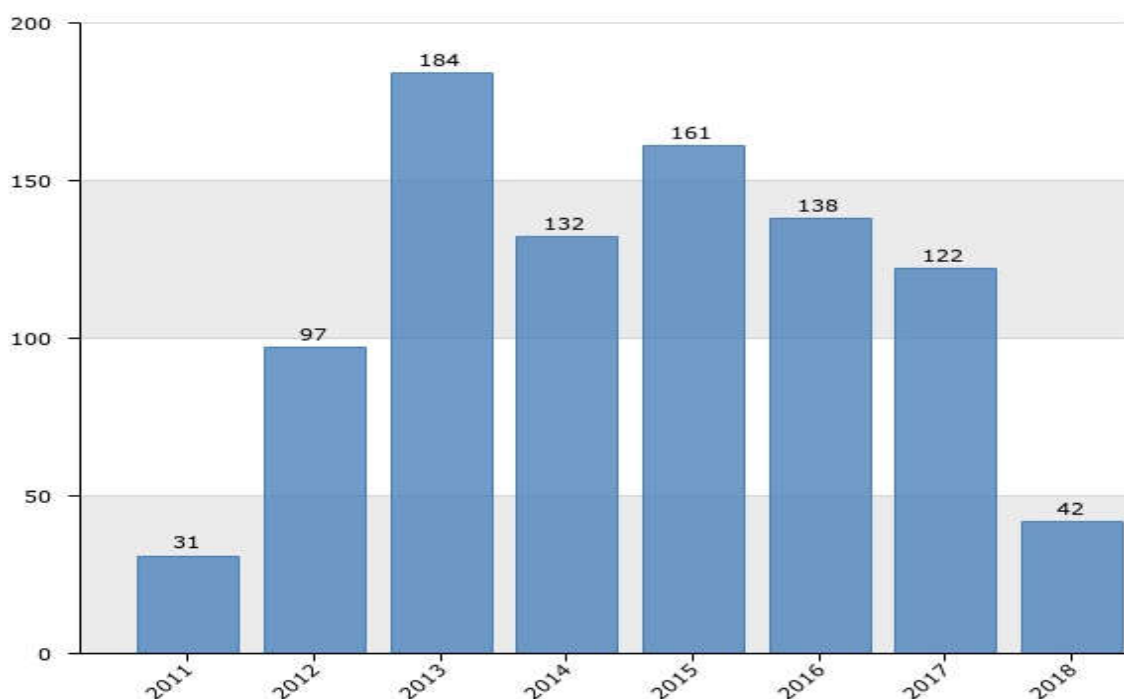


Figura 11. Patentes depositadas por ano. Adaptado da referência [36]

A partir de 2011, pode-se perceber um crescimento do número total de publicações. Nesse ano, pela primeira vez, as vendas de carros a diesel superaram as dos carros movidos a gasolina, devido a uma escolha estratégica

dos países europeus por meio de incentivos fiscais. Comparativamente, em 1990, apenas 10% dos registros de carros novos na Europa eram movidos a diesel. Em 2011, esse valor subiu para quase 60%.

Nesse mesmo ano, ocorreu uma manifestação na União Europeia acusando o governo por não ter atendido aos limites legais da poluição do ar, devido ao crescente número de veículos à diesel. Ademais foram realizados alguns testes para medir emissões de poluentes nos veículos e o resultado foi uma melhoria nas emissões de carros à gasolina em 96%, enquanto que nos carros à diesel, os gases emitidos, principalmente NOx (óxidos de nitrogênio) não haviam diminuído nos últimos 20 anos [37].

Em 2013 foi o ano em que encontrou-se a maior quantidade de patentes depositadas. Foi nesse ano que o óleo diesel S50 foi substituído pelo S10 no Brasil. No mundo, foi publicado um estudo na revista *Environmental Research Letters*, onde pesquisadores mostraram que, em 2013, a poluição do ar por carros a diesel, vans e veículos comerciais leves contribuiu para cerca de 10 mil mortes prematuras em 28 países da União Europeia. Cerca de metade dessas mortes poderiam ter sido evitadas se esses veículos atingissem os limites de poluição estabelecidos por esses países. Por meio de pesquisas realizadas, foi concluído que quando conduzidos em estradas reais, os carros a diesel emitem de 4 a 7 vezes mais poluentes do que em testes baseados em laboratório, incentivando ainda mais os estudos voltados para a redução desses gases no combustível [37].

É importante ressaltar que um fato importante desse ano, foi a proposta de alteração do protocolo de 1999 de Gotemburgo, que estabeleceu novos compromissos nacionais de redução das emissões a partir de 2020, abrangendo quatro poluentes atmosféricos, sobretudo dióxido de enxofre. Assim, Portugal por exemplo, terá que reduzir face aos valores de 2005, as emissões de SO₂ em 63% entre 2020 e 2029 e 77% a partir de 2030. Esse acordo inclui mais de 51 países da União Europeia [38].

O ano de 2015, foi considerado por uma série de especialistas como o “começo do fim” ou “Dieselgate”. Em setembro daquele ano, a Volkswagen, que disputava com a Toyota a primeira posição na lista das maiores montadoras do mundo, e uma empresa que há anos vinha realizando sua própria campanha de

marketing em favor do “diesel limpo”, abalou a indústria ao admitir que havia enganado seus testes de emissão. Os dirigentes de Paris, Madri, Atenas e Cidade do México concordaram em banir totalmente veículos a diesel do centro de suas cidades até 2025 [37].

É nítido perceber o reflexo desses acontecimentos no crescimento ou decaimento da quantidade de documentos de patentes depositadas. O aumento na demanda pelo diesel impulsionou novas pesquisas e tecnologias principalmente a partir de 2011, ao passo que nos últimos anos, o cenário mundial está focado em acelerar o declínio do uso do diesel, principalmente através da redução ou proibição de veículos que utilizam esse combustível.

4.2.2 Análise Geográfica

A análise geográfica identifica os principais países que estão participando ativamente no desenvolvimento da tecnologia em estudo.

No total, há 22 países com depósitos de patentes em dessulfurização oxidativa. Em termos globais de países detentores da tecnologia, a China lidera com 437 patentes depositadas no período do estudo, seguido por Estados Unidos e França, conforme pode ser observado na Tabela 10.

Tabela 10. Número de patentes por país. Adaptado da referência [36].

País	Sigla	Quantidade
Alemanha	DE	6
Arábia Saudita	SA	1
Austrália	AU	16
Brasil	BR	3
Canadá	CA	10
China	CN	437
Dinamarca	DK	1
Estados Unidos da América	US	295
Federação Russa	RU	6
Finlândia	FI	3
França	FR	48
Índia	IN	17
Israel	IL	2
Japão	JP	41
México	MX	1
Nova Zelândia	NZ	2
Organização Europeia de Patentes	EP	46
Organização Mundial de Propriedade Intelectual	WO	310
Reino Unido	GB	10
República da Coreia	KR	9
Suécia	SE	1
Tailândia	TH	26
Taiwan	TW	3
Ucrânia	UA	1

Na tabela é possível verificar que no Brasil foram encontradas 3 patentes durante o período analisado, conforme já havíamos observado anteriormente na consulta da base de dados INPI.

Em termos de regiões continentais, a Ásia e a América do Norte lideram o patenteamento dessa tecnologia, o que não é surpreendente visto que os Estados Unidos e a China são os maiores consumidores de diesel do mundo. Em relação ao aspecto econômico, os EUA vêm aumentando as políticas de controle e mitigação das emissões dos gases do efeito estufa.

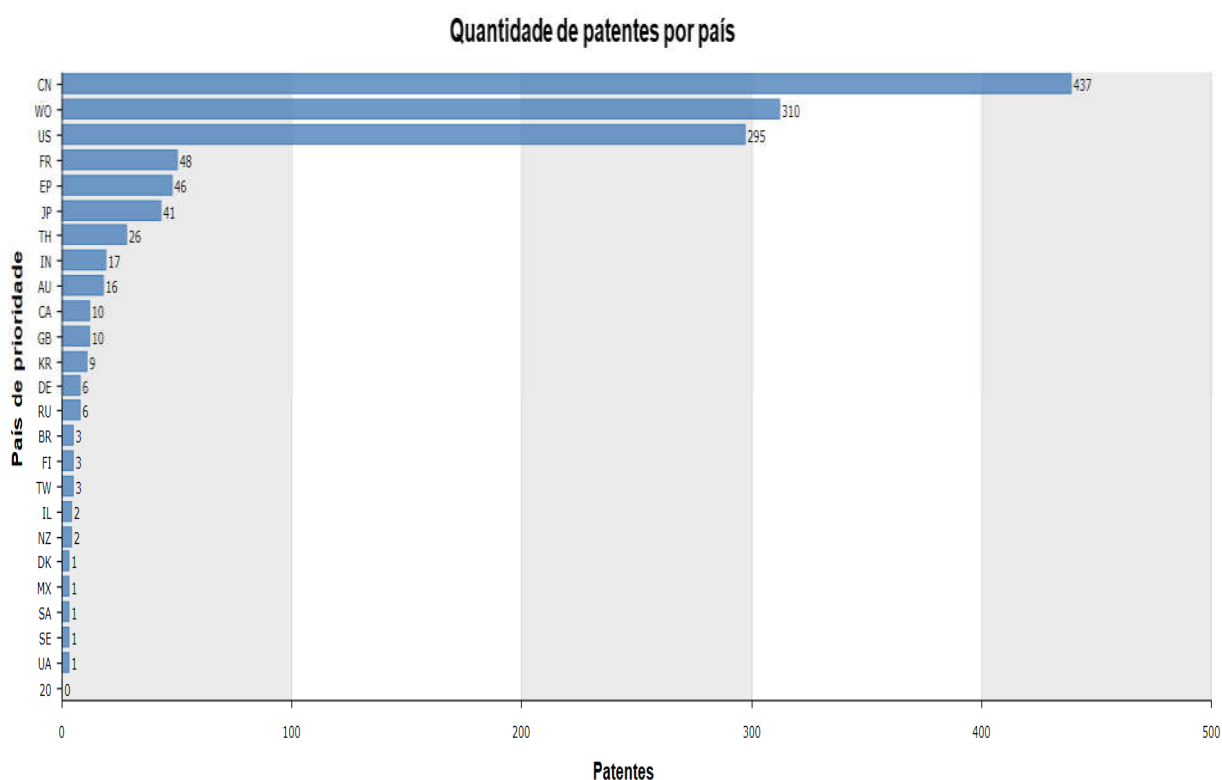


Figura 11. Frequência de patentes por país depositante. Adaptado da referência [36].

Com o auxílio da ferramenta de análise disponível no programa Orbit Intelligence é possível verificar um mapeamento geográfico das patentes que estão sendo depositadas ao redor do mundo.

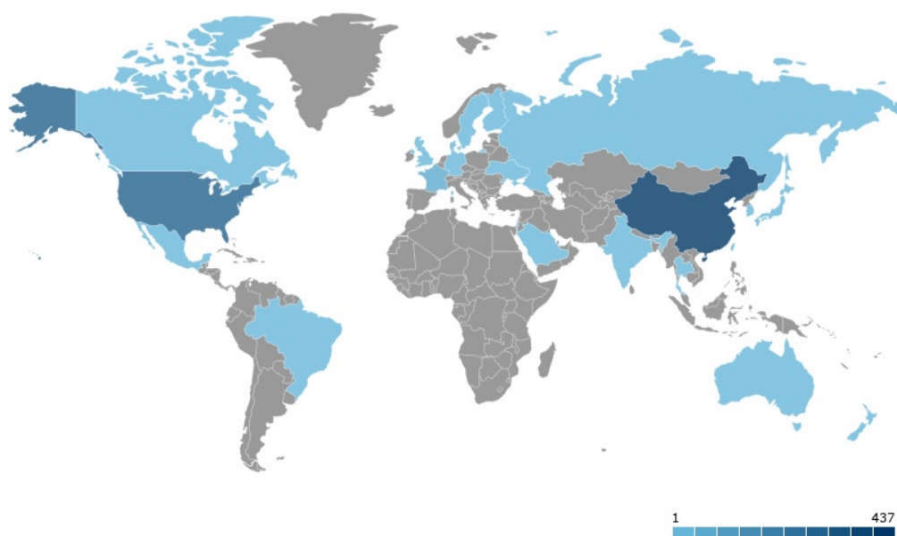


Figura 12. Depósito de patentes ao redor do mundo. Adaptado da referência [36].

4.3.3 Depositantes de tecnologia

Esta análise objetivou identificar as empresas e/ou instituições que depositam as patentes, ou seja, os principais detentores dessa tecnologia na atualidade.

No que diz respeito às principais instituições interessadas na pesquisa sobre a dessulfurização oxidativa, nota-se que existem vários setores envolvidos. A *China Petroleum & Chemical* entretanto, é a que mais se destaca com o número de 147 documentos de patente encontrados. Essa empresa refina, produz e comercializa produtos petrolíferos e petroquímicos, oferecendo gasolina e diesel para diferentes tipos de mercado.

Na sequência tem-se o centro de pesquisa *Sinopec Research Institute of Petroleum* e a empresa *Sinopec*, com 71 e 41 registros de patentes respectivamente. No total foram encontradas 30 instituições que incluem empresas, universidades e centros de pesquisa, conforme mostrado na gráfico.

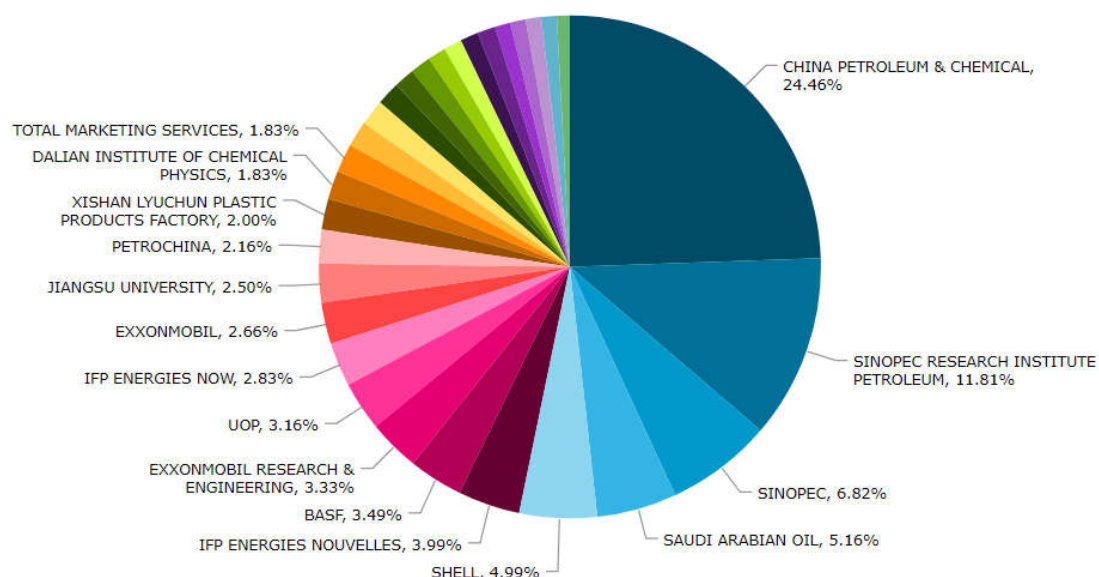


Figura 13. Principais instituições detentoras das patentes [36].

Com uma visão mais crítica, é possível enxergar que a maioria das organizações apresentadas se encontram na China ou nos Estados Unidos, o que ajuda a fundamentar que estes países estão à frente nas pesquisas sobre essa tecnologia.

Quando considerado o tipo de autor (universidade, centro de pesquisa, empresas) nota-se que a maioria das patentes estão concentradas em empresas conforme apresentado na figura.

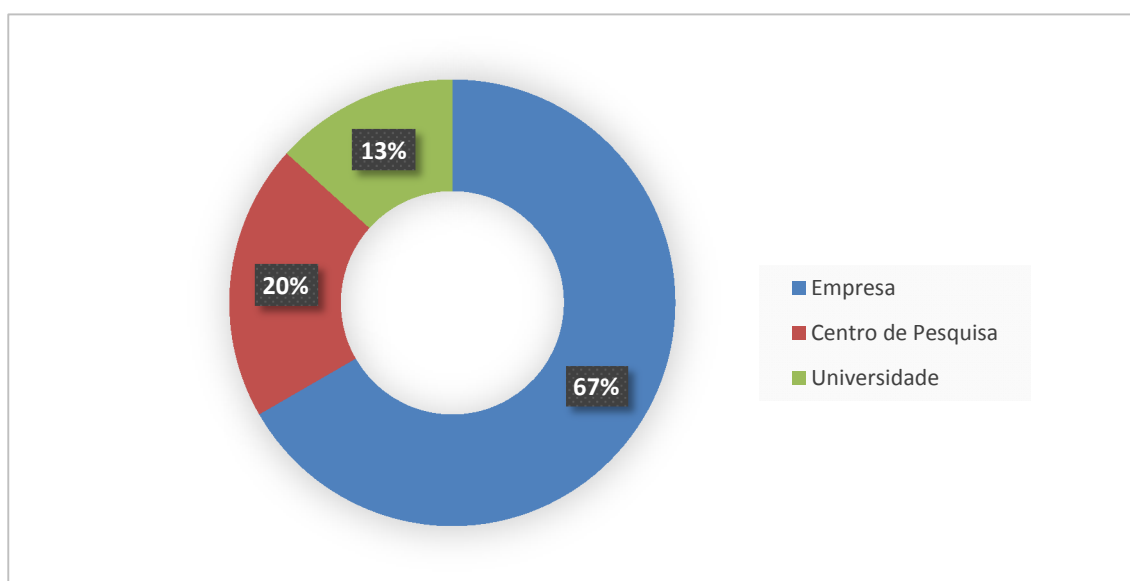


Figura 14. Distribuição das patentes por instituição. Adaptado da referência [36].

A descrição de algumas empresas é apresentada na Tabela abaixo. Analisando esses dados, percebe-se que a maioria das empresas tem relação com o setor petroquímico, de inovação tecnológica, e de fornecimento de produtos químicos.

Tabela 11. Descrição das empresas com interesse na dessulfurização oxidativa.

Instituição	Área	Patentes	País
China Petroleum & Chemical	Refina, produz e comercializa produtos petrolíferos e petroquímicos. A companhia oferece gasolina, diesel, combustível para aviação, querosene, etileno, fibras sintéticas, borracha sintética, resinas sintéticas e fertilizantes químicos.	147	China
Sinopec Research Institute of Petroleum	O Instituto de Pesquisa em Petróleo Sinopec foi fundado para atender às demandas de desenvolvimento petroquímico, melhorar o sistema de inovação tecnológica de engenharia de petróleo e otimizar a integração dos recursos científicos e tecnológicos.	71	China
Sinopec	É uma empresa de energia chinesa e fornecedora dos produtos químicos e derivados de petróleo	41	China
Saudi Arabian Oil	Empresa integrada de energia e produtos químicos na Arábia Saudita.	31	Arábia Saudita
Shell	Empresa multinacional petrolífera anglo-holandesa, que tem como principais atividades a refinação de petróleo e a extração de gás natural	30	Opera em mais de 70 países
IFP Energies Nouvelles	Centro de pesquisa, inovação e treinamento do setor público, atuante nos campos de energia, transporte e meio ambiente	24	França

BASF	Com a Master Builders Solutions, a BASF apresenta a marca global de soluções químicas para a construção.	21	Alemanha
Exxonmobil Reserch & Engineering	Pesquisa, explora e produz petróleo e gás natural. Desenvolve tecnologias de tratamento de gases sob a marca FLEX SORB. Além disso, a empresa desenvolve tecnologias como a Adsorção de Fluxo de Pressão de Ciclo Rápido e antivibração.	20	EUA
UOP	Desenvolve e fornece tecnologia para o refino de petróleo, processamento de gas e petroquímica, sendo assim uma das principais indústrias transformadoras.	19	EUA
IFP Energies Now	Centro de Pesquisa IFP Energies Nouvelles	17	França

Um olhar mais atento à tabela mostra que duas empresas da Sinopec e da IFP estão presentes dentre as líderes.

4.3.4 Tendências em áreas de conhecimento

Para obter um entendimento maior da tecnologia abordada, foram realizadas análises que identificam as principais áreas de conhecimento abordadas nas patentes depositadas. Nessa análise, foram estudadas as seções de CIP (Classificação Internacional de Patentes, ou *International Patent Classification*, IPC em inglês), que consiste em um sistema hierarquizado no qual todas as patentes são classificadas pelas suas áreas tecnológicas. É um meio internacionalmente utilizado para se catalogar e indexar todos os documentos de patentes depositados em qualquer escritório de patentes, e tem como objetivo principal a criação de uma ferramenta efetiva de busca para a recuperação dos referidos documentos, tanto pelos escritórios como por outros usuários, com o propósito de se determinar o estado da técnica.

A estrutura hierárquica da CIP é dividida em: Seções, Classes, Subclasses, Grupos e Subgrupos. Cada item da classificação está representado por um símbolo composto por numerais arábicos e letras do alfabeto latino. Cada seção se refere a um setor da tecnologia, e é designada por letras maiúsculas de A até H. As Seções são as seguintes:

- A – Necessidades Humanas;
- B – Operações de Processamento; Transporte;
- C – Química e Metalurgia;
- D – Têxteis e Papel;
- E – Construções Fixas;
- F – Engenharia Mecânica; Iluminação; Aquecimento; Armas; Explosão;
- G – Física;
- H – Eletricidade.

A Figura 15 mostra a relação do número da família de patentes depositadas de acordo com a classificação internacional das patentes. É importante ressaltar que uma mesma patente pode se encaixar em mais de uma classificação.

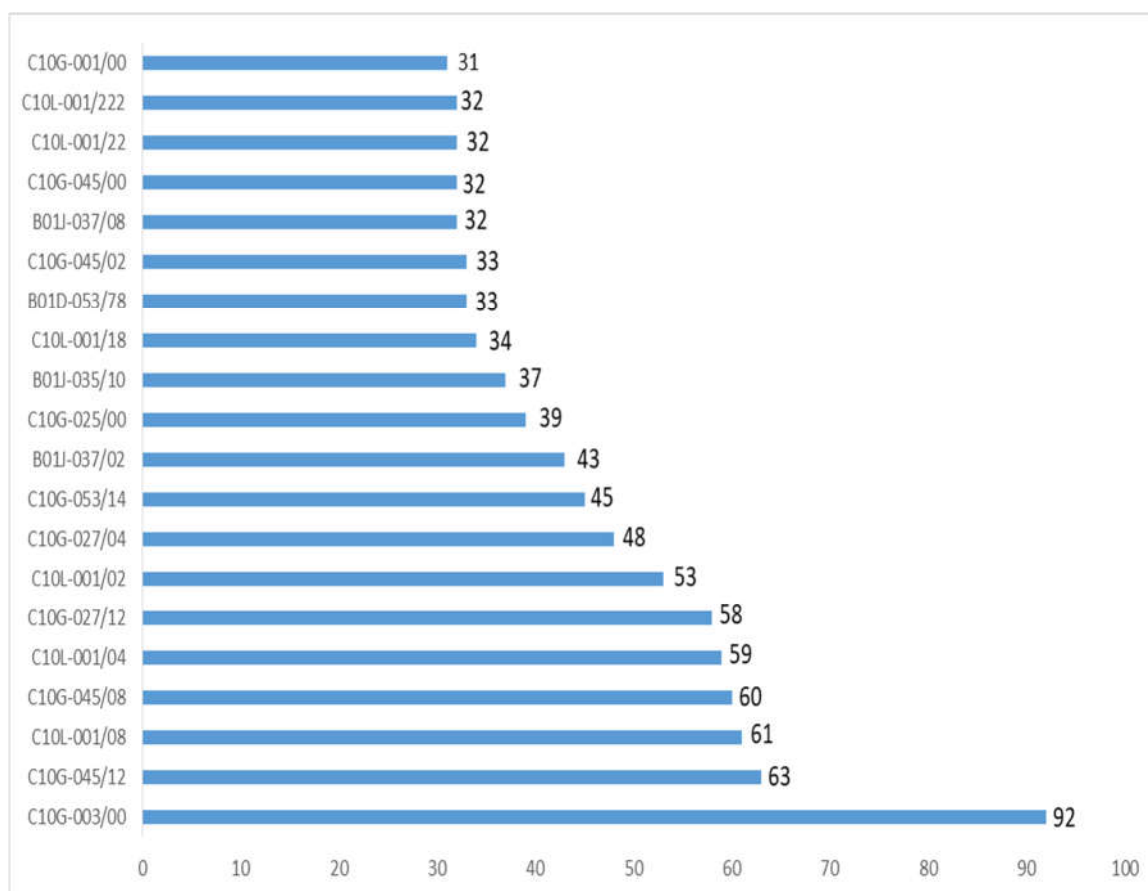


Figura 15. Quantidade de publicações de acordo com a classificação CIP. Adaptada da referência [36]

A Figura 16 a seguir apresenta a descrição de acordo com o código CIP para facilitar a compreensão de cada uma das classificações.

SEÇÃO B - Operações de Processamento; Transporte	
Código de Classificação	Descrição
B01D-053/78	Separação de gases ou vapores; Recuperação de vapores de solventes voláteis a partir dos gases; Purificação química ou biológica de gases de exaustão p. ex. gases de exaustão de motores, fumaças, fumos ou gases de exaustão, aerossóis com contato gás líquido
B01J-035/10	Catalisadores, em geral, caracterizados por suas propriedades de superfície ou sua porosidade
B01J-037/02	Processos, em geral, para preparação de catalisadores; Processos, em geral, para ativação de catalisadores. Impregnação, revestimento ou precipitação (proteção por revestimento)
B01J-037/08	Processos, em geral, para preparação de catalisadores; Processos, em geral, para ativação de catalisadores. Tratamento térmico
SEÇÃO C - Química e Metalurgia	
C10G-003/00	Produção de misturas líquidas de hidrocarboneto a partir de matéria orgânica contendo oxigênio, p. ex. óleos graxos, ácidos graxos (produção a partir de matérias carbonáceas sólidas não fusíveis contendo oxigênio)
C10G-001/00	Produção de misturas líquidas de hidrocarboneto a partir de xisto betuminoso, de arenitos oleíferos, ou de matérias carbonáceas sólidas não fusíveis ou similares, p. ex. madeira, carvão (extração mecânica de óleos a partir de xistos betuminosos, de areia ou similares)
C10G-025/00	Composição sorbente para a remoção de enxofre de gasolinas craqueadas, processo para a produção da mesma e processo para a remoção de enxofre de um fluxo de uma gasolina craqueada ou um combustível diesel
C10G-027/04	Refinação de óleos hidrocarbonetos, na ausência de hidrogênio, por oxidação com oxigênio ou compostos gerados de oxigênio
C10G-027/12	Refinação de óleos hidrocarbonetos, na ausência de hidrogênio, por oxidação com compostos geradores de oxigênio, p. ex. per-compostos, ácido crômico, cromatos (plumbitos ou plumbatos)
C10G-045/00	Refinação de óleos hidrocarbonetos usando hidrogênio ou compostos geradores de hidrogênio
C10G-045/02	Refinação de óleos hidrocarbonetos usando hidrogênio ou compostos geradores de hidrogênio para eliminar heteroátomos sem alterar o esqueleto do hidrocarboneto envolvido e sem craqueamento para hidrocarbonetos de menor ponto de ebulição; Hidroacabamento
C10G-045/08	Refinação de óleos hidrocarbonetos usando hidrogênio ou compostos geradores de hidrogênio em combinação com os metais, cromo, molibdênio, ou tungstênio ou seus compostos.
C10G-045/12	Refinação de óleos hidrocarbonetos usando hidrogênio ou compostos geradores de hidrogênio contendo alumínio-silicatos cristalinos, p. ex. peneiras moleculares.
C10G-053/14	Tratamento de óleos hidrocarbonetos na ausência de hidrogênio, por dois ou mais processos de refinação incluindo pelo menos uma etapa de oxidação
C10L-001/02	Combustíveis carbonáceos líquidos baseados essencialmente em componentes consistindo somente em carbono, hidrogênio e oxigênio.
C10L-001/04	Combustíveis carbonáceos líquidos baseados essencialmente em misturas de hidrocarbonetos
C10L-001/08	Combustíveis carbonáceos líquidos para ignição por compressão
C10L-001/18	Combustíveis carbonáceos líquidos contendo oxigênio
C10L-001/22	Combustíveis carbonáceos líquidos contendo nitrogênio
C10L-001/222	Combustíveis carbonáceos líquidos contendo pelo menos uma ligação simples carbono-nitrogênio

Figura 16. Descrição das patentes de acordo com o código CIP [39].

O uso da classificação das patentes se mostra, portanto, uma ferramenta eficaz para indicar tendências em relação ao desenvolvimento tecnológico de áreas multidisciplinares. A CIP permite identificar as áreas de conhecimento predominantes e tendências de aplicações (40).

Ao avaliarmos a tabela acima, observamos que estão concentradas nas seções B. A classificação de maior frequência, é a C10G designado para *“Craqueamento de óleos hidrocarbonetos; produção de misturas hidrocarbonetos líquidos, p. ex. por hidrogenação destrutiva, oligomerização, polimerização; recuperação de óleos hidrocarbonetos de óleo de xisto, areia oleaginosa ou gases; refino de misturas principalmente consistindo de hidrocarboneto; reforma de nafta; ceras minerais”*, na qual mais de 50% de todas as patentes analisada estão indexadas.

A seção B é mais concentrada em operações de processamento e transporte, e as classes retornadas estão focadas principalmente na preparação de catalisadores, enquanto que a área C é mais dispersa em diferentes aplicações, como esperado para a área de química.

4.3.5 Conteúdo das patentes

Essa análise permitiu aprofundar a compreensão do desenvolvimento tecnológico do objeto do estudo de forma qualitativa. Para se ter um melhor detalhamento, com o auxílio do *Questel Orbit*, foram avaliados os conceitos de patentes e identificados os assuntos mais explorados.

Adsorptive desulfurization (105) | Aromatics (129) | Biomass (124) | Catalyst activity (138) | Catalyst bed (112) | Catalyst presence (141) | Catalytic activity (137) | Catalytic cracking (100) | Catalytically cracked gasoline (79) | Deep desulfurization (82) | **Desulfurization** (274) | Desulfurization catalyst (77) | Desulfurization efficiency (114) | Desulfurization rate (83) | Dibenzothiophene (91) | **Diesel** (226) | Diesel fraction (81) | **Diesel fuel** (249) | Diesel production (73) | Elemental sulfur (114) | Fixed bed reactor (116) | **Gasoline** (205) | Gasoline desulfurization (81) | Gasoline production (99) | Heavy fraction (102) | Hydrocarbon molecule (88) | Hydrocarbon production (100) | Hydrocarbon stream (95) | Hydrodesulfurization (86) | Hydrodesulfurization (93) | Hydrogen consumption (118) | Hydrogen presence (106) | Hydrogen sulfide (147) | Hydrogenation (172) | Hydrogenation catalyst (116) | Hydrogenation reaction (114) | Hydrogenation treatment (83) | Kerosene (157) | Liquid hydrocarbon (98) | Oxidative desulfurization (171) | Reactor (191) | Removing sulfur (153) | Silica alumina (128) | Solvent extraction (151) | Sulfide (114) | **Sulfur** (428) | Sulfur compound (102) | **Sulfur content** (265) | Sulfur diesel (86) | Sulfur oxide (98) |

Figura 17. Distribuição dos resultados de patentes por conceitos.

catalítica”, representado por 659 patentes. Os assuntos mais relevantes, estão organizados na tabela abaixo.

Tabela 12. Assuntos abordados de acordo com a quantidade de patentes.

Assuntos Abordados	Patentes
Hidrogenação Catalítica	659
Hidrodessulfurização	567
Atividade dos catalisadores	516
Combustível Diesel	512
Dessulfurização Oxidativa	487
Atividade de Dessulfurização	411
Produção de Hidrocarbonetos	288
Compostos de Enxofre	274
Consumo de Hidrogênio	226

As patentes concedidas são categorizadas de acordo com os aspectos mais relevantes em torno da dessulfurização oxidativa. Estes aspectos foram devidamente identificados nessa etapa do estudo, cujo foco foi identificar as grandes áreas, incluindo processos, catalisadores, etc.

Como mencionado anteriormente, o processo de hidrogenação refere-se à adição de hidrogênio molecular (H_2), na presença de um catalisador, em um composto orgânico. A indústria petrolífera utiliza processos de hidrogenação catalítica na melhoria da qualidade dos produtos das diversas frações obtidas no refino do petróleo. Além disso, o método de HDS não consegue atender à demanda de profunda dessulfurização porque benzotiofenos e dibenzotiofenos são altamente resistentes à hidrogenação e requerem a utilização de condições mais severas, incluindo catalisadores mais ativos e com maior consumo de hidrogênio, que conduzem a uma série de problemas, tais como alto investimento e custos operacionais elevados.

Nas reações de ODS, isso não é necessário, visto que os compostos de enxofre de elevado ponto de ebulição podem ser facilmente convertidos por oxidação, à temperatura e pressão ambiente. Além disso, não é necessário utilizar hidrogênio, que é um componente relativamente caro e indispensável na hidrodessulfurização, conforme já mencionado. Essas são algumas vantagens do ponto de vista econômico e operacional da dessulfurização oxidativa.

A partir da análise das patentes, nota-se que a hidrodessulfurização é citada com muita frequência e está associada diretamente a ODS, visto que essa tecnologia foi desenvolvida para compensar as dificuldades encontradas no processo de HDS.

Ademais, dentro de “atividade dos catalisadores”, aparecem em uma quantidade relevante o termo alumina. Os primeiros trabalhos reportados de dessulfurização oxidativa foram às patentes de oxidação com catalisadores suportados em alumina, eliminando 94% do enxofre do querosene. Desde então, diversos catalisadores tem sido testados por diversos autores em suas formas mássicas e suportadas, na grande maioria, em alumina (Al_2O_3). A alumina tem sido empregada como suportes também devido ao seu baixo custo, alta área superficial específica e porosidade, melhorando a seletividade do catalisador e sendo muitas vezes mais eficiente que o próprio componente ativo.

Observa-se que na dessulfurização oxidativa são comumente encontrados nas patentes, os termos óleo combustível, sulfureto, óxido de enxofre, dibenzotiofeno (DBT), eficiência da dessulfurização, dessulfurização profunda e níveis de enxofre. Os compostos contendo enxofre em petróleo bruto, petróleo, diesel e outros óleos combustíveis incluem sulfuretos, tióis, tiofenos substituídos, benzo e dibenzotiofenos (BTS e DBTS) e muitas moléculas mais complexas.

A dessulfurização profunda de diesel tornou-se um assunto urgente em todo o mundo. Regulamentos ambientais muito rigorosos limitam os níveis de enxofre nos combustíveis diesel a menos de 15 ppm. Uma técnica de dessulfurização eficiente é necessária não apenas para produzir óleos combustíveis limpos, mas também para produzir hidrogênio livre de enxofre usado em sistemas de células de combustível, nos quais o hidrogênio pode ser produzido potencialmente através da reforma de óleo combustível. Por estas razões, processos alternativos de dessulfurização são absolutamente necessários para realizar dessulfuração profunda. Estes processos incluem adsorção, extração, oxidação e bioprocessos. A oxidação catalítica seletiva combinada com a extração é um dos processos mais utilizados. Entretanto, a eficiência da remoção de enxofre é baixo devido à semelhança entre as moléculas contendo enxofre e os demais combustíveis diesel. Atualmente, os principais obstáculos à aplicação industrial do processo são: a baixa atividade

de oxidação e baixa seletividade dos sulfuretos presentes nos óleos combustíveis; as dificuldades na separação e recuperação dos catalisadores após as reações e, a introdução de outros componentes no processo de oxidação.

5. CONCLUSÃO

O desenvolvimento do trabalho ocorreu a partir da integração de dois temas principais, a análise das tendências e os métodos de dessulfurização oxidativa, tendo a prospecção tecnológica como eixo de ligação e ferramenta de estudo. Esse elo entre as duas áreas, permitiu a avaliação do desenvolvimento tanto das empresas quanto dos países na tecnologia abordada nesse trabalho.

Os resultados foram obtidos através da análise de informações e da frequência com que estas se apresentaram ao longo do período considerado. Para tal, o recurso utilizado foi a busca por documento de patentes, devido a necessidade de informações contínuas e confiáveis.

Esses documentos permitiram identificar o crescimento e o desenvolvimento da tecnologia estudada, identificação dos principais países e empresas detentoras de patentes, reconhecimento dos principais assuntos abordados sobre a dessulfurização oxidativa, dentre outros.

De acordo com todo estudo realizado de prospecção tecnológica de artigos e de um conjunto significativo de 907 patentes relacionadas a dessulfurização oxidativa, pode-se obter as seguintes conclusões:

- foi encontrada uma quantidade considerável de documentos de patentes de patentes desde o ano de 2011, entretanto observou-se um queda no crescimento do interesse recente sobre a temática abordada. Esse fato vem ocorrendo devido à busca de novas alternativas de substituição do diesel por outros combustíveis, motivando os pesquisadores a direcionar seus estudos pra outras fontes;
- a China é o país com maior número de patentes. Isso pode ser explicado por diversos fatores, como o fato de ser o maior importador de petróleo do mundo desde 2015, ultrapassando os Estados Unidos que aparece em segundo lugar no quesito quantidade de patentes. Além disso, por possuir a maior população do mundo, apresenta um alto consumo de energia e combustível. As principais empresas petroquímicas encontram-se nesse país e há vários centros de pesquisas que estão financiando estudos dos

métodos de dessulfurização oxidativa. Apesar das políticas de redução do diesel devido as emissões de gases poluentes, ele ainda sustenta a economia chinesa, visto que é usado em todos os setores. Diante disso, esses resultados não surpreenderam dado o potencial crescimento da economia chinesa;

- a *China Petroleum & Chemical* é a companhia que mais se destaca nos estudos relativos à dessulfurização oxidativa de diesel. É uma empresa de petróleo e gás. Produz, refina, explora comercializa e vende petroquímicos, e vários outros produtos de substância química;

- a maioria das patentes são estudos relativos a atividades catalisadoras ou hidrogenação catalítica. Isso porque eles se apresentam como uma importante alternativa para reduzir os compostos sulfurados presentes nos combustíveis fósseis;

- as seções da Classificação Internacional de Patentes que se destacam são a B e C, que compreendem operações de processamento e transporte e, química e metalurgia respectivamente. Adicionalmente, a classificação de maior frequência é a C10G que abrange o craqueamento de óleos hidrocarbonetos; produção de misturas hidrocarbonetos; recuperação de óleos hidrocarbonetos de óleo de xisto, areia oleaginosa ou gases; refino de misturas principalmente consistindo de hidrocarboneto; reforma de nafta; ceras minerais.

Através da investigação de oportunidades e desafios, esses resultados podem direcionar quanto as questões relativas ao grau de pesquisa e desenvolvimento da tecnologia abordada.

A queda mundial no consumo de diesel, resultante dos impactos ambientais e dos prejuízos à saúde humana, estão refletindo diretamente no decréscimo da quantidade de patentes encontradas. As demandas por proibições do uso de diesel, principalmente em veículos estão crescendo nas cidades.

Em contrapartida, muitas empresas e alguns países, acreditam no investimento e na modernização da tecnologia para limpar emissões e remover

compostos contendo enxofre desse combustível, visto que foi observado nas patentes analisadas, alguns métodos de dessulfurização oxidativa que conseguem reduzir à quase zero as quantidades de enxofre no diesel. Adicionalmente, os principais fabricantes de automóveis como Honda e BMW, afirmam que os carros elétricos são menos rentáveis e sua lucratividade não será grande até que atinjam escala de massa.

Diante desse contexto, acredita-se que esta tecnologia ainda será bastante explorada, visto que o diesel é utilizado para fins ferroviários, agropecuários, industriais, dentre outros. Ressalta-se que apesar das rígidas políticas de redução, principalmente na Europa, os carros à diesel ainda representam mais de 50% de todos os carros vendidos nessa região, o que torna essa transição de substituição do diesel ainda mais difícil, pois também está associada a uma guerra cultural. Assim, conforme o cenário apresentado, a alternativa mais eficiente e rápida no momento para redução de compostos poluentes, é a exploração dos métodos de dessulfurização oxidativa, devido ao seu alto desempenho na remoção de enxofre do diesel, principalmente quando esta tecnologia está associada a catalisadores adequados.

6. REFERÊNCIAS

1. ARAÚJO, Larissa Cicianny Luz Ferreira de. Síntese, Caracterização e Aplicação de LaSBA-15 e como catalisador para Obtenção de Biodiesel de Soja via Rota Etílica. 2011. 109 f. Monografia (Especialização) - Curso de Engenharia de Petróleo, Centro de Ciências Exatas da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.
2. AGUIAR, Anna Carolina Silva de et al. Remoção de enxofre via dessulfurização oxidativa de gasolina sintética com peróxido de hidrogênio e catalisadores de molibdênio. 4º PDPETRO, Recife, p. 1-10, out. 2007. Disponível em: <www.portalabpg.org.br/4/resumos/4PDPETRO_4_2_0274-1.PDF>. Acesso em: 21 de setembro de 2017.
3. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Óleo Diesel. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/petroleo-derivados/155-combustiveis/1857-oleo-diesel>>. Acesso em: 30 de ago. 2017.
4. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Evolução das Regulamentações dos Combustíveis. Disponível em: <<http://slideplayer.com.br/slide/10338296>>. Acesso em: 19 de out. 2017.
5. KROPP, K. G.; ANDERSON, J.T.; FEDORAK, P.M. Bacterial transformations of 1,2,3,4- tetrahidrodibenzotiofene and Dibenzotiofene. Appl, Environ. Microbiol. v. 63, p. 3032-3042, 1997.
6. LAI, J.; SONG, L.; LIU, D.; QIN, Y.; SUN, Z. A frequency response study of tiofene adsorption on HZSM-5. Applied Surface Science, v.257, p.3187-3191, 2011.
7. RESOLUÇÃO/CONAMA/Nº 003. Constituição (1990). Resolução nº 003, de 28 de junho de 1990.
8. Gotas de Corrosión. Revista Consumer, Espanha, v. I, 2006.
9. Superintendência de Abastecimento (Brasil). Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Seminário de Avaliação do Mercado de Combustíveis 2017. Brasília, 2017. 87, slides, color.

10. McCornick, B. Effects of Biodiesel on Pollutant Emissions. National Renewable Energy Laboratory Report. Golden, Colorado. 2005. Disponível em: <<http://www.nrel.gov/vehiclesandfuels/npbf/publications.html>>.
11. MASS, Danielle. Dessulfurização do DBT e do óleo diesel em sistema bifásico pelo *Rhodococcus erythropolis* ATCC4277 em reator descontínuo. 2012. 128 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.
12. SCHMITT, Caroline Carriel et al. Adsorção como um processo complementar à Hidrodessulfurização na redução da emissão de SO_x pela queima de óleo diesel. *Engevista*, Paraná, v. 19, n. 2, p.1-10, maio 2017. Mensal. Disponível em: <<http://www.uff.br/engevista/seer/>>. Acesso em: 23 ago. 2017.
13. SILVA, Thenner. Matrizes inorgânicas dopadas com metais de transição: preparo, caracterização e aplicação como catalisadores na dessulfurização oxidativa de combustíveis líquidos. 2013. 102 f. Tese (Mestrado) – Curso de Engenharia Química, Rede Temática em Engenharia de Materiais, Ouro Preto, 2013. MARTINS, C.R.; ANDRADE, J.B. Química atmosférica do enxofre (IV): emissões, reações em fase aquosa e impacto ambiental. *Química Nova*, v. 25, n.2, p. 259-272, 2002. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v25n2/10454.pdf>>
14. AMÂNCIO, T. C.; NASCIMENTO, C.F.L. Asma e poluentes ambientais: um estudo de séries temporais. *Revista da Associação Médica Brasileira*, v.58, n.3, p.302-7, 2012.
15. GARY, J.H.; HANDWERK, G.E. *Petroleum Refining – Technology and Economics*. 4. Ed., New York, Ed. M. Decker, c2001. 17,18,21,23 p.
16. LOVATO, Luiz Gustavo. A proteção à saúde no Brasil: aspectos sociais, econômicos e políticos. In: ASSIS, Araken de. (coord.) *Aspectos polêmicos e atuais dos limites da jurisdição e do direito à saúde*. 1ª ed. Rio Grande do Sul: Editora Notadez, 2007.
17. McFARLAND, B. L. *Biodessulfurization*. *Ecology and Industrial Microbiology*, p. 257 – 264, 2000.
18. LISSNER, Elízeo Angel. Extração Oxidativa de Organossulfurados e Extração de Nitrogenados por Líquidos Iônicos Funcionalizados. 2012. 175 f.

Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

19. RADICCHI, Antônio Leite Alves. A poluição na bacia aérea da região metropolitana de Belo horizonte e sua repercussão na saúde da população. *Revista Brasileira de Estudos da População: Rev. bras. estud. popul.*, São Paulo, v. 29, n. 1, p.1-6, Não é um mês valido! 2012. Semestral.
20. CORMA CANOS, A. DOMINE, M. E. MARTINES SANCHES, C. *Method of oxidising sulphur compounds presente in gasoline, querosene and diesel fractions*. WO03/044129A1, 2003.
21. CAMPOS-MARTIN, J. M.; CAPEL-SANCHEZ, M. C.; PEREZ-PRESAS, P.; FIERRO, J. L. G. Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 85, n. 7, p. 879-890, 2010. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/jctb.2371>>.
22. LEFFLER, W. L. *Petroleum Refining in Nontechnical Language*. 3 ed., Tulsa-Oklahoma, PennWell Corporation, 2000b. 16p.
23. CAERO, L. C.; HERNANDÉZ, E.; PEDRAZA, F.; MURRIETA, F.; “*Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts Parte 1. Study of the operation conditions with a vanadium oxide based catalyst*”; *Catalysis Today* 107-108.
24. COELHO, G. M. *Prospecção tecnológica: metodologia e experiências nacionais e internacionais: tendências tecnológicas: nota técnica*, 14. Rio de Janeiro: Instituto Nacional de Tecnologia, 2003. Projeto CTPETRO.
25. MEDINA VÁSQUEZ, J.; RINCÓN BERGMAN, G. *La prospectiva tecnológica e industrial: contexto, fundamentos y aplicaciones*. Bogotá: Colciências, 2006. ISBN: 958-8290-02-3.
26. CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS – CGEE. ASSUNÇÃO, F. C. R. (Sup.) *Semicondutores Orgânicos: proposta para uma estratégia brasileira*. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2007. 76p.
27. MAYERHOFF, Z. D. V. L. *Uma análise sobre os estudos de prospecção tecnológica*. Rio de Janeiro: Instituto Nacional da Propriedade Industrial, 2008.
28. LEITE, José Rubens Morato; LIMA, Maíra Luisa Milani de; FERREIRA, Maria Leonor Paes Cavalcanti. *Ação civil pública, termo de ajustamento de*

conduta e formas de reparação do dano ambiental: reflexões para uma sistematização. In: MILARÉ, Édís (coord.). *A ação civil pública após 20 anos: efetividade e desafios*.

29. ALENCAR, Maria Simone de Menezes. Estudo de Futuro Através de Aplicação de Técnicas de Prospecção Tecnológica: O Caso da Nanotecnologia. 2008. 193 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

30. QUINTELLA, C. M. *et al.* Prospecção tecnológica como uma ferramenta aplicada em ciência e tecnologia para se chegar à inovação. *Revista Virtual de Química*, v. 3, n. 5, p. 406-415, 2012.

31. ZANETTE, Helena. Prospecção tecnológica: uma discussão da trajetória dos depósitos de patentes do setor mundial de petróleo e gás no período 2008-2016. 2017, 61 f. Monografia – Curso de Relações Internacionais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

32. Kupfer D, Tigre PB. Modelo SENAI de Prospecção: Documento Metodológico. Capítulo 2: Prospecção Tecnológica. In: Organización Internacional Del Trabajo CINTERFOR. Papeles de La Oficina Técnica no.14, Montevideo: OIT/CINTERFOR, 2004.

33. Teixeira, L. P. Prospecção Tecnológica: importância, métodos e experiências da Embrapa Cerrados. Planaltina, Distrito Federal, 2013.

34. FIRAT, A. K.; MADNICK, S.; WOON, L. W. *Technological Forecasting - A Review*, Cambridge, Massachusetts, 2008.

35. INPI. Instituto Nacional de Propriedade Industrial. Patentes – Mais informações. Disponível em: <http://www.inpi.gov.br/menu-servicos/patente/guia-completo-de-patente>.

36. Orbit Intelligence. Disponível em: <https://www.orbit.com/?nocache=1511297081249#PatentRegularAvancedSearchPage>

37. JOHN VIDAL (Estados Unidos) (Ed.). Diesel fumes more damaging to health than petrol. *Engines*. 2013. Disponível em: <https://www.theguardian.com/uk/2013/jan/27/diesel-engine-fumes-worse-petrol>>. Acesso em: 05 jun. 2018.

38. EUROPEIA, Conselho da União. Alteração ao Protocolo de 1999 relativo à Redução da Acidificação, da Eutrofização e do Ozono Troposférico (Protocolo de Gotemburgo). 2017. Disponível em: <<http://www.consilium.europa.eu/pt/policies/clean-air/gothenburg-protocol/>>. Acesso em: 10 maio 2018.
39. GRILICHEZ, Z. Patent statistics as economic indicators: a survey. *The Journal of Economic Literature*, v. 27, p. 1661-1797, 1990.
40. LODI, C. F. G. Planejamento por cenários e inteligência competitiva: integrando seus processos para tomar decisões estratégicas mais eficazes. In: STAREC, C.; GOMES, E. B. P.; CHAVES, J. B. L. *Gestão estratégica da informação e inteligência competitiva*. São Paulo: Saraiva, 2005. p. 124- 142.
41. BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, Resolução CONAMA nº 18. Dispõe sobre a criação do Programa de Controle de Poluição do Ar por veículos Automotores – PROCONVE, 1986. Publicada no DOU, de 17 de junho de 1986, Seção 1, páginas 8792-8795.
42. DANTAS NETO, Afonso Avelino; GURGEL, Alexandre. Refino de petróleo e petroquímica. Rio Grande do Norte: Alexandre Gurgel, 2014. 244 slides, color.
43. MALDONADO, Hernandez. Yang, R. T. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, 42, 3102.
44. MACHADO, Maria. Determinação de compostos orgânicos sulfurados em carvão e petróleo por cromatografia gasosa monodimensional e bidimensional abrangente. 2011, 196 f. Tese (Doutorado) – Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
45. ZANNIKOS, F.; LOIS, E.; STOURNAS, S. Desulfurization of petroleum fractions by oxidation and solvent extraction. *Fuel Processing Technology*, v.42,p. 35-45, 1995.
46. SANTOS, Lidiane. Métodos para remoção de enxofre de (bio) combustíveis: dessulfurização oxidativa de gasolina sintética e remoção de H₂S de biogás proveniente de suinocultura. 2012, 82f. Tese (Pós- Graduação) – Curso de Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2012.
47. SILVA, Débora. Detecção de espécies bacterianas envolvidas em processos de biodessulfurização em um sistema de *landfarming*, na refinaria

Gabriel Passos (REGAP), Minas Gerais. 2009, 77 f. Dissertação (Pós-Graduação) – Curso de Engenharia Ambiental, Ouro Preto, Minas Gerais, 2009.

48. RAMÍREZ, M.; CABRERA, G.; GÓMEZ, J. M.; CANTERO, D. Biodesulfuración de biogás. In: AROCA, G.; CANTERO, D. (Ed.). Bioprocesos: tecnologías limpias para la protección y sustentabilidad del medio ambiente. Valparaíso: Ediciones Universitarias de Valparaíso, 2011b

49. MALIK, A.; DASTIDAR, M. G.; ROYCHOUDHURY, P. K.; Biodesulfurization of coal: effect of pulse feeding and leachate recycle. *Enzyme and Microbial Technology* v. 28, p. 40 – 56, 2001.

50. BABICH, I. V., MOULIJN, J. A., *Fuel* 82. (2003) 607-631.

51. GROSSMAN, M. J., LEE, M. K., PRINCE, R. C., MINAK-BERNERO, V., GEORGE, G. N., PICKERING, I. J. *Deep desulfurization on extensively hidrodesulfurized middle distillate oil by Rhodococcus sp. Strain ECRD-1*. *American Society for Microbiology*, v. 67, n. 4, p. 1949 – 1952, 2001.

52. ULLER, A., PEREIRA, R., COHEN, B., MENDES, M., T. RODRIGUES, H. Projeto CTPETRO Tendências tecnológicas, 2003.

53. ARANDA, D. 2009. Enxofre no Diesel – Uma agressão a todos, Biodieselbr, Edição nº 10, Rio de Janeiro.

54. FERNANDES, A. L. T.; Testezlaf, R. 2002. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 6, n. 1, p. 45-50.

55. FREYERMUTH, HARLAN B. et al; Production of Sulfoxides and sulfonas, US Patent 3,006,963,1961.

56. BP Co., THE BRITISH PETROLEUM COMPANY, Desulphurisation of Hydrocarbon of Materials, US 94932, 1964.

57. CAERO, L. C.; HERNÁNDEZ, E.; PEDRAZA, F.; MURRIETA, F.; “Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts Part 1. Study of the operation conditions with a vanadium oxide based catalyst”; *Catalysis today* 107-108, 564-569, 2005.

58. PERGHER, S. B. C.; CORMA, A.; FORNÉS, V. *“Preparación y propiedades de una arcilla montmorillonita pilareada com polihidroxidaciones de alumínio”*. Química Nova, 22, 649, 1999.
59. DE SOUZA, W. F.; SUGHRUE, MION, ZINN, MACPEAK & SEAS, PETROLEO BRASILEIRO S.A. – PETROBRAS; *“Process for the catalytic oxidation of sulfur, nitrogean and unsaturated compounds from hydrocarbon streams”*, USP nº 6,544,409, 2003.
60. VISCARDI, Janine. Dessulfurização de óleo diesel utilizando o líquido iônico periodato de 1-BUTIL 3-METIL IMIDAZÓLIO. 2013, 57 f. Trabalho de Conclusão de Curso - Curso de Química Industrial, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.
61. ALENCAR, M. S. M. Estudo do futuro através da aplicação de técnicas de prospecção tecnológica: o caso da nanotecnologia. Rio de Janeiro, 2008. 193 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: <http://tpqb.eq.ufrj.br/download/estudo-de-futuro-o-caso-da-nanotecnologia.pdf>). Acesso em: 19 ago. 2017