

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ADSORÇÃO DE TIOFENO E DERIVADOS UTILIZANDO
MATRIZES SÓLIDAS CONTENDO NIÓBIO

RODRIGO MARINHO CAVALCANTI

MANAUS-AM
Março/2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

RODRIGO MARINHO CAVALCANTI

ADSORÇÃO DE TIOFENO E DERIVADOS UTILIZANDO
MATRIZES SÓLIDAS CONTENDO NIÓBIO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração: Química Analítica.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ivoneide de Carvalho Lopes Barros

MANAUS-AM
Março/2013

Ficha Catalográfica
(Catalogação realizada pela Biblioteca Central da UFAM)

C376a Cavalcanti, Rodrigo Marinho

Adsorção de tiofeno e derivados utilizando matrizes sólida contendo nióbio / Rodrigo Marinho Cavalcanti. - Manaus: UFAM, 2013.

111 f.; il. color.

Dissertação (Mestrado em Química) — Universidade Federal do Amazonas, 2013.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Ivoneide de Carvalho Lopes Barros

1. Adsorção química 2. Redução de enxofre 3. Poluição atmosférica 4. Nióbio I. Barros, Ivoneide de Carvalho Lopes (Orient.) II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

CDU(2007): 66.081.3(043.3)

RODRIGO MARINHO CAVALCANTI

ADSORÇÃO DE TIOFENO E DERIVADOS UTILIZANDO
MATRIZES SÓLIDAS CONTENDO NIÓBIO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração: Química Analítica.

Aprovado em 21 de março de 2013

BANCA EXAMINADORA



Prof.^a. Dr.^a. Ivoneide de Carvalho Lopes Barros, Presidente
Universidade Federal do Amazonas



Prof. Dr. Geraldo Narciso da Rocha Filho, Membro
Universidade Federal do Pará



Prof. Dr. Paulo Rogério da Costa Couceiro, Membro
Universidade Federal do Amazonas

A minha orientadora pelo acompanhamento constante e inspirador;

A professora Sílvia Cláudia Loureiro Dias e ao professor José Alves Dias pela relevante contribuição na pesquisa desenvolvida;

Aos meus pais e minha irmã pelo apoio, mesmo a distância;

Aos meus grandes amigos Victor Freitas e Priscila Moraes pelo suporte, companheirismo e paciência comigo. E minha amiga e colega de trabalho Thaisa Matos, pela grande ajuda e cooperação;

Aos colegas e amigos da Universidade Federal do Amazonas (UFAM), da Universidade de Brasília (UnB) e Pontifícia Universidade Católica de Rio de Janeiro (PUC-Rio) que auxiliaram na discussão da temática e contribuíram no delinear do caminho;

A Universidade Federal do Amazonas, pela oportunidade e concessão da bolsa de mestrado;

Ao Departamento de Geociências e professoras Adriana Maria Coimbra Horbe e Carolina Michelin de Almeida pela disponibilização dos equipamentos de DRX e MEV;

Ao Laboratório de Pesquisa e Ensaio em Combustíveis (LAPEC), ao Laboratório de Catálise Química e Materiais (CATAMA), ao Laboratório de Catálise – UnB (LabCat) e ao Laboratório de Catálise da PUC-Rio pela infraestrutura oferecida;

Ao CNPq e FAPEAM pelo apoio financeiro.

AGRADEÇO

Na vida, não existe nada a temer, mas a
entender.

Marie Curie

RESUMO

O presente trabalho apresentou os materiais à base de cinza de casca de arroz (CCA) e ZSM-5 como matrizes do pentóxido de nióbio, na adsorção de enxofre em combustíveis líquidos. Dessa forma, foram preparados combustíveis modelos contendo iso-octano contaminado com tiofeno, benzotiofeno e dibenzotiofeno. Os adsorventes contendo 5 a 15 % m/m de Nb₂O₅ foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios-X, infra-vermelho, microscopia eletrônica de varredura, fisissorção de nitrogênio e análise térmica, sendo priorizado o estudo da adsorção de tiofeno com aqueles contendo 5 % de pentóxido de nióbio, visto apresentarem uma maior capacidade de remoção de S sob a forma de tiofeno. Os melhores resultados foram alcançados a 80 °C, após 50 minutos, chegando a remover cerca de 49 % e 79 %, para os adsorventes a base de CCA e ZSM-5, respectivamente. Sob essas condições, o melhor ajuste cinético foi adquirido aplicando a equação de pseudo-segunda ordem, evidenciando assim o domínio do fenômeno de quimissorção. Todavia, sob efeito de menor temperatura, foi o modelo de difusão que apresentou uma melhor aproximação dos resultados experimentais. Além disso, o aumento da temperatura favoreceu aos processos espontâneos de adsorção de tiofeno. Para moléculas de maior tamanho (benzotiofeno e dibenzotiofeno) foram observadas reduções significativas na remoção de S ($\cong$ 84 %), indicando que os materiais adsorventes possuem grande seletividade de forma. Sendo também confirmado nos experimentos de adsorção de enxofre em soluções binárias de tiofeno, benzotiofeno e dibenzotiofeno.

Palavras chave: adsorção, enxofre, ZSM-5, nióbio, CCA, cinética.

ABSTRACT

In this work, were studied based materials rice hull ash (RHA) and ZSM-5 containing niobium pentoxide (Nb_2O_5), in the sulfur adsorption of liquid fuels. For this purpose, model fuels was prepared containing iso-octane contaminated with thiophene, benzothiophenes and dibenzothiophene. The adsorbents obtained were characterized by the X-ray diffraction, infrared, scanning electron microscopy, nitrogen physisorption and thermal analysis techniques, was also prioritized the study of adsorption of S with those containing 5% niobium pentoxide, because of the greater thiophene removal capacity presented. The best results were achieved adsorption at 80 °C, after 50 minutes, achieving removals of 49 % and 79 % for the CCA and ZSM-5 based adsorbents, respectively. Under these conditions, the best fit was achieved using the kinetic equation of pseudo-second order, demonstrating mastery of the phenomenon of chemisorption. While under lower temperatures, the diffusion model showed better approximation of the experimental results. Moreover, the increased temperature favors the adsorption of spontaneous processes thiophene. For larger molecules (such benzothiophene and dibenzothiophene) was observed a reduction of the level of removal of S (around 84 %), indicating that the adsorbent materials have high selectivity so. This was confirmed in adsorption experiments binary solutions of thiophene, and dibenzothiophene benzothiophenes.

Keywords: adsorption, sulfur, ZSM-5, niobium, RHA, kinetics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Conformações de adsorção do 4,6-DMDBT em catalisadores de HDS; em destaque o impedimento estérico provocado pelos grupos metila.	14
Figura 2. Coordenações específicas do enxofre do tiofeno com metais de transição.	19
Figura 3. Estrutura dos canais na ZSM-5.	21
Figura 4. Esquema que representa a natureza amorfa da sílica hidratada (também conhecida como sílica biogênica).	22
Figura 5. Esquema do sistema utilizado nos processos de impregnação aquosa: (1) balão contendo a mistura suporte/precursor/água; (2) banho de óleo; (3) aparelho de agitação magnética com aquecimento.	33
Figura 6. Esquema do sistema de refluxo utilizado nos processo de adsorção: (1) condensador; (2) balão contendo a mistura combustível/adsorvente; (3) banho de óleo; (4) aparelho de agitação magnética com aquecimento.	36
Figura 7. Difrátogramas de Raios X (A); e espectros de FT-IR (B) da zeólita ZSM-5 e do adsorvente Nb(5)ZSM-5 calcinados à 550 °C/2 h e não calcinados.	39
Figura 8. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio pelo adsorvente Nb(5)ZSM-5 calcinado (a); não calcinado (b) e após a adsorção de enxofre, na forma de tiofeno (c). ..	40
Figura 9. Distribuição de tamanho de poros do sistema adsorvente Nb(5)ZSM-5 na região de raio de poro hidráulico entre 0,15–0,4 nm (A); e na região ampliada de 0,3–0,6 nm (B).	42
Figura 10. Fotografias por MEV, a 25 kV, do sistema adsorvente Nb(5)ZSM-5 antes – a) e b); e após calcinação a 550 °C/2 h – c) e d).	43
Figura 11. Adsorção de S pelo adsorvente Nb(5)ZSM-5 em <i>iso</i> -octano/tiofeno em função do tempo, a diferentes temperaturas.	45
Figura 12. Gráfico da linearização da adsorção de tiofeno pelo Nb(5)ZSM-5 utilizando o MPPO (A), o MPSO (B) e Elovich (C), a diferentes temperaturas.	46
Figura 13. Gráfico da linearização da adsorção de tiofeno pelo Nb(5)ZSM-5 utilizando o MDIP (A) e Bangham (B), a diferentes temperaturas.	48
Figura 14. Comparação entre os modelos cinéticos ajustados e os dados experimentais de adsorção de tiofeno, a diferentes temperaturas, para o sistema adsorvente Nb(5)ZSM-5.	52
Figura 15. Gráfico de van't Hoff da adsorção de S pelo sistema adsorvente Nb(5)ZSM-5.	53
Figura 16. Difrátogramas de Raios-X dos adsorvente Nb(x)CCAI (x = 2, 5, 10 e 15 % m/m de Nb ₂ O ₅) e o precursor de nióbio (COANb) não calcinados (A); e calcinados a 300 °C/6 h (B). # = cristobalita dispersa desordenadamente.	54

Figura 17. Espectro de FT-IR das amostras não calcinadas (A); e calcinadas (B) com: 0% de Nb_2O_5 (CCA) – (a); 2% (Nb(2)CCAI) – (b); 5% (Nb(5)CCAI) – (c); 10% (Nb(10)CCAI) – (d); 15% (Nb(15)CCAI) – (e); e o precursor de Nb (COANb) – (f). 56

Figura 18. Isotermas de fisissorção de N_2 (A) e distribuição de poros por modelagem DFT (B) das amostras de CCA e dos adsorventes Nb(x)CCAI calcinados a 300 °C/6 h. 57

Figura 19. Imagens por MEV, a 25 kV, da CCA (a) e dos adsorventes Nb(2)CCAI (b), Nb(5)CCAI (c) e Nb(15)CCAI (d) calcinados a 300 °C/6 h. 59

Figura 20. Curva DTG (A) e DTA (B) das amostras de CCA, COANb e os adsorventes Nb(x)CCAI (x = 2, 5, 10 e 15 % m/m de Nb_2O_5). 60

Figura 21. Adsorção de S pelos adsorventes Nb(x)CCAI – (A); e Nb(x)CCAA – (B), em função do teor (%) de Nb_2O_5 presente..... 61

Figura 22. Adsorção de S pelo adsorvente Nb(5)CCAI em função da dosagem de adsorvente no combustível modelo. 63

Figura 23. Adsorção de S pelo adsorvente Nb(5)CCAI em *iso*-octano/tiofeno em função do tempo, a diferentes temperaturas. 65

Figura 24. Gráfico da linearização da adsorção de tiofeno pelo Nb(5)CCAI utilizando o MPPO (A), o MPSO (B) e Elovich (C), a diferentes temperaturas..... 66

Figura 25. Gráfico da linearização da adsorção de tiofeno pelo Nb(5)CCAI utilizando o MDIP (A) e Bangham (B), a diferentes temperaturas. 68

Figura 26. Comparação entre os modelos cinéticos ajustados e os dados experimentais de adsorção de tiofeno, a diferentes temperaturas, para o sistema adsorvente Nb(5)CCAI. 69

Figura 27. Gráfico de van't Hoff da adsorção de S pelo sistema adsorvente Nb(5)CCAI. 72

Figura 28. Quantidade adsorvida de S pelos adsorventes Nb(5)CCAI e Nb(5)ZSM-5 frente os compostos sulfurados tiofeno (T), benzotiofeno (BT) e dibenzotiofeno (DBT). Condições reacionais: tempo = 240 minutos; temperatura = 80 °C; dosagem = 10 g L^{-1} ; concentração inicial de S $\cong$ 650 mg L^{-1} 73

Figura 29. Adsorção de S das soluções binárias pelos adsorventes Nb(5)CCAI e Nb(5)ZSM-5. Condições reacionais: tempo = 240 min; temperatura = 80 °C; dosagem = 10 g L^{-1} ; concentração inicial de S $\cong$ 750 mg L^{-1} 74

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Classificação dos processos de dessulfurização baseados na decomposição ou não das moléculas organossulfuradas.....	12
Quadro 2. Funções de erro que são utilizados para ajuste de modelos matemáticos.	29
Quadro 3. Relação das soluções estoque preparadas.	35
Quadro 4. Parâmetros aplicados nos testes de adsorção para o estudo do efeito de três grupos de fatores que podem afetar o processo de adsorção de S, sob a forma de tiofeno.	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros de superfície do sistema adsorvente Nb(5)ZSM-5.	41
Tabela 2. Análise química por FRX da concentração de enxofre na solução.	44
Tabela 3. Parâmetros cinéticos de adsorção de tiofeno no adsorvente Nb(5)ZSM-5 sob diferentes temperaturas.	47
Tabela 4. Parâmetros cinéticos do MDIP para a adsorção de tiofeno pelo adsorvente Nb(5)ZSM-5, sob diferentes temperaturas.	49
Tabela 5. Parâmetros cinéticos do modelo de Bangham para a adsorção de tiofeno pelo adsorvente Nb(5)ZSM-5, sob diferentes temperaturas.	49
Tabela 6. Resultados das sete diferentes análises de erro dos modelos cinéticos para adsorção de enxofre, sob diferentes temperaturas, para o sistema adsorvente Nb(5)ZSM-5.	51
Tabela 7. Constantes termodinâmicas calculadas da adsorção de S pelo sistema adsorvente Nb(5)ZSM-5, sob diferentes temperaturas.	53
Tabela 8. Parâmetros de superfície dos sistemas adsorventes Nb(x)CCAI.	58
Tabela 9. Análise química por FRX da concentração de enxofre na solução.	64
Tabela 10. Parâmetros cinéticos de adsorção de tiofeno no adsorvente Nb(5)CCAI sob diferentes temperaturas.	67
Tabela 11. Parâmetros cinéticos do MDIP para a adsorção de tiofeno pelo adsorvente Nb(5)CCAI, sob diferentes temperaturas.	68
Tabela 12. Parâmetros cinéticos do modelo de Bangham para a adsorção de tiofeno pelo adsorvente Nb(5)CCAI, sob diferentes temperaturas.	69
Tabela 13. Resultados das sete diferentes análises de erro dos modelos cinéticos para adsorção de enxofre, sob diferentes temperaturas, para o sistema adsorvente Nb(5)CCAI.	70
Tabela 14. Constantes termodinâmicas calculadas da adsorção de S pelo sistema adsorvente Nb(5)CCAI, sob diferentes temperaturas.	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

4,6-DMDBT	4,6-dimetil-dibenzotiofeno
ANP	Agência Nacional de Gás e Petróleo e Biocombustíveis
AQIRP	<i>Auto/Oil Air Quality Improvement Research Program</i>
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BT	Benzotiofeno
CA	Casca de Arroz
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CCA	Cinza de casca de arroz
COANb	Complexo Oxalato Amoniacal de Nióbio
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBT	Dibenzotiofeno
Diesel S-10	Diesel com 10 ppm de enxofre
Diesel S-50	Diesel com 50 ppm de enxofre
Diesel S-500	Diesel com 500 ppm de enxofre
DRIFTS	Espectroscopia de Infravermelho com Reflectância Difusa com Transformada de Fourier
DRX	Espectroscopia de Difração de Raios X
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Análise termogravimétrica diferencial
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
FRX	Espectrometria de Fluorescência de Raios X
FT-IR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
FT-Raman	Espectroscopia Raman com Transformada de Fourier
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
HDS	Hidrodessulfurização
HDT	Hidrotratamento
HPA's	Heteropoliácidos
HYBRID	Função mista (híbrida) de erro fracionário
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
MDIP	Modelo de Difusão Intra-Partícula
MER	Média dos Erros Relativos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura

MP-method	<i>Micropore analysis method</i>
MPPO	Modelo de Pseudo-Primeira Ordem
MPSD	Desvio padrão percentual de Marquardt
MPSO	Modelo de Pseudo-Segunda Ordem
Nb(5)ZSM-5	Zeólita ZSM-5 com 5 % de Nb ₂ O ₅ preparado por impregnação aquosa
Nb(x)CCAA	Cinza de Casca de Arroz com x % de Nb ₂ O ₅ preparado por impregnação aquosa
Nb(x)CCAI	Cinza de Casca de Arroz com x % de Nb ₂ O ₅ preparado por impregnação incipiente
PROCONVE	Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores
SEA	Soma dos Erros Absolutos
SQE	Soma do Quadrado dos Erros
T	Tiofeno
TG	Análise termogravimétrica
ZSM-5	<i>Zeolite Socony Mobil – 5</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

C	Parâmetro da equação de difusão intra-partícula
C_0	Concentração inicial do adsorativo em solução
C_{Ae}	Concentração no equilíbrio do adsorvato
C_e	Concentração no equilíbrio do adsorativo
C_t	Concentração do adsorativo com relação ao tempo
K_1	Constante cinética de pseudo-primeira ordem
K_2	Constante cinética de pseudo-segunda ordem
K_b	Constante difusional da equação de Bangham
K_d	Coefficiente de difusão intra-partícula
K_t	Constante termodinâmica
M	Massa de adsorvente
NO_x	Óxidos de nitrogênio
p/p^0	Pressão relativa
pH	Pontencial hidrogeniônico
PPM	Partes por milhão
q_e	Quantidade adsorvida no equilíbrio
$q_{e,cal}$	Quantidade adsorvida calculada no equilíbrio
q_t	Quantidade adsorvida com relação ao tempo
$q_{t,cal}$	Quantidade adsorvida calculada com relação ao tempo
$q_{t,exp}$	Quantidade adsorvida experimental com relação ao tempo
R	Constante universal dos gases perfeitos
r^2	Coefficiente de correlação linear
S_{BET}	Área superficial aparente por BET
SO_x	Óxidos de enxofre
T	Tempo de contato na adsorção
T	Temperatura reacional na adsorção
t_e	Tempo inicial do equilíbrio de adsorção
V	Volume de combustível modelo
α_b	Parâmetro da equação de Bangham
α_e	Taxa de quimissorção no instante inicial da equação de Elovich
B	Beta
β_e	Extensão da cobertura superficial da equação de Elovich

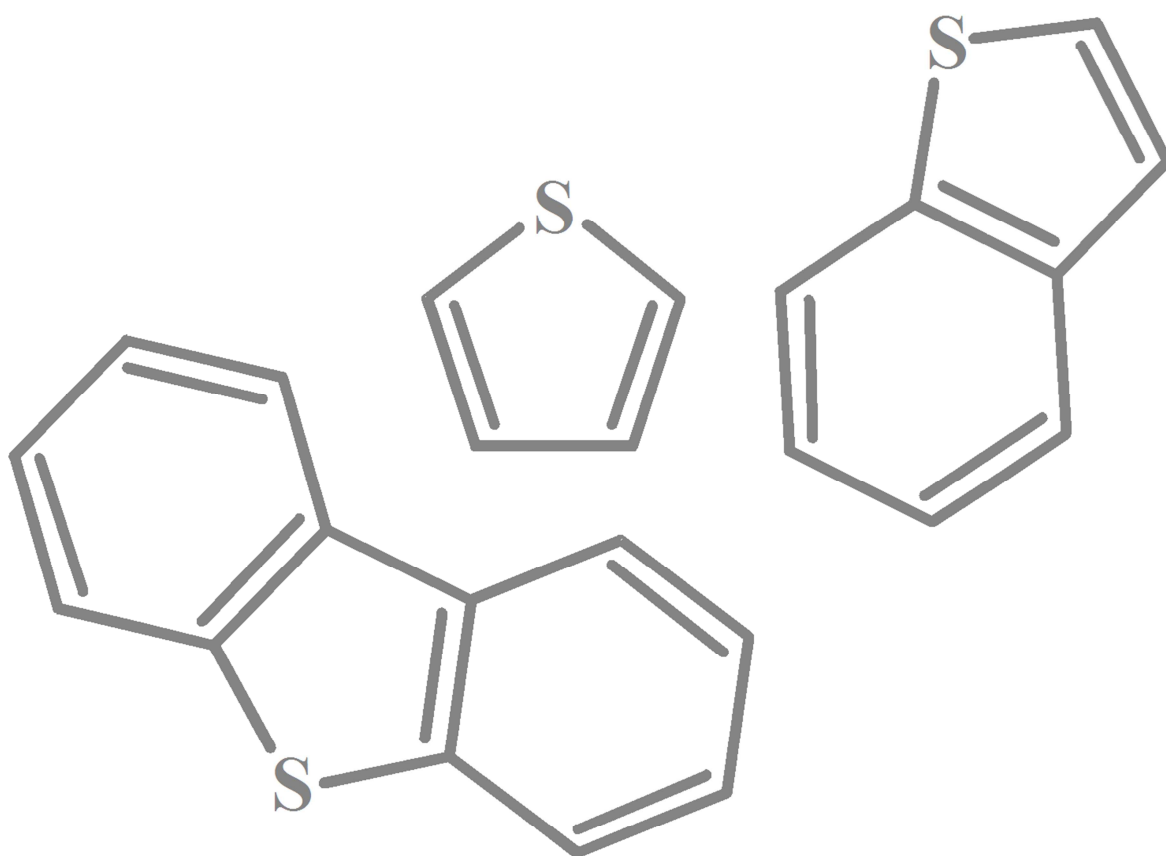
ΔG°	Energia livre de Gibbs padrão
ΔH°	Calor de adsorção (entalpia) padrão
Δq (%)	Desvio padrão normalizado
ΔS°	Variação de entropia padrão
Θ	Teta
Π	Pi
Σ	Sigma
χ^2	Chi quadrado

SUMÁRIO

RESUMO.....	VII
ABSTRACT	VIII
LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE QUADROS.....	XI
LISTA DE TABELAS	XII
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	XIII
LISTA DE SÍMBOLOS	XV
SUMÁRIO	XVII
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
1.1 GERAL	4
1.2 ESPECÍFICOS	4
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 O PETRÓLEO E SEUS DERIVADOS	6
2.1.1 A gasolina.....	7
2.1.2 O diesel.....	7
2.1.3 O contaminante enxofre	8
2.2 A POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA E SEUS EFEITOS	9
2.2.1 A chuva ácida	10
2.3 A REDUÇÃO DE ENXOFRE NOS COMBUSTÍVEIS	10
2.3.1 Hidrodessulfurização (HDS).....	12
2.3.2 Dessulfurização por adsorção.....	14
2.4 MATERIAIS ADSORVENTES	15
2.4.1 Zeólita ZSM-5.....	19
2.4.2 Sílica e Cinza de Casca de Arroz	21
2.4.3 Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5)	24
2.5 ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO	26

2.5.1 Processos controlados por adsorção química (quimissorção).....	26
2.5.1.1 Modelo de pseudo-primeira ordem (MPPO)	26
2.5.1.2 Modelo de pseudo-segunda ordem (MPSO)	26
2.5.1.3 Equação de Elovich.....	27
2.5.2 Processos controlados por difusão	27
2.5.2.1 Modelo de difusão intra-partícula (MDIP).....	27
2.5.2.2 Equação de Bangham	28
2.6 ANÁLISE DE ERRO	28
2.7 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DE ADSORÇÃO	29
CAPÍTULO 3 – EXPERIMENTAL	31
3.1 MATERIAIS UTILIZADOS	32
3.2 PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	32
3.2.1 Método de impregnação incipiente	32
3.2.2 Método de impregnação aquosa	32
3.3 TRATAMENTO TÉRMICO	33
3.3.1 Sistemas adsorventes Nb(5)ZSM-5.....	33
3.3.2 Sistemas adsorventes Nb(x)CCA.....	33
3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	34
3.4.1 Análise de difração de raios X (DRX).....	34
3.4.2 Análise de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	34
3.4.3 Análise termogravimétrica	34
3.4.4 Análise textural por adsorção de nitrogênio.....	34
3.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	35
3.5 PREPARAÇÃO DOS COMBUSTÍVEIS MODELO	35
3.6 PROCEDIMENTO DE ADSORÇÃO DE ENXOFRE.....	36
3.7 ANÁLISE DO TEOR DE ENXOFRE POR FRX	37
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1 SISTEMA ADSORVENTE Nb(5)ZSM-5	39
4.1.1 Caracterização do material adsorvente	39
4.1.2 Efeito do tempo e temperatura na adsorção	44

4.1.3 Estudo cinético de adsorção	45
4.1.3.1 Processos controlados por adsorção química (quimissorção)	45
4.1.3.2 Processos controlados por difusão	47
4.1.4 Análise de erro	50
4.1.5 Estudo termodinâmico de adsorção.....	52
4.2 SISTEMAS ADSORVENTES Nb(x)CCA.....	54
4.2.1 Caracterização dos materiais adsorvente	54
4.2.2 Efeito do teor de Nb ₂ O ₅ e do modo de impregnação na adsorção.....	60
4.2.3 Efeito da dosagem de adsorvente na adsorção	62
4.2.4 Efeito do tempo e temperatura na adsorção	64
4.2.5 Estudo cinético de adsorção	65
4.2.5.1 Processos controlados por adsorção química (quimissorção)	65
4.2.5.2 Processos controlados por difusão	67
4.2.6 Análise de erro	69
4.2.7 Estudo termodinâmico de adsorção.....	71
4.3 EFEITO DA COMPOSIÇÃO DO COMBUSTÍVEL MODELO	72
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	75
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79



CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

INTRODUÇÃO

O enxofre está presente em diversas formas no planeta, sendo que a sua presença no estado gasoso (como SO_x) está se tornando cada vez mais perigosa ao meio ambiente e à saúde da população (BOUBEL *et al.*, 1994). Sendo um constituinte dos combustíveis fósseis, quando estes são queimados, há liberação do enxofre (S) na forma de óxidos responsáveis por diversos problemas ambientais, tais como a chuva ácida (ALECRIM, 2005).

Nesse sentido, os processos de dessulfurização são procedimentos largamente utilizados pelo setor petroquímico para retirada de enxofre dos combustíveis. O método mais empregado nas refinarias para a retirada dos compostos organossulfurados é a hidrodessulfurização (HDS). Contudo, com a crescente pressão dos governos, ambientalistas, e órgãos de proteção ambiental para combustíveis com teores de enxofre cada vez menores, o uso da HDS está se tornando cada vez mais dispendioso e caro (SANTOS *et al.*, 2005).

A dessulfurização por adsorção surge como uma alternativa ao método convencional, fazendo uso de materiais adsorventes modificados e seletivos para compostos sulfurados. Além de poder ser realizado em condições brandas de operação, não comprometendo a qualidade dos combustíveis e o custo final de operação (HERNÁNDEZ-MALDONADO; YANG, 2003b). Ademais, o uso de adsorventes não convencionais, originários de resíduos, tais como a cinza de casca de arroz (CCA), pode reduzir ainda mais o custo de operação.

É de suma importância para o desenvolvimento desses novos materiais, investigar suas propriedades adsorventes, tais como a composição química do sólido e o efeito do suporte, bem como a dosagem na solução, além das condições reacionais (MANE *et al.*, 2007). Outro fator é a influência da variação da composição do combustível modelo¹. Em alguns estudos foi demonstrado que a alteração do solvente, ou do tipo de molécula organossulfuradas, pode

¹ Combustível modelo pode ser definido como uma solução composta pelas substâncias majoritárias presentes nos combustíveis fósseis, como a gasolina e o diesel, para representação dos mesmos de forma simplificada.

também modificar o comportamento do adsorvente nos testes de dessulfurização, apresentando curvas de adsorção distintas (HERNÁNDEZ-MALDONADO; YANG, 2003a; JIANG; NG, 2010; MA; YANG, 2007). Desse modo, a investigação do mecanismo da adsorção é de grande importância para a formulação ou aplicação de modelos matemáticos a fim de prever o comportamento do adsorvente sob quaisquer condições reacionais, simulando a situação real dos combustíveis líquidos.

Dessa forma, o presente trabalho visa o estudo de adsorventes preparados com diferentes matrizes (ZSM-5 e CCA) suportadas com pentóxido de nióbio para serem aplicados na dessulfurização por adsorção de compostos organossulfurados de combustíveis líquidos.

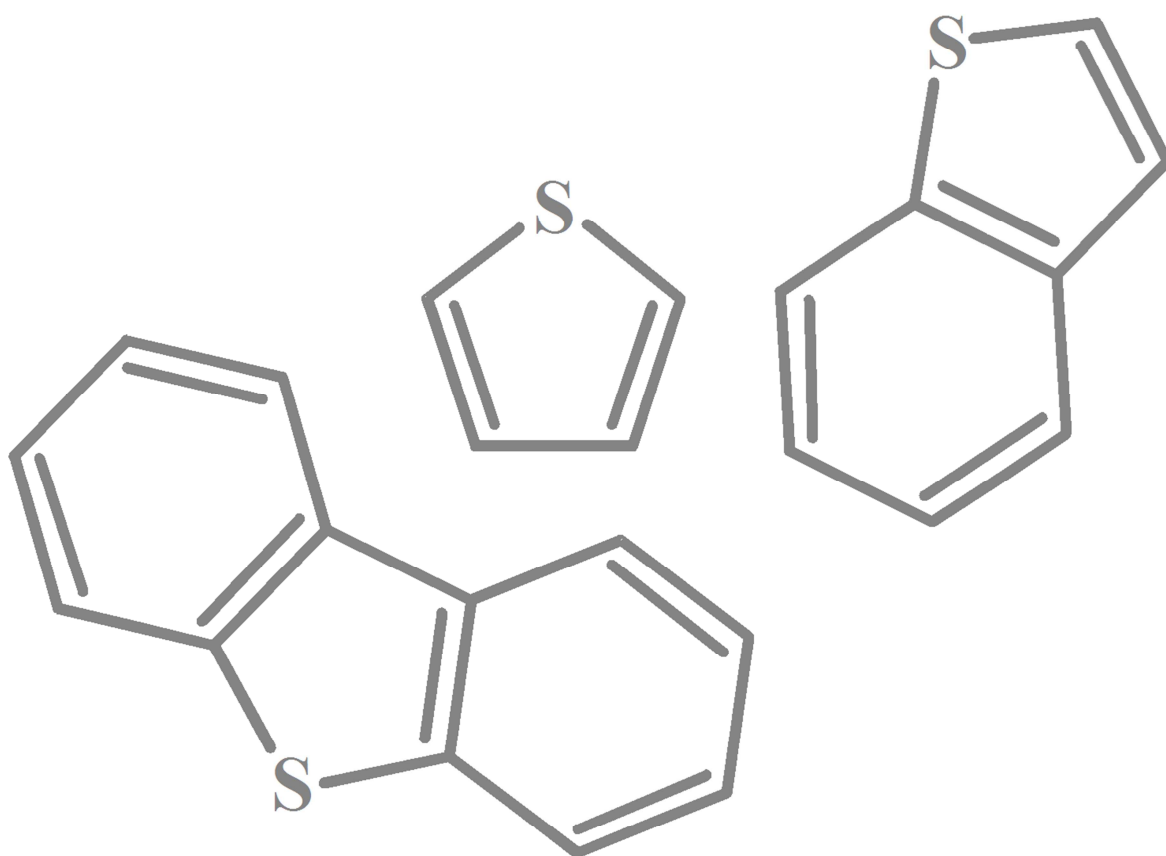
OBJETIVOS

1.1 GERAL

Estudar sistemas adsorventes contendo pentóxido de nióbio e preparados por diferentes métodos na adsorção de compostos organossulfurados em combustíveis modelo.

1.2 ESPECÍFICOS

- Preparar materiais adsorventes, a base de CCA ou ZSM-5, modificados com pentóxido de nióbio;
- Caracterizar os materiais adsorventes por difração de raios X (DRX), fisissorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura (MEV), infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise térmica;
- Realizar estudos sobre as características de adsorção de tiofeno através de modelos matemáticos, tais como modelos cinéticos e termodinâmicos;
- Realizar estudos preliminares sobre o efeito da composição do combustível modelo na adsorção de enxofre utilizando como moléculas organossulfuradas o tiofeno, benzotiofeno e dibenzotiofeno;
- Comparar os diferentes materiais adsorventes e suas capacidades adsorptivas.



CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O PETRÓLEO E SEUS DERIVADOS

O petróleo é uma substância natural que ocorre na Terra como semi-sólidos, líquidos, gases ou uma mistura desses (CHAPMAN, 1983). Sua composição química consiste de uma mistura complexa de hidrocarbonetos (carbono e hidrogênio) e outros compostos como derivados sulfurados (tióis, sulfetos, tiofeno etc.), derivados nitrogenados (piridina, pirrol, quinolina, porfirinas etc.), oxigenados (ácidos carboxílicos e naftênicos, fenol, cresol etc.) e organo-metálicos. Sendo que suas propriedades físico-químicas irão depender exclusivamente das proporções desses constituintes e das condições onde se encontram (CHAPMAN, 1983; MOURA, 2008; SPEIGHT, 1999).

No Brasil, o petróleo pesado é encontrado em campos marítimos e terrestres. Seu processamento requer uma capacidade maior das unidades de refino para que seja convertido em combustíveis nobres. Além disso, sua alta densidade e viscosidade exigem maior esforço para o escoamento dos poços até as refinarias (PETROBRAS, 2011).

Já, o petróleo leve no Brasil começou a ser processado em Urucu/AM. É de alta qualidade, sendo o mais leve entre os processados nas refinarias no país. Em 2007, foi descoberta uma nova fronteira exploratória na camada pré-sal, composta por grande quantidade de óleo leve. Estima-se que as reservas nessa região chegam a ter entre 5 a 8 bilhões de barris (PETROBRAS, 2011).

O petróleo mais leve produz um maior volume de gasolina, óleo diesel, GLP e naftas. Qualidades mais pesadas são próprias para a produção de óleo combustível e asfaltos. Mais fácil de ser processado que o petróleo pesado, o petróleo leve torna-se vantajoso na relação custo/benefício (PETROBRAS, 2011).

2.1.1 A gasolina

É o comburente mais utilizado atualmente nos motores de ciclo Otto, sendo uma mistura de hidrocarbonetos (aromáticos, olefínicos e saturados), na faixa de tamanho entre 4 a 12 átomos de carbono, e em menor quantidade contaminantes como o enxofre, nitrogênio, metais e oxigênio (BR-DISTRIBUIDORA, 2011).

Atualmente, a gasolina possui diversos componentes de diversas origens como a nafta alquilada, reformada, craqueada e polimérica, com faixa de ebulição de zero até 220 °C (BR-DISTRIBUIDORA, 2011; TAKESHITA, 2006).

A gasolina distribuída por todo o país provém, em sua quase totalidade, das refinarias da Petrobras. O restante é fornecido por duas outras refinarias privadas: a de Manguinho, no Rio de Janeiro, e a da Ipiranga, no Rio Grande do Sul (TAKESHITA, 2006; UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS. Departamento de Engenharia Mecânica, 2011).

De acordo com a Agência Nacional de Gás e Petróleo e Biocombustíveis (ANP) (2011), os tipos de gasolina no Brasil são o tipo A, tipo A Premium, tipo C, tipo C Premium, aditivada e gasolina de aviação.

2.1.2 O diesel

Diesel é um óleo originado do petróleo constituído por hidrocarbonetos parafínicos e cicloparafínicos de cadeia longa e quantidades, relativamente pequenas, de enxofre, nitrogênio, oxigênio, entre outros compostos policíclicos e poliaromáticos. É produzido pela destilação atmosférica, além da destilação a vácuo (sendo sua faixa de destilação entre 180 e 340 °C), pelas misturas de gasóleo craqueado, nafta, gasóleo leve e pesado, entre outros (CHALLENGE; BARANESCU, 1999).

O diesel é um líquido inflamável, tóxico, volátil, límpido e de cheiro forte e característico. De acordo com a resolução da ANP nº 42, de 16/12/2009, pode-se classificar o

diesel em Diesel A, B, D e Marítimo, tendo como principal diferença o conteúdo de contaminantes.

2.1.3 O contaminante enxofre

O petróleo contém uma quantidade apreciável de constituintes que possuem elementos como enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais. Estes constituintes, considerados como impurezas, podem aparecer em toda a faixa de ebulição do petróleo, contudo tendem a se concentrar nas frações mais pesadas (THOMAS, 2001).

O enxofre é o terceiro elemento mais abundante no petróleo, podendo ser encontrado em concentrações entre 0,05 até 14 % em massa, sendo sua faixa média de concentração em torno de 1–4 %. O enxofre no petróleo está sob a forma de sulfetos, polissulfetos, benzotiofenos e derivados, moléculas policíclicas com nitrogênio e oxigênio, ácido sulfídrico, dissulfeto de carbono, sulfeto de carbonila e enxofre elementar, sendo este mais raro (MOURA, 2008; SPEIGHT, 1999; THOMAS, 2001).

A presença de compostos de S está, em geral, diretamente relacionada à densidade do petróleo e ao seu ponto de ebulição, sendo que para as frações de maior ponto de ebulição é aonde há as maiores quantidades de enxofre (SPEIGHT, 1999; THOMAS, 2001). Com relação à diferenciação dos compostos organossulfurados, nos produtos de petróleo da faixa do GLP ao querosene, concentram-se as alquil-mercaptanas. Já nas frações mais pesadas, o enxofre é normalmente encontrado na forma de mercaptanas aromáticas, tiofenos, benzotiofenos e derivados (MOURA, 2008; SPEIGHT, 1999).

De acordo com o conteúdo de enxofre, o petróleo pode ser classificado como doce ou azedo (ou *low-sulfur* e *high-sulfur petroleum*, respectivamente). Conteúdos superiores a 1 % de enxofre no petróleo classificam-no como azedo. Estes têm seu valor comercial reduzido, pois seu refino é mais caro devido aos problemas ocasionados pela presença do enxofre. Os petróleos com teores abaixo de 0,5 % de enxofre são classificados como doces, e aqueles que

compreendem a faixa intermediária são os óleos “semi-doces” ou “semi-ácidos” (MOURA, 2008; SPEIGHT, 1999).

A obtenção de energia pela queima dos combustíveis, os quais são derivados do petróleo, além de liberarem CO₂ e água, podem liberar CO, olefinas, hidrocarbonetos leves, NO_x e SO_x, os quais são decorrentes das pequenas quantidades de compostos de enxofre e nitrogênio presentes nesses combustíveis advindos do petróleo (SCHUCK, 1973).

A poluição atmosférica gerada pela emissão de SO_x é um problema sério e preocupante nos grandes centros urbanos, devido aos seus efeitos bastante nocivos à população e ao meio ambiente (ALECRIM, 2005; BRAUN *et al.*, 2004).

2.2 A POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA E SEUS EFEITOS

Dá-se o nome de poluição a qualquer degradação das condições ambientais. Os efeitos dessa poluição, em especial a poluição por SO_x, sobre a saúde humana têm sido bastante estudados e costumam atingir a parcela da população mais suscetível como crianças, idosos e pessoas com problemas no trato respiratório. Podendo, em casos extremos, levar à morte (ALECRIM, 2005). De acordo com Clark e Macquarrie (2002), o total antropogênico de emissões de enxofre é cerca de 70-100 Mt (megatoneladas) anualmente, enquanto que, as fontes naturais de enxofre emitem entre 20-30 Mt de S, evidenciando que a concentração de óxidos de enxofre de origem natural é muito pequena com relação à originada pelas indústrias e cidades construídas pelo homem.

Ademais, pesquisas feitas pelas organizações de proteção ambiental como a *Environmental Protection Agency* (EPA) e a *Auto/Oil Air Quality Improvement Research Program* (AQIRP) revelaram que a combustão de gasolina e diesel é responsável por 30 % das partículas inaláveis nas regiões metropolitanas. As emissões de SO₂ e SO₃ são as grandes responsáveis pelos níveis elevados de corrosão, formação de chuvas ácidas e envenenamento do conversor catalítico utilizado no tratamento dos gases de exaustão dos automóveis

(BARBOSA *et al.*, 2005; BARROS *et al.*, 2007; CLERICUZI *et al.*, 2003; SANTOS *et al.*, 2005; VELU *et al.*, 2003). Em termos quantitativos, o aumento do teor de S de 50 ppm para próximo de 450 ppm provoca um aumento de 10 a 15 % nas emissões de CO e NO_x (WAUQUIER, 2004). Nesse sentido, as refinarias empregam métodos de dessulfurização para minimizar esses efeitos.

2.2.1 A chuva ácida

A chuva ácida é um dos problemas ambientais mais graves que muitas regiões do mundo vêm enfrentando há alguns anos (ALECRIM, 2005). E há mais de 25 anos que na Escandinávia, Canadá e nos Estados Unidos, são coletadas evidências da mudança da vida aquática e no pH do solo, as quais, muitos acreditam que podem estar relacionados com as chuvas ácidas (deposição ácida) (BOUBEL *et al.*, 1994).

E de fato seus efeitos são amplos, desde a acidificação de corpos d'água até danos às florestas e estruturas construídas pelo homem (BOUBEL *et al.*, 1994; FORNARO, 2006; SEINFELD; PANDIS, 2006). O mesmo acontece na vegetação terrestre, que pode ser seriamente danificada pela presença do SO₂. Além disso, a deposição ácida provoca a lixiviação dos nutrientes do solo e modificação deste, empobrecendo e prejudicando-o. No ambiente urbano, a presença de ácidos provoca modificações químicas, corrosões em estruturas e danos a saúde como queimaduras, problemas respiratórios entre outros (BOUBEL *et al.*, 1994; CLARK; MACQUARRIE, 2002; SEINFELD; PANDIS, 2006).

2.3 A REDUÇÃO DE ENXOFRE NOS COMBUSTÍVEIS

Nas ultimas décadas, o ser humano está se tornando cada vez mais consciente do perigo que representa uma atmosfera poluída, tanto aquela gerada de modo natural, por erupções vulcânicas ou incêndios florestais, como a provocada por ele mesmo (BRAUN *et al.*, 2004). E dessa forma, algumas medidas foram tomadas para minimizar os efeitos da poluição causada pelo homem.

No âmbito legislativo, desde 1993, o mundo avança para reduzir drasticamente as concentrações de enxofre nos combustíveis, ocorrendo uma queda de 5000 para 500 ppm permitidas para o diesel (SANTOS *et al.*, 2005). De 2006 até o presente, as novas especificações legais do teor de S (valores menores que 100 ppm) já foram implementadas (HERNÁNDEZ-MALDONADO; YANG, 2003b; STANISLAUS *et al.*, 2010), e metas de valores abaixo de 30 ppm para gasolina e 15 ppm para diesel, segundo a regulamentação da EPA, já existem nos estados unidos, europa e japão (STANISLAUS *et al.*, 2010).

No Brasil, desde 2008 o diesel S-500 já circula em determinadas cidades e desde 2009 o diesel S-50 é almejado para todo o país (STANISLAUS *et al.*, 2010). Além disso, foi aprovada pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), no dia 30 de outubro de 2008, uma resolução que prevê um novo prazo para o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE), especificadamente para veículos pesados novos. Assim sendo, os membros do CONAMA definiram a antecipação da adoção do diesel com 10 ppm de enxofre (diesel S-10) nos ônibus e caminhões em circulação para o ano de 2012 (CORREIO BRAZILIENSE, 2008; MINISTÉRIO PÚBLICO FEDERAL (MPF), 2008).

No âmbito tecnológico, define-se dessulfurização como a retirada de enxofre das frações obtidas na destilação do petróleo. Sendo que os processos de dessulfurização podem ser classificados de acordo com o destino dos compostos organossulfurados no processo, com o papel do hidrogênio e com a natureza do processo (químico e/ou físico) (BABICH; MOULIJN, 2003). Dessa forma, levando em conta somente a decomposição ou não da molécula organossulfuradas, os processos de dessulfurização podem ser divididos em três tipos, apresentados no **Quadro 1**.

Tipos de dessulfurização		
Com decomposição	Sem decomposição	Combinação [†]
HDS convencional	Alquilação	Destilação catalítica
HDS c/ recuperação de octanas	Extração	
Oxidação seletiva	Oxidação para sulfonas	
Adsorção reativa	Precipitação	
Biodessulfurização	Adsorção	

Notas: [†] separação sem decomposição + decomposição do organossulfurados.

Quadro 1. Classificação dos processos de dessulfurização baseados na decomposição ou não das moléculas organossulfuradas.

FONTE: Babich e Moulijn, (2003).

2.3.1 Hidrodessulfurização (HDS)

A HDS é um tipo de hidrotratamento (HDT) que consiste em um processo de hidrogenação catalítica, o qual pode saturar hidrocarbonetos olefínicos e aromáticos, e, principalmente, decompor moléculas com heteroátomos para a conseqüente remoção (no caso o enxofre). Assim como todos os outros HDT's, possui grande importância estratégica no segmento da indústria de petróleo (VALVERDE JÚNIOR. *et al.*, 2008), pois a presença do enxofre e outras impurezas podem causar efeitos adversos nos catalisadores de outras unidades de processamento (ALVEZ *et al.*, 2001; MARIANO, 2001; VALVERDE JÚNIOR. *et al.*, 2008), além das pressões crescentes as restrições de emissões de SO_x, o qual esta diretamente relacionado ao conteúdo de enxofre nos combustíveis.

Na HDS, a corrente de matéria-prima é pressurizada e misturada com o gás quente e pressurizado de hidrogênio. Estas pressões e temperaturas necessitam estar ligeiramente acima das encontradas na entrada do reator. Dessa forma, a mistura é adicionada ao catalisador dentro do reator quando a temperatura estiver na ordem de 290 a 455 °C, e a pressão na ordem de 150 a 3000 psi (SPEIGHT, 1999).

Sendo a HDS um processo catalítico, a escolha do catalisador é extremamente importante para que permita flexibilidade para uma grande variedade de matérias-primas, sem grandes perdas na atividade catalítica. Para isso, os catalisadores de Mo, promovidos com Co

e Ni, suportados em alumina são os mais tradicionais (PAWELEC *et al.*, 2011). Contudo, para maiores conversões é necessária a utilização de outros tipos de catalisadores.

No geral, os catalisadores para a HDS são compostos de um metal de transição (ou o seu sal) e um suporte sólido, sendo que, o metal de transição é a fase ativa do catalisador. Com relação ao suporte, os materiais mais usados são alumina, sílica, sílica-alumina, kieselguhr, magnésia (e outros óxidos metálicos), como também zeólitas e argilas (ALVEZ *et al.*, 1999; PAWELEC *et al.*, 1997; PAWELEC; MARISCAL; *et al.*, 2004). A fase ativa pode ser o molibdênio, em forma de óxido ou como sulfeto, combinado ou não com cobalto e níquel (óxidos ou sais de sulfeto). Além disso, a utilização de tungstênio, rênio, assim como outros sulfetos (sulfeto de ferro, FeS; sulfeto de cromo, Cr₂S₃; e sulfeto de vanádio, V₂S₅) já foi realizada com sucesso (SPEIGHT, 1999). O sulfeto de paládio (PdS) também pode ser utilizado para obtenção de catalisadores muito ativos, contudo, o alto custo do material desmotiva sua utilização (ALVEZ *et al.*, 2001; SPEIGHT, 1999). E até a utilização de HPA's também já foi discutida (PAWELEC; DAMYANOVA; *et al.*, 2004).

No interior do reator, as reações de dessulfurização típicas e parciais de moléculas organossulfuradas ocorrem da seguinte forma (CAERO *et al.*, 2006; JIANG *et al.*, 2005; LABORDE-BOUTET *et al.*, 2006; SPEIGHT, 1999):

1. Hidrogenação dos compostos para produção de hidrocarbonetos saturados (R-H) e sulfeto de hidrogênio (H₂S);
2. Decomposição dos compostos para produção de hidrocarbonetos insaturados (R-CH=CH-R₁) e sulfeto de hidrogênio (H₂S);
3. Decomposição de sulfetos de alquila para produção de tióis (R-SH) e olefinas (R-CH=CH-R₁);
4. Condensação de tióis (R-SH) para produção de sulfeto de alquila (R-S-R₁) e sulfeto de hidrogênio (H₂S);

5. Hidrogenação de dissulfetos ($R-S-S-R_1$) para produzir tióis ($R-SH$ e R_1-SH).

Apesar disso, devido a grande variedade estrutural entre as formas de compostos organossulfurados, o estudo do mecanismo, da cinética e termodinâmica para cada tipo de reação torna-se impraticável (SPEIGHT, 1999). Contudo, é notório que a reatividade dos compostos de enxofre para a HDS diminui de acordo com a complexidade do composto, como, por exemplo, o nível de aromaticidade e ciclização (BABICH; MOULIJN, 2003; CAERO *et al.*, 2006; JIANG; NG, 2010; SHAFI; HUTCHINGS, 2000; SPEIGHT, 1999). Isso se deve ao fato do enxofre estar incorporado ao anel aromático, tornando a clivagem da ligação C-S muito mais difícil. Além disso, a presença de substituintes em anéis próximos do anel onde está o S, no caso de compostos organossulfurados mais complexos como os dibenzotiofenos (DBT) substituídos, criam um impedimento estérico que dificulta o acesso do S ao sítio ativo do catalisador (ALECRIM, 2005; KIM *et al.*, 2006; PAWELEC *et al.*, 2011), como pode ser visualizado na **Figura 1**.

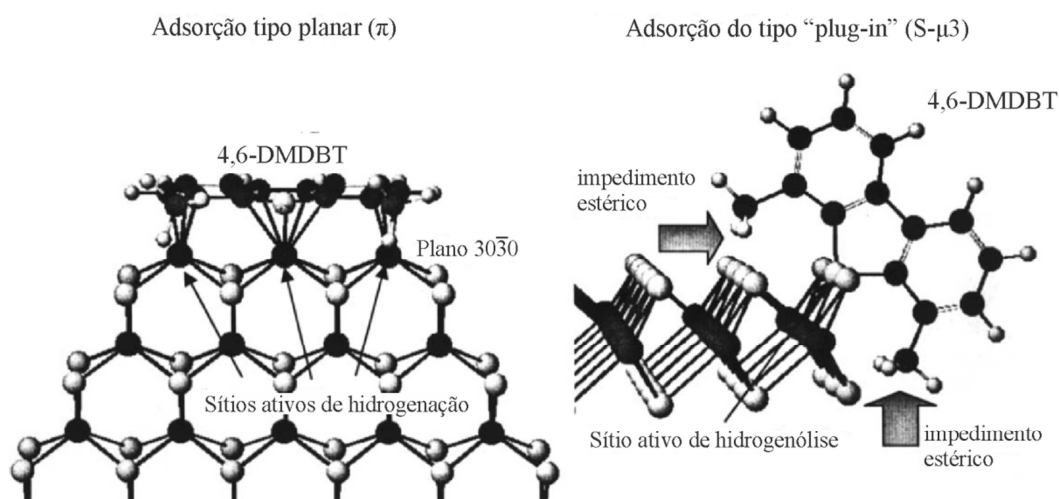


Figura 1. Conformações de adsorção do 4,6-DMDBT em catalisadores de HDS; em destaque o impedimento estérico provocado pelos grupos metila.

FONTE: Song e Ma (2003).

2.3.2 Dessulfurização por adsorção

Segundo a definição da IUPAC, adsorção é o enriquecimento (ex., adsorção positiva ou simplesmente adsorção) ou empobrecimento (ex., adsorção negativa) de um ou mais componentes de uma fase em uma camada interfacial (EVERETT, 1972; GREGG; SING,

1982). No caso da dessulfurização, uma das fases será um sólido, denominado adsorvente, o qual é capaz de adsorver os compostos de enxofre (estes quando na fase líquida e quando estão adsorvidos na fase sólida são denominados de adsortivo e adsorvato, respectivamente) através de dois tipos de interações principais: físicas e químicas (EVERETT, 1972; GREGG; SING, 1982).

As interações físicas regem o processo de adsorção (adsorção física ou fisissorção) quando há forças intermoleculares envolvidas (forças de van der Waals) do mesmo tipo das quais são responsáveis pelas características de gases reais e da condensação de vapores, sendo que tais interações não propiciam mudanças significativas nas espécies envolvidas. Já, as interações químicas atuam em um processo de adsorção (adsorção química ou quimissorção) quando há forças de valência do mesmo tipo das quais são responsáveis pela formação das ligações químicas em compostos (EVERETT, 1972; GREGG; SING, 1982).

Nesse sentido, a dessulfurização por adsorção é um processo que consiste na separação de compostos de S sem a decomposição dos mesmos (BABICH; MOULIJN, 2003). Possui grande vantagem sob a HDS, em vista de operar sob condições muito mais brandas e gerar produtos menos agressivos a natureza por custos mais baixos, tanto em combinação com a HDS ou mesmo em substituição a este (CRESPO *et al.*, 2008; HERNÁNDEZ-MALDONADO; YANG, 2003a, 2003b; JAYARAMAN *et al.*, 2006; LANDAU *et al.*, 2008; LIU *et al.*, 2007; MA *et al.*, 2002).

2.4 MATERIAIS ADSORVENTES

Assim como na HDS, a escolha do material para a adsorção é extremamente importante a fim de se obter a máxima capacidade adsortiva. Nesse sentido, as características do adsorvente apontam que tipo de interação será possível ocorrer entre o adsorvato e o adsorvente, sendo este diretamente relacionado com a capacidade adsortiva do material.

De acordo com Gregg e Sing (1982), é possível classificar o adsorvente em três classes:

- I Sem grupos positivos ou íons (ex.: carbono grafitizado);
- II Com cargas positivas concentradas (ex.: grupos OH ou óxidos hidroxilados);
- III Com cargas negativas concentradas (ex.: =O, =CO).

Já as características do adsorativo/adsorvato podem ser classificadas em quatro grupos:

- A. Do tipo ligação σ (ex.: gases nobres, hidrocarbonetos saturados);
- B. Do tipo ligação π (ex.: hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos) ou pares de elétrons isolados (ex.: éteres, aminas terciárias);
- C. Com cargas positivas concentradas em moléculas periféricas;
- D. Grupos funcionais tanto com densidade de elétrons como cargas positivas concentradas (ex.: moléculas com grupos –OH ou =NH).

As combinações desses tipos de adsorventes e adsorvatos possibilitam a aplicação de processos de adsorção denominados reativos e não reativos, os quais estão relacionados diretamente com as interações físicas e químicas que irão ocorrer.

Na dessulfurização de combustíveis, por adsorção reativa, o átomo de enxofre é quimissorvido de modo a facilitar a quebra da ligação S–C dos anéis tiofênicos com conseqüente liberação do hidrocarboneto livre de S. A interação do S com o adsorvente é realizada por um metal presente no compósito, como no caso dos trabalhos de Velu *et al.* (2005), os quais utilizaram Ni em uma matriz de sílica-alumina. Sendo este último utilizado para somente aumentar a resistência mecânica do adsorvente (BABICH; MOULIJN, 2003). Já nos trabalhos de Fan *et al.* (2010), também foi adicionado o óxido de zinco para aumentar a capacidade de remoção de S, através da transferência do S adsorvido no níquel para o ZnO. Tal fenômeno fez com que Tawara *et al.* (2001) classificassem esse tipo de sistema como catalisadores/adsorventes auto-regenerativos.

Sem que haja qualquer tipo de degradação dos compostos sulfurados, a dessulfurização adsortiva (ou não reativa) consiste, principalmente, nas interações do tipo van der Waals, interações eletrostáticas e nas interações do tipo π (mais seletivas e estáveis que as de van der Waals, porém instáveis o suficiente para serem removidas por aquecimento, por exemplo) que os compostos tiofênicos irão realizar com os metais de transição presentes no adsorvente (YANG, 2003). Este último tipo já vem sendo estudado desde a década de 80, como por exemplo, no trabalho de Sexton (1985) em que foi estudada a interação do tiofeno com o plano (100) do Cu. Por outro lado, esse tipo de interação ainda possui alguns desafios, tais como: as interações não específicas com prótons; concorrência com hidrocarbonetos aromáticos; condensação no poro; ou reações de oligomerização para formação de compostos organossulfurados com pressões de vapor muito mais baixas se comparadas ao do tiofeno (CHICA *et al.*, 2004; MA *et al.*, 2002). Esses fenômenos ocorrem em paralelo com as interações específicas com o tiofeno, sendo que os primeiros prejudicam principalmente na seletividade e os dois últimos revelam-se prejudiciais na regeneração do adsorvente.

De forma geral, as pesquisas na dessulfurização adsortiva visam à descoberta de matrizes e metais de transição que resultem em adsorventes mais seletivos e com grandes capacidades de adsorção. Com relação as matrizes, os trabalhos de Weitkamp *et al.* (1991) relataram que a zeólita ZSM-5 possui grande seletividade a compostos tiofênicos na presença de benzeno, sendo ressaltado que a estrutura da família pentasil, a qual a ZSM-5 faz parte, é o fator chave para a significativa seletividade. Essa característica também foi observada em estudos posteriores (CHICA *et al.*, 2005). Em outros estudos, as pequenas diferenças estruturais entre a zeólita X e Y levaram a mudanças significativas nas características do adsorvente (como acidez ou presença de sítios metálicos), levando a maior seletividade de tiofeno para a zeólita X (LABORDE-BOUTET *et al.*, 2006). Ademais, questões como área superficial, estabilidade térmica, funcionalidade, teor de impurezas e até questões econômicas

são levados em conta e, dessa forma, outros tipos de matrizes como aluminofosfatos (SANTOS *et al.*, 2005), carvões ativados (BOULINGUIEZ; LE CLOIREC, 2009; MARÍN-ROSAS *et al.*, 2010), polímeros (FAVRE-RÉGUILLON *et al.*, 2008), compostos inorgânicos com estruturas da família do fulereno e até sistemas metalorgânicos já foram estudados (GOERING *et al.*, 2008; KOMARNENI *et al.*, 2009; SHI *et al.*, 2011).

Já as pesquisas na aplicação de metais de transição nesses sistemas adsorventes vêm com o intuito de promover melhorias em certas características do adsorvente tais como aumento de área superficial, acidez, sítios ativos de adsorção, entre outros. No decorrer da década passada, Ralph T. Yang e seus colaboradores utilizaram os metais Ag, Cu, Pd para realizar a adsorção de compostos de S através da complexação π (HERNÁNDEZ-MALDONADO; YANG, 2003a, 2003b, 2004; JAYARAMAN *et al.*, 2006; TAKAHASHI *et al.*, 2002; YANG *et al.*, 2001, 2003). Contudo, devido ao problema da adsorção competitiva com compostos com elétrons π disponíveis (olefínicos e aromáticos), Ma (2002) e Velu *et al.* (2003), assim como Yu *et al.* (2002) prepararam adsorventes modificados com metais transição, os quais propiciaram interações diretas do enxofre com o metal denominadas de $\eta^1\text{S}$; $\text{S}-\mu_3$; $\eta^4\text{S}-\mu_2$ e $\eta^4\text{S}-\mu_3$, como mostrados na **Figura 2**

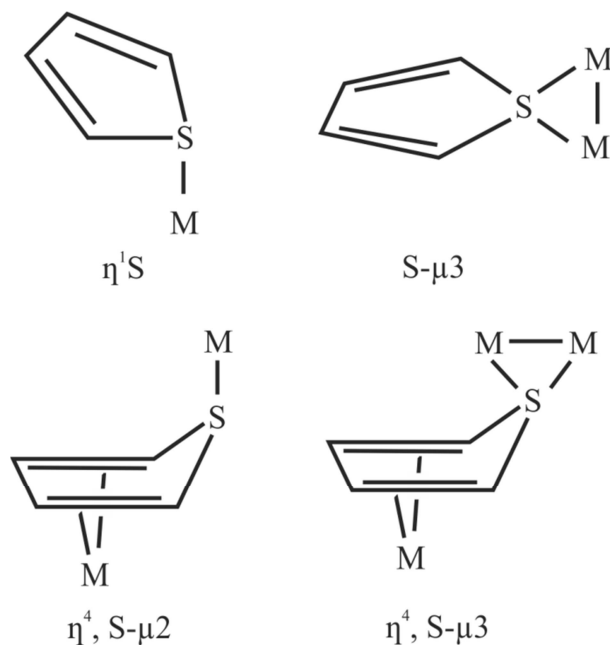


Figura 2. Coordenações específicas do enxofre do tiofeno com metais de transição.

FONTE: Ma *et al.* (2002)

2.4.1 Zeólita ZSM-5

Zeólitas são sólidos constituídos de tetraedros de silício (SiO_2), em um sistema capaz de formar uma intrincada estrutura contendo canais e poros grandes o bastante para conter cátions, além da adsorção e dessorção de compostos variando do hidrogênio até complexas moléculas orgânicas, superiores a 1 nm de tamanho (ČEJKA *et al.*, 2010).

A presença de alumínio substituindo os átomos de silício na estrutura introduz cargas negativas, as quais necessitam de cargas positivas para balanceá-las. Isso é responsável por muitas de suas propriedades, tais como capacidade de troca catiônica e a habilidade de catalisar reações. O número de sítios ativos é proporcional ao número de átomos de alumínio na estrutura. Assim como, a hidrofobicidade e hidrofilicidade, que também depende fortemente do conteúdo de alumínio, o qual afeta a adsorção de moléculas polares e apolares na zeólita. Dessa forma, além da estrutura, a razão entre silício e alumínio é importante para determinar o desempenho dela (ČEJKA *et al.*, 2010).

Tem-se conhecimento das zeólitas desde 1756, e desde a sua descoberta, esses aluminossilicatos, e materiais com estruturas e composição análogas, se tornaram cada vez

mais importantes em diversos setores da indústria, pesquisa e desenvolvimento (LEE, 1995). Elas são aplicadas na purificação de gases, como também, em misturas líquidas e soluções por sorção, peneiramento e filtração; para estocagem de moléculas; para fins de troca iônica e catálise—sob condições oxidativas ou não (GHOBARKAR *et al.*, 1999). Nesse contexto, a zeólita ZSM-5 é bastante conhecida, sendo utilizada em muitas reações de transformações de compostos (BI *et al.*, 2010; FLORENTINO *et al.*, 1997; ZHANG *et al.*, 2010), tais como a desidratação estereoseletiva de alifáticos, aromáticos e heteroaromáticos; a transesterificação β -ceto ésteres; a ciclodesidratação do dietileno glicol e derivados; em reações de adição de azidas; em transformações fotoquímicas de cetonas alquil-substituídas (SEN *et al.*, 1999); na redução de NO_x (GHOBARKAR *et al.*, 1999; ÖHMAN *et al.*, 2002; OLIVEIRA *et al.*, 2004), além de sua extensa utilização na área petroquímica, em reações para melhorias nos subprodutos do petróleo, e até na retirada de S (GHOBARKAR *et al.*, 1999; MOISSETTE *et al.*, 2003; YU *et al.*, 1999).

A zeólita ZSM-5 faz parte de uma classe de estruturas de zeólita com alta razão de silício chamada MFI (BAERLOCHER *et al.*, 2007). Sua estrutura característica permite a formação de dois tipos de canais de 10 membros que se interceptam em um espaço tridimensional (VAN KONINGSVELD, 2007; SMITH, 2000). Uma é sinusoidal paralelo ao plano (001) e outra reta e paralela ao plano (010) como indicado na **Figura 3** (KOKOTAILO *et al.*, 1978). Esses canais são acessados por poros que variam de 5,6 a 5,1 Å (OLSON *et al.*, 1981). Sua estrutura diferenciada permite uma incomum estabilidade termoquímica (SMITH, 2000), o que pode ser vantajoso nas diversas aplicações supracitadas.

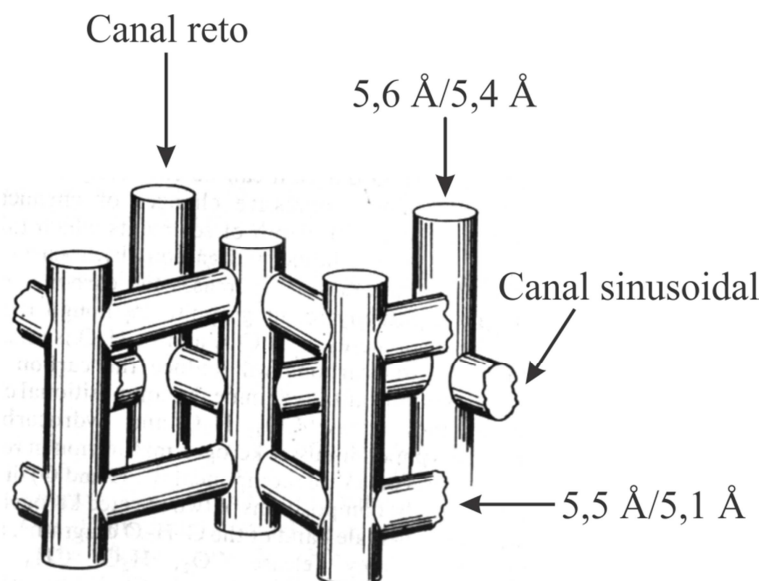


Figura 3. Estrutura dos canais na ZSM-5.

FONTE: Kokotailo *et al.* (1978)

Mediante o exposto acima, foi selecionada a zeólita ZSM-5 como matriz no sólido adsorvente levando em consideração suas propriedades de geometria de poros e distribuição dos sítios ácidos que oferecem fácil acesso e seletividade para moléculas contendo enxofre (JAIMES; LASA, 2009; LABORDE-BOUTET *et al.*, 2006; TAKAHASHI *et al.*, 2002). Somado a isso, o nióbio incorporado a esses materiais pode exibir propriedades especiais que não são encontradas em outros compósitos de metais de transição. Algumas dessas propriedades, tais como estabilidade e forte interação do metal com o suporte são de extrema importância para a qualidade do adsorvente (ZIÓŁEK, 2003).

2.4.2 Sílica e Cinza de Casca de Arroz

A utilização da sílica na adsorção é citada desde o início do século XX, quando Tswett, em 1903, obteve a separação da clorofila de outros pigmentos de plantas, devido às diferentes afinidades destes com a sílica. Ela também foi utilizada nos estudos de Zsigmondy para remoção de vapor d'água, onde o fenômeno de condensação capilar foi pela primeira vez observado (DĄBROWSKI, 2001). E desde a descoberta da catálise heterogênea, a sílica é extensamente utilizada na indústria como suporte de metais e óxidos metálicos, considerando a sua grande resistência térmica e elevada porosidade (COSTA, 2005; DĄBROWSKI, 2001;

LAZARIN *et al.*, 2002). Por exemplo, os óxidos de titânio, zircônio, ferro e nióbio já foram associados à sílica devido a sua estabilidade mecânica e para obtenção de adsorventes de alta área superficial (GONÇALVES *et al.*, 2007; TARLEY *et al.*, 2010; YAMANAKA *et al.*, 1998). Do mesmo modo, foi empregada como suporte para impregnação de Fe e Zr na preparação de adsorventes de metais de transição e catalisadores para síntese de hidrocarbonetos (LAZARIN *et al.*, 2002; UBILLA *et al.*, 2010). E na área de dessulfurização por adsorção, a sílica está presente em estudos há mais de uma década (BABICH; MOULIJN, 2003; HERNÁNDEZ-MALDONADO; YANG, 2004; SONG; MA, 2003; SONG, 2003).

A sílica na natureza, é bastante conhecida pela sua incorporação à estruturas de certas plantas (KAMIYA *et al.*, 2000; PRYCHID *et al.*, 2003). Por exemplo, o arroz assimila o ácido ortossilícico da água contida no solo, o qual é polimerizado para a forma de sílica amorfa nas cascas (FOLETTTO *et al.*, 2005; KAMIYA *et al.*, 2000; LANNING, 1963). Este tipo de sílica hidratada, também chamado de opala, já tem sido estudado e sua síntese e função nos organismos vivos ainda é objeto de discussão (BELTON *et al.*, 2012; PERRY; KEELING-TUCKER, 2000). Na **Figura 4** é mostrado a proposta para a estrutura da sílica hidratada, na qual estudos mostram que a sua estrutura é menos densa do que se esperava (PERRY; KEELING-TUCKER, 2000).

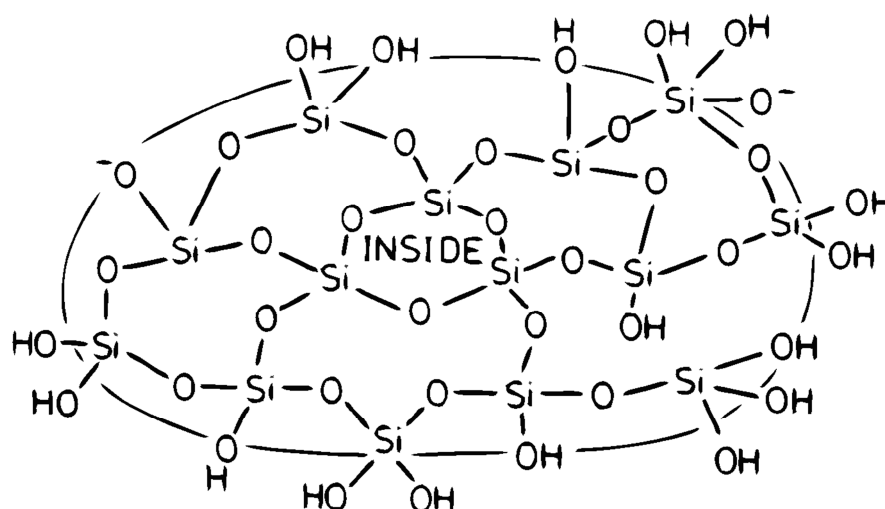


Figura 4. Esquema que representa a natureza amorfa da sílica hidratada (também conhecida como sílica biogênica).

FONTE: Perry e Keeling-Tucker (2000)

A casca do arroz (CA) é um resíduo da colheita de arroz. Nos últimos anos, foram gerados 545 milhões de toneladas desse resíduo, totalizando um quinto da produção mundial de arroz (FENG *et al.*, 2004; FOLETTO *et al.*, 2005; SRIVASTAVA *et al.*, 2008). E visando dar destino adequado a CA, a solução primária foi substituir a lenha empregada na geração de calor nos secadores de grão pelas cascas, contudo, este processo resulta na geração de outro resíduo, a cinza de casca de arroz (CCA). Somente em 2007, foram gerados, no Brasil, cerca de 440.000 toneladas desta cinza (CHAVES *et al.*, 2009; DELLA *et al.*, 2006). O fato é que este resíduo leva a um sério problema ambiental. Pois quando esta cinza, contendo os constituintes de sílica, é descartada sem as devidas precauções levam a sérios riscos ao meio ambiente e à saúde humana (ANGEL *et al.*, 2009; FOLETTO *et al.*, 2005; YUSOF *et al.*, 2010).

Entretanto, devido à sua composição de cerca de 92 % de sílica, ela torna-se uma ótima fonte para obtenção de sílica. Nesse sentido, a extração de SiO_2 contido na CCA é relatada em diversos trabalhos (AN *et al.*, 2010, 2011; FOLETTO *et al.*, 2005; LIU *et al.*, 2011; MA *et al.*, 2012; SUN; GONG, 2001). Em paralelo, o uso da CCA, sem tratamento prévio, também tem sido investigada na obtenção de adsorventes e catalisadores. Por exemplo, ela já foi aplicada como adsorvente para remoção de íons metálicos (SRIVASTAVA; MALL; *et al.*, 2006; SRIVASTAVA *et al.*, 2008) e corantes (MANE *et al.*, 2007; SRIVASTAVA *et al.*, 2008), e na adsorção de compostos orgânicos como a α -picolina (LATAYE *et al.*, 2009) e a piridina (LATAYE *et al.*, 2008). Ela também já foi utilizada como suporte para a preparação de catalisadores a base de níquel em reações catalíticas, como a metanação de CO e CO_2 , hidrogenação de óleos insaturados, entre outros (CHANG *et al.*, 1997; FOLETTO *et al.*, 2005). E nesse sentido, partindo da premissa que a maioria dos materiais adsorventes já estudados possui um custo relativamente alto, o emprego de um adsorvente não convencional, à base de CCA, por exemplo, traz muitas vantagens ao

processo. Portanto, a seleção da mesma no presente trabalho é de grande relevância, devido especialmente às questões tecnológicas, ambientais e até mesmo econômicas associadas ao material.

2.4.3 Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5)

O nióbio (Nb) pertence ao grupo 5 na classificação periódica atual e sua química é caracterizada por $[\text{Kr}]4d^3 5s^2$. Seu estado de oxidação mais comum é 5+, embora apresente outros estados de oxidação em uma extensão que varia de 5+ até 1- (GREENWOOD; EARNSHAW, 1997). Sua abundância na crosta terrestre é de 20 ppm, sendo o Brasil seu produtor principal, o qual retém cerca de 60 % da produção mundial deste metal, em números oficiais (NOWAK; ZIÓŁEK, 1999). De fato, cerca de 98 % das reservas da Terra estão no Brasil, com localização em Minas Gerais, Goiás e Amazonas. O estado do Amazonas possui a segunda maior reserva, contendo mais de 2 milhões de toneladas de Nb_2O_5 (JÚNIOR, 2009). Esses números tornam a pesquisa e desenvolvimento de materiais contendo Nb uma questão estratégica para o país.

O nióbio é bastante resistente à corrosão, sendo utilizado como aditivo em diversas ligas. A sua importância vai desde o uso na indústria nuclear até a eletrônica (ZIÓŁEK, 2003), com a possibilidade de utilizá-lo também em instrumentos magnéticos por causa de supercondutividade que o mesmo exibe (TANABE, 2003). Para os óxidos de nióbio utilizados em catálise, são levadas em consideração características como efeito promotor, efeito de suporte e propriedades ácidas, além de propriedades fotossensíveis e redox (TANABE; OKAZAKI, 1995).

Quando suportado em pequena quantidade, o óxido de nióbio melhora a atividade catalítica e as propriedades de seletividade, além de prolongar a vida do catalisador. Por outro lado, o óxido também pode atuar como suporte de catalisadores de metais ou óxidos de metais. Ademais, a força ácida superficial dos óxidos de nióbio hidratados, chamados de

ácido nióbico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), são equivalentes a 70 % da força do ácido sulfúrico, e este quando associados a fosfatos sua força ácida é ainda maior, propiciando grande atividade catalítica e seletividade.

Tais propriedades, por sua vez, estão diretamente relacionadas à forma como o Nb está presente nesses materiais, tanto suportado ou como matriz. De acordo com Nowak e Ziólek (1999) o Nb apresenta-se sob três formas diferentes— NbO_4 tetracoordenado, NbO_5 pentacoordenado e o NbO_6 hexacoordenado—quando suportado em óxidos metálicos, dependendo do nível de dispersão. Entretanto, na sílica, o nióbio apresenta-se apenas na forma NbO_4 devido à baixa reatividade e quantidade de hidroxilas presentes na superfície da sílica.

Dessa forma, na caracterização e aplicação de materiais contendo Nb, várias revisões, como as de Nowak e Ziólek (1999), Tanabe e Okazaki (1995) e Ziólek (2003) mostram o Nb sendo utilizado em catálise heterogênea, onde o metal é utilizado impregnado (ZIÓLEK *et al.*, 2000), dopado (OZDOGAN; WILCOX, 2010), e até compondo uma matriz mista (NOWAK; ZIÓLEK, 1999; TARLEY *et al.*, 2010). Contudo, poucos estudos são conhecidos com fins de preparar materiais adsorventes contendo nióbio. Os estudos de Tarley *et al.* (2010), de Ozdogan e Wilcox (2010) e de Rodrigues e Silva (2010) são alguns exemplos da aplicação do nióbio em materiais adsorventes na remoção de zinco, misturas $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ e fosfatos, respectivamente. Para a aplicação na dessulfurização por adsorção, o estudo preliminar feito por Barros *et al.* (2007) destacou que o nióbio impregnado na zeólita ZSM-5 potencializa as características de adsorção para compostos derivados do tiofeno. E de acordo com Hüger *et al.* (2008), o enxofre elementar possui uma grande interação com o metal, formando uma geometria incomum e um caráter iônico-covalente na ligação S–Nb. Tais características sugerem que o nióbio é um metal de transição com grande potencial para aplicação na adsorção de S nos combustíveis líquidos.

2.5 ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO

Na elucidação do comportamento do adsorvato na presença de um determinado adsorvente, uma série de estudos podem ser realizados. Nesse sentido, o estudo cinético de adsorção é um método que avalia o comportamento do soluto/adsorvente em um determinado tempo de contato. Através deste estudo, é possível obter a quantidade adsorvida, do soluto (neste caso do organossulfurado) no adsorvente, e a constante cinética, sendo estes os principais parâmetros obtidos, os quais podem ajudar na avaliação das características do adsorvente.

Os modelos cinéticos utilizados, que descrevem a interação sólido-líquido, partem das teorias descritas pelos fenômenos de quimissorção e difusão (CARVALHO *et al.*, 2010; RANJAN *et al.*, 2009; SPINELLI *et al.*, 2005; SRIVASTAVA; MALL; *et al.*, 2006; SRIVASTAVA; SWAMY; *et al.*, 2006).

2.5.1 Processos controlados por adsorção química (quimissorção)

2.5.1.1 Modelo de pseudo-primeira ordem (MPPPO)

A cinética de adsorção em soluções aquosas é bem apreciada pelo modelo de pseudo-primeira ordem, aqui apresentado pela **equação 1**.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

A qual, em sua forma linearizada, é representada pela **equação 2**:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303}t \quad (2)$$

em que K_1 é a constante cinética de pseudo-primeira ordem (min^{-1}); q_e , a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}); t é o tempo (min) e q_t é a quantidade adsorvida no tempo t (mg g^{-1}).

2.5.1.2 Modelo de pseudo-segunda ordem (MPSO)

É aplicado na situação em que a quimissorção do adsorvato no adsorvente sugere uma interação mais complexa, tal qual o equilíbrio entre o adsorvato na solução e o adsorvido na fase sólida, conforme expressa pela **equação 3**.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

A equação linearizada é representada pela **equação 4**:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

onde K_2 é a constante de velocidade da reação ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

2.5.1.3 Equação de Elovich

O modelo de Elovich, utilizado na cinética de quimissorção de gases em sólidos, também pode ser considerado. Nos trabalhos de Ranjan *et al.* (2009), o modelo foi usado para descrever o processo de adsorção de contaminantes arsênicos em soluções aquosas. A **equação 5** representa a equação de Elovich.

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha_e \cdot \exp(-\beta_e q_t) \quad (5)$$

sendo α_e a taxa de quimissorção no instante inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$); e β_e a extensão da cobertura superficial para este processo (g mg^{-1}), que está relacionada a energia de ativação.

Para a equação linearizada, dadas as condições de contorno $t = 0$ para $t = t$, $q_t = 0$ para $q_t = q_t$, e considerando que para grandes valores de t , $t \gg 1/\alpha_e \beta_e$, tem-se:

$$q_t = \frac{1}{\beta_e} \ln(\alpha_e \beta_e) + \frac{1}{\beta_e} \ln(t) \quad (6)$$

2.5.2 Processos controlados por difusão

2.5.2.1 Modelo de difusão intra-partícula (MDIP)

Os efeitos da transferência de massa difusiva podem também ser considerados em processos de adsorção em batelada sob forte agitação, podendo ser investigada por meio do

modelo matemático da difusão intra-partícula representado pela **equação 7** (NAIYA *et al.*, 2009).

$$q_t = K_d \cdot t^{1/2} + C \quad (7)$$

onde K_d é o coeficiente de difusão intra-partícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$) e C (mg g^{-1}) está relacionado a espessura de película de fluido que envolve a superfície do sólido.

2.5.2.2 Equação de Bangham

O modelo de Bangham (**equação 8**) é utilizado considerando apenas o fenômeno de difusão no interior dos poros como etapa limitante do processo de adsorção, uma vez que a interação física, rápida no início, reduz sua velocidade nos últimos estágios do processo (AHARONI *et al.*, 1979; NAIYA *et al.*, 2009; SRIVASTAVA; SWAMY; *et al.*, 2006; TÜTEM *et al.*, 1998).

$$\log \left[\log \left(\frac{C_0}{C_0 - q_{t,m}} \right) \right] = \log \left(\frac{K_b m}{2,303V} \right) + \alpha_b \cdot \log(t) \quad (8)$$

onde α_b e K_b são constantes, sendo que $\alpha_b < 1$.

A validade dos modelos foi ponderada a partir dos gráficos lineares obtidos para cada equação em particular (CARVALHO *et al.*, 2010; SPINELLI *et al.*, 2005). No emprego do modelo de pseudo-primeira ordem: $\log(q_e - q_t)$ vs t ; pseudo-segunda ordem: t/q_t vs t ; de Elovich: q_t vs $\ln(t)$; difusão intra-partícula: q_t vs $t^{1/2}$; e de Bangham: $\log[\log(C_0/(C_0 - q_{t,m}))]$ vs $\log(t)$.

2.6 ANÁLISE DE ERRO

Para verificar qual modelo melhor se ajusta aos dados experimentais, podem ser utilizadas diferentes funções de erro, como mostrados no **Quadro 2**. Sendo que, para todas as funções, quando o resultado tende a zero menor é a discrepância entre o modelo cinético e os dados experimentais.

Funções de erro	Sigla	Fórmula	Referência
Soma do quadrado dos erros	SQE	$\sum_{i=1}^n (q_{t,cal} - q_{t,exp})_i^2$	[1]
Soma dos erros absolutos	SEA	$\sum_{i=1}^n q_{t,cal} - q_{t,exp} _i$	[1]
Xi-quadrado	χ^2	$\sum_{i=1}^n \left[\frac{(q_{t,exp} - q_{t,cal})^2}{q_{t,cal}} \right]_i$	[2]
Média dos erros relativos	MER	$\frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left \frac{(q_{t,exp} - q_{t,cal})}{q_{t,exp}} \right _i$	[1]
Desvio padrão normalizado	Δq (%)	$100 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left[\frac{(q_{e,exp} - q_{t,cal})}{q_{t,exp}} \right]^2}{(n - 1)}}$	[3]
Função mista (híbrida) de erro fracionário	HYBRID	$\frac{100}{n - p} \sum_{i=1}^n \left[\frac{(q_{t,exp} - q_{t,cal})}{q_{t,exp}} \right]_i$	[4]
Desvio padrão percentual de Marquardt	MPSD	$100 \sqrt{\frac{1}{n - p} \sum_{i=1}^n \left[\frac{(q_{t,exp} - q_{t,cal})}{q_{t,exp}} \right]_i^2}$	[4]

Notas: [1] corresponde ao trabalho de Mane *et al.* (2007);

[2] corresponde ao trabalho de Naiya *et al.* (2009);

[3] corresponde ao trabalho de Wu *et al.* (2001);

[4] corresponde aos trabalhos de Mane *et al.* (2007) e Srivastava, Swamy *et al.* (2006).

Quadro 2. Funções de erro que são utilizados para ajuste de modelos matemáticos.

2.7 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DE ADSORÇÃO

Os parâmetros termodinâmicos de adsorção como a energia livre de Gibbs de adsorção (ΔG°), o calor de adsorção ou entalpia (ΔH°) e a variação padrão de entropia (ΔS°) de adsorção podem ser calculados empregando as equações abaixo (NAIYA *et al.*, 2009; RANJAN *et al.*, 2009).

$$K_t = \frac{C_{Ae}}{C_e} \quad (13)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_t) \quad (14)$$

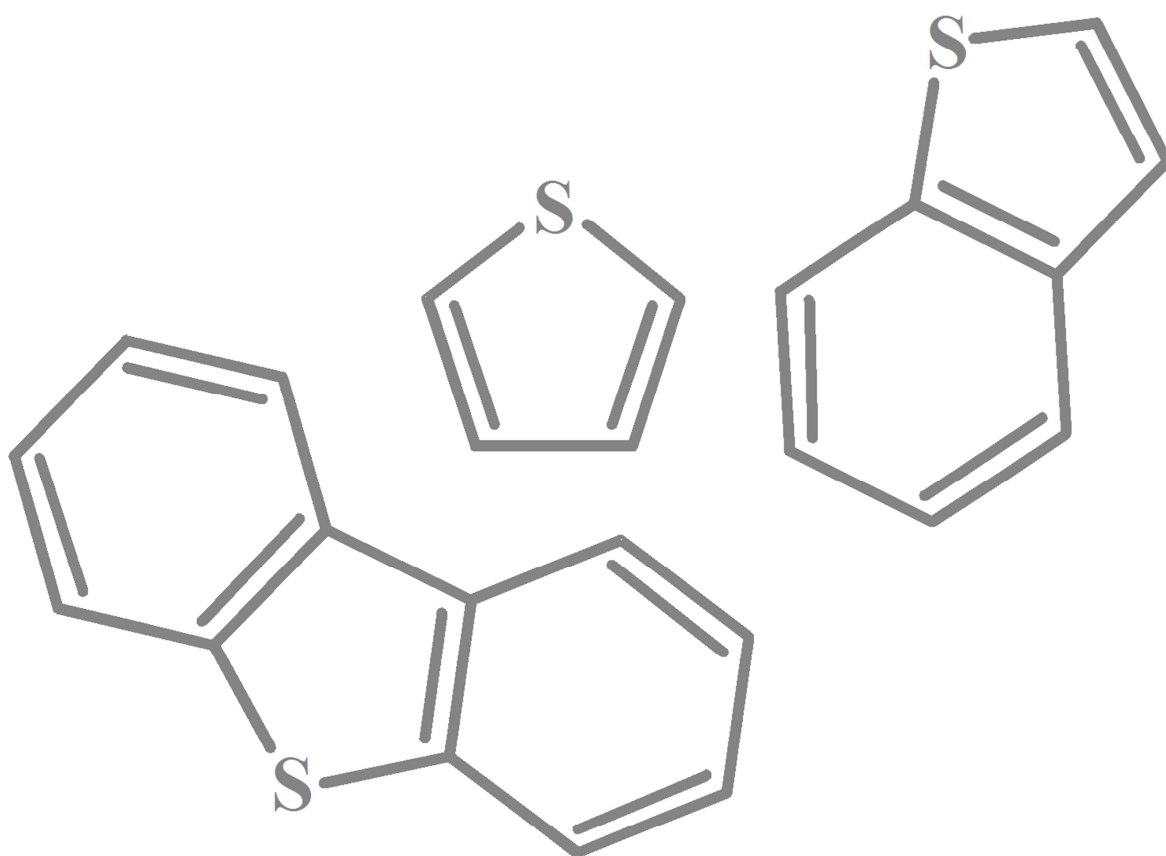
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (15)$$

onde C_{Ae} é a concentração do soluto, no equilíbrio, no adsorvente (mg L^{-1}); C_e , a concentração do soluto, no equilíbrio, na solução (mg L^{-1}) e K_t é a constante de equilíbrio.

Os valores de K_t podem também ser expressos em termos de ΔH° (kJ mol^{-1}) e ΔS° ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) em função da temperatura:

$$\ln(K_t) = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (16)$$

Sendo possível obter os valores de ΔH° e ΔS° através do coeficiente angular e linear do gráfico de $\ln(K_t)$ vs $1/T$ (gráfico de van't Hoff) por meio da **equação 16**.



CAPÍTULO 3 – EXPERIMENTAL

EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Para preparação dos materiais adsorventes foram utilizados o complexo oxalato amoniacal de nióbio— $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_n$ —fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), o qual foi denominado de COANb; a zeólita ZSM-5, fornecida pela Petrobras; a cinza de casca de arroz, fornecida pelo Prof. Dr. Valdeilson Souza Braga (UFBA). Na preparação dos combustíveis modelo foram utilizados o iso-octano (Sigma–Aldrich, $\geq 99\%$), tiofeno (Sigma–Aldrich, $\geq 99\%$), benzotiofeno (Sigma–Aldrich, $\geq 95\%$) e dibenzotiofeno (Sigma–Aldrich, 98 %).

3.2 PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES

Os sistemas adsorventes foram preparados seguindo o método de impregnação incipiente e aquosa de Campanati *et al.* (2003).

A cinza de casca de arroz foi obtida da casca de arroz coletada em um moinho de Barreiras/BA. Esta foi queimada em forno mufla modelo EDG3P-S a 300 °C/6 h, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e posteriormente pulverizado.

3.2.1 Método de impregnação incipiente

Foi adicionado a uma cápsula de porcelana o suporte (CCA) e o COANb. A mistura sólida foi macerada e umidificada com água destilada. Em seguida, mantida em repouso por 24 h em um dessecador. Ao término das 24 h, os adsorventes foram submetidos à secagem em uma temperatura de 120 °C/2 h, além das rotinas de calcinação e ativação. Os materiais obtidos foram denominados Nb(x)CCAI, sendo que x representa o teor de Nb_2O_5 em massa (x = 2, 5, 10 e 15 %) utilizado na impregnação da CCA.

3.2.2 Método de impregnação aquosa

A impregnação aquosa de Nb_2O_5 nos suportes ZSM-5 ou CCA consiste em uma mistura sólida do suporte com o COANb e água destilada, na proporção de 10 mL g⁻¹. A

mistura suporte/COANb/água foi aquecida sob agitação mediante banho de óleo (**Figura 5**) a uma temperatura de 80 °C até completa evaporação da água e, em seguida, resfriada à temperatura ambiente. Sendo submetidos, após o resfriamento, a rotinas de calcinação e ativação. Os materiais obtidos a base de CCA foram denominados Nb(x)CCAA (x = 2, 5, 10 e 15 % m/m de Nb₂O₅), e o material a base de ZSM-5 de Nb(5)ZSM-5² (com 5 % m/m de Nb₂O₅).

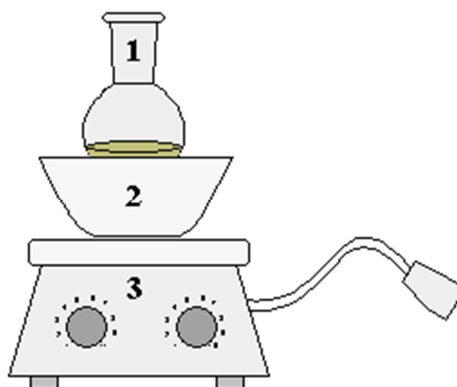


Figura 5. Esquema do sistema utilizado nos processos de impregnação aquosa: (1) balão contendo a mistura suporte/precursor/água; (2) banho de óleo; (3) aparelho de agitação magnética com aquecimento.

3.3 TRATAMENTO TÉRMICO

3.3.1 Sistemas adsorventes Nb(5)ZSM-5

Os adsorventes Nb(5)ZSM-5 foram macerados e tratados termicamente a 550 °C/2 h, utilizando um forno mufla modelo EDG3P-S com atmosfera estática de ar e rampa de aquecimento de 10 °C/min. Na etapa de ativação, os adsorventes passaram por aquecimento a 300 °C/4 h, com rampa de aquecimento de 10 °C/min.

3.3.2 Sistemas adsorventes Nb(x)CCA

Os adsorventes foram macerados e calcinados a 300 °C/6 h, com rampa de aquecimento de 10 °C/min. A ativação dos sólidos foi a 300 °C/30 min com rampa de 10 °C/min.

² A caracterização e estudo sobre o efeito da concentração do Nb₂O₅ na ZSM-5 já foram realizados por Barros (2007).

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

3.4.1 Análise de difração de raios X (DRX)

Os padrões DRX por método de pó foram obtidos no aparelho Shimadzu modelo XRD-6000. Utilizando linha de $K\alpha$ do cobre [Cu($K\alpha$)] (40 kV e 30 mA). A aquisição foi feita no intervalo de $5^\circ - 60^\circ/2\theta$, em uma velocidade de varredura de 2° min^{-1} . As amostras foram maceradas e colocadas em uma porta-amostra e em seguida prensadas de modo a ficarem fixas no suporte. As análises foram realizadas no Laboratório de Técnicas Mineralógicas, do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Amazonas (UFAM).

3.4.2 Análise de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A análise de FT-IR foi realizada utilizando o espectrômetro modelo Nicolet 6700 FT-IR (Thermo Scientific). A resolução aplicada para os espectros foi de 4 cm^{-1} na região de $400-4000 \text{ cm}^{-1}$, com 256 varreduras. As amostras analisadas foram diluídas em KBr na proporção 1:100 m/m, prensadas em pastilhas e secas. As análises foram obtidas no Laboratório de Catálise (LabCat), do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB).

3.4.3 Análise termogravimétrica

As curvas de TG/DTG e DTA foram obtidas no equipamento SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA (TA Instruments), aquecendo as amostras em panela de platina até 700°C a $10^\circ \text{C min}^{-1}$, utilizando um fluxo de 100 mL min^{-1} de ar sintético. Como amostra de referência para o DTA foi utilizado a α -alumina. Os resultados foram obtidos no Laboratório de Catálise (LabCat), do Instituto de Química (IQ) da UnB.

3.4.4 Análise textural por adsorção de nitrogênio

A caracterização textural dos materiais foi realizada no equipamento de análise por fisisorção de gás nitrogênio a -196°C , modelo ASAP-2020 (Micromeritics), com pré-tratamento de 150°C por 2 horas. Utilizando o modelo matemático de Langmuir, BET

(Brunauer-Emmett-Teller), MP-method e DFT (*Density Functional Theory*) para os cálculos de volume, área, diâmetro e distribuição dos micro e mesoporos. As análises foram realizadas no Laboratório de Catálise (LabCat), do IQ/UnB.

3.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de tamanho e morfologia das partículas foi realizada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura, a amostra foi submetida a tratamento prévio de metalização com ouro no equipamento Quanta 250 (FEI Company), com aceleração de 15-30 kV. As análises foram realizadas no Laboratório de Técnicas Mineralógicas, do Departamento de Geociências da UFAM.

3.5 PREPARAÇÃO DOS COMBUSTÍVEIS MODELO

Os combustíveis modelo foram obtidos a partir de diluições de soluções estoque, aqui descritas no **Quadro 3**.

Solução estoque	Molécula organossulfurada	Solvente	Concentração inicial C_0 (mg L ⁻¹)
1	Tiofeno (T)	iso-octano	~10000
2	Benzotiofeno (BT)		~12400
3	Dibenzotiofeno (DBT)		~8700

Quadro 3. Relação das soluções estoque preparadas.

Dessa forma, foram preparados combustíveis modelo na concentração próximo de 650 mg L⁻¹ de S³. Além disso, foram preparados combustíveis modelo com as combinações binárias de T–BT, T–DBT e BT–DBT (em iso-octano e na proporção aproximada 1:1 para T–BT e demais combinações), de concentração total de S próxima de 650 mg L⁻¹.

³ Essa concentração corresponde a uma concentração próxima a encontrada nos combustíveis de acordo com a legislação brasileira para o conteúdo de enxofre no diesel.

3.6 PROCEDIMENTO DE ADSORÇÃO DE ENXOFRE

Para adsorção dos compostos de S, foram realizados os estudos dos efeitos do teor de Nb_2O_5 , dosagem de adsorvente, tempo, temperatura e concentração inicial, os quais podem influenciar na capacidade de adsorção de S dos adsorventes preparados. Dessa forma, os experimentos foram realizados em um sistema de refluxo em banho de óleo, sob forte agitação (**Figura 6**), sendo que para cada estudo foram modificados alguns parâmetros, conforme apresentado no **Quadro 1**.

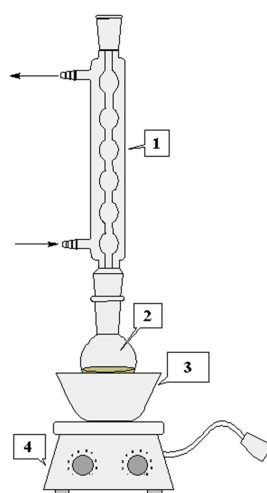


Figura 6. Esquema do sistema de refluxo utilizado nos processo de adsorção: (1) condensador; (2) balão contendo a mistura combustível/adsorvente; (3) banho de óleo; (4) aparelho de agitação magnética com aquecimento.

Estudo do efeito do(a): Parâmetros aplicados:	Teor de Nb_2O_5	Dosagem	Temperatura e Tempo
% de Nb_2O_5 (m/m)	0–15	5	5
Dosagem de adsorvente (g L^{-1})	10	8–20	10
Temperatura do banho ($^{\circ}\text{C}$)	80	80	28–80
Tempo de reação (min)	240	240	10–360
Concentração de S (mg L^{-1})	650	650	650

Quadro 4. Parâmetros aplicados nos testes de adsorção para o estudo do efeito de três grupos de fatores que podem afetar o processo de adsorção de S, sob a forma de tiofeno.

Além disso, a composição do combustível modelo na adsorção de S foi avaliada pelos testes com três tipos diferentes de soluções binárias. As demais condições reacionais (temperatura, tempo e etc.) foram determinadas nos estudos supracitados.

Após os experimentos de adsorção, o combustível modelo foi separado do adsorvente por meio de filtração a vácuo, utilizando um funil de placa sinterizada.

3.7 ANÁLISE DO TEOR DE ENXOFRE POR FRX

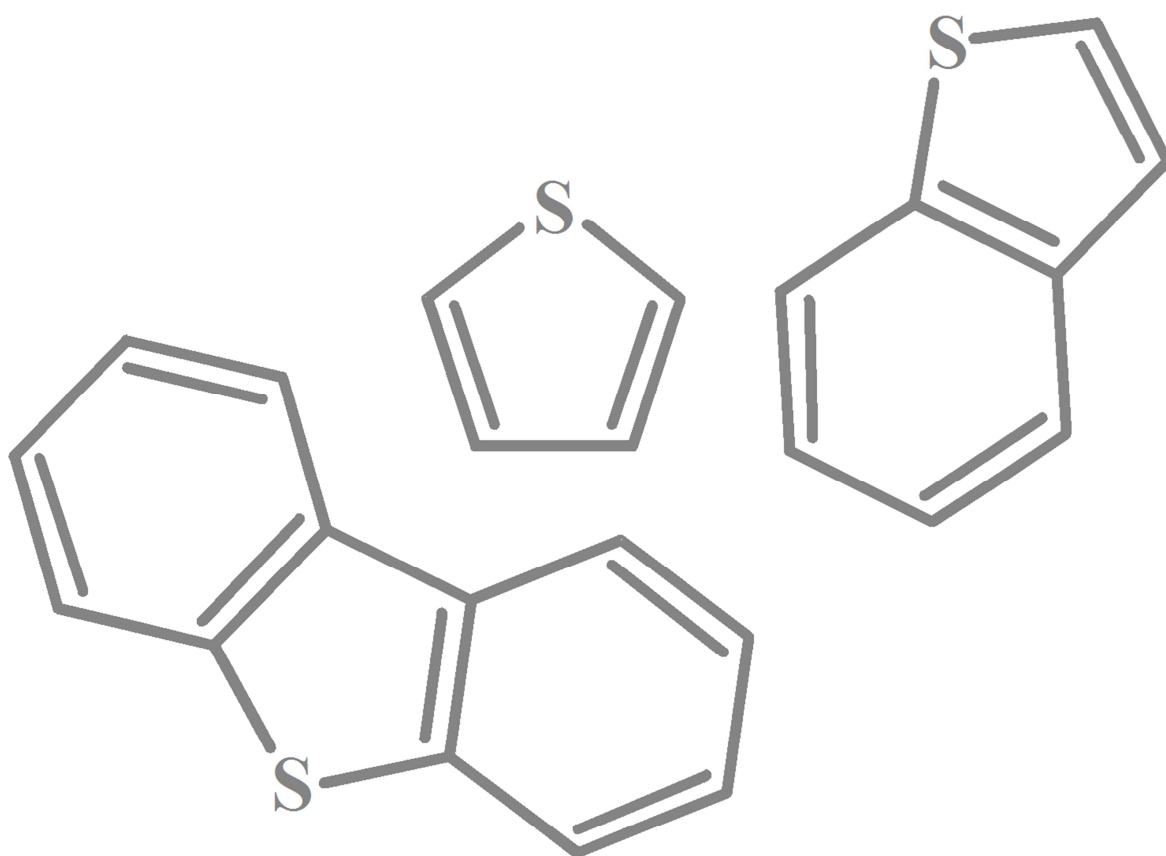
A análise do teor de enxofre foi realizada em um Espectrômetro de Fluorescência de Raios X (FRX), modelo Ray-NY EDX-700, marca Shimadzu, utilizando voltagem de 15 kV, corrente variável, tempo de varredura de 100 segundos, atmosfera de ar e em modo líquido.

Para o cálculo da quantidade adsorvida de S na fase sólida é utilizada as seguintes equações:

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (17)$$

$$\text{Remoção de S (\%)} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (18)$$

onde q_t é a quantidade adsorvida no tempo t (mg g^{-1}); % é o teor removido de S em porcentagem; C_0 é a concentração inicial de S (mg L^{-1}); C_t , a concentração de S no tempo t (mg L^{-1}); V , o volume do combustível modelo (L) e m , a dosagem de adsorvente (g).



RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SISTEMA ADSORVENTE Nb(5)ZSM-5

4.1.1 Caracterização do material adsorvente

Os padrões de DRX para as amostras dos adsorventes foram obtidos antes e após a calcinação a 550 °C. Não houve mudança qualitativa na estrutura cristalina da ZSM-5 após a impregnação com Nb₂O₅, como no caso do sistema adsorvente Nb(5)ZSM-5 (**Figura 7A**). As três reflexões mais fortes na região de 22,5-25,0°/2θ foram quase coincidentes em todos os padrões de DRX. O que confirma as reflexões características da ZSM-5 cristalina (BARROS *et al.*, 2008).

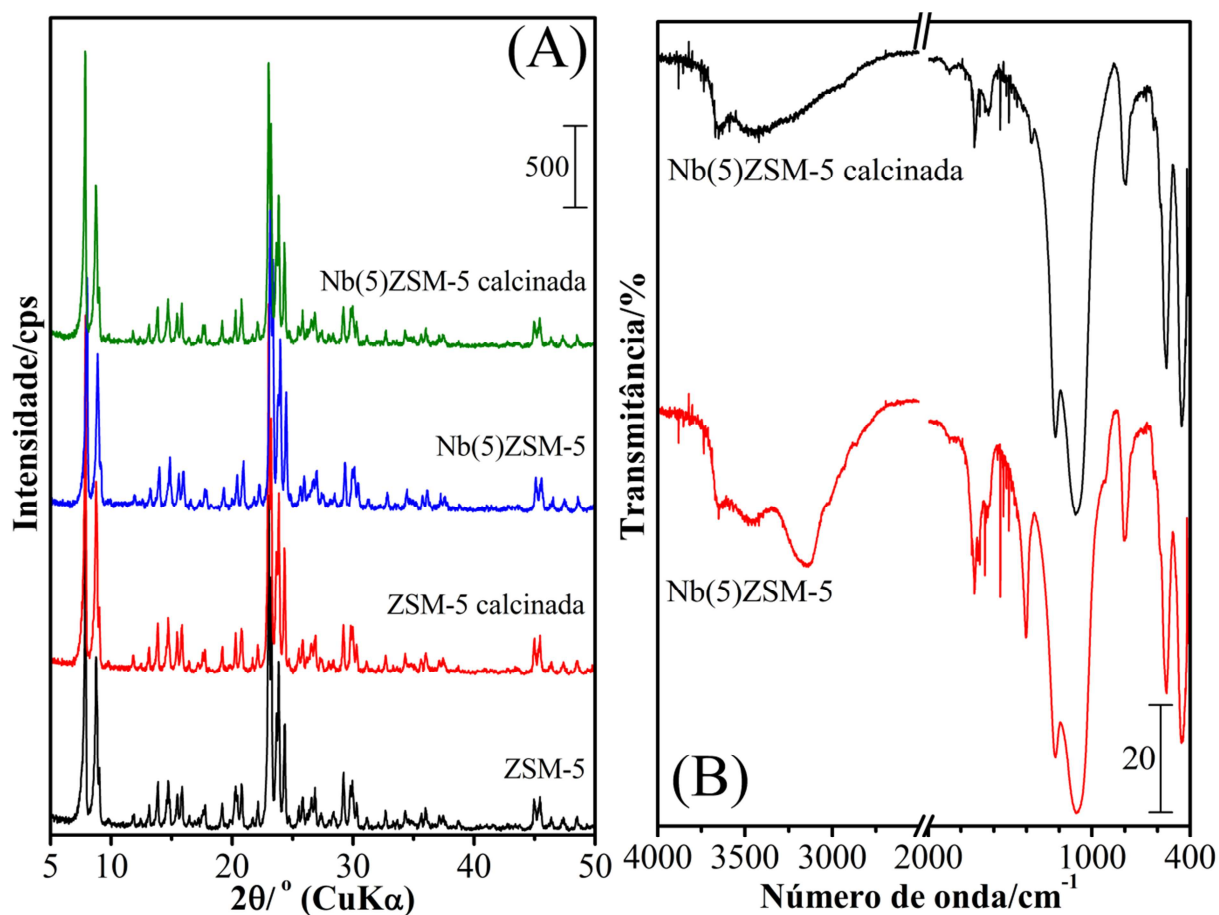


Figura 7. Difratogramas de Raios X (A); e espectros de FT-IR (B) da zeólita ZSM-5 e do adsorvente Nb(5)ZSM-5 calcinados à 550 °C/2 h e não calcinados.

Os espectros de FT-IR das amostras do sistema adsorvente Nb(5)ZSM-5 (**Figura 7B**) confirmou os resultados do DRX, sendo possível observar as vibrações referentes à estrutura

do suporte zeolítico entre $3700 - 2700 \text{ cm}^{-1}$ e $2000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. De acordo com as análises de DRIFTS e FT-Raman no estudo feito por Barros *et al.* (2008), a banda próxima de 3137 cm^{-1} está relacionada às ligações terminais Si–OH e a banda próxima de 3650 cm^{-1} é relativa a ligações em ponte de hidroxilas ácidas, Al–O(H)–Si, associadas aos sítios de Brønsted (BARROS, 2007).

Na adsorção de nitrogênio do adsorvente Nb(5)ZSM-5 (**Figura 8**) foi observado na parte inicial (p/p^0 entre 0,05 e 0,5) da isoterma, tanto antes como após a calcinação, a presença de um pseudo-patamar que pode ser classificado como do tipo I. Esta tendência é devida à presença de microporos com diâmetros próximos ao tamanho das moléculas a serem adsorvidas. O aumento na quantidade adsorvida a pressões muito próximas da unidade podem estar relacionados tanto a condensação capilar que ocorre em poros de diâmetros maiores, como ao fenômeno de condensação capilar inter-partícula (ADAMSON; GAST, 1997; BRUNAUER *et al.*, 1940; NEVES; SCHVARTZMAN, 2005; PAULIS *et al.*, 1999; RUTHVEN, 1984; TEIXEIRA *et al.*, 2001).

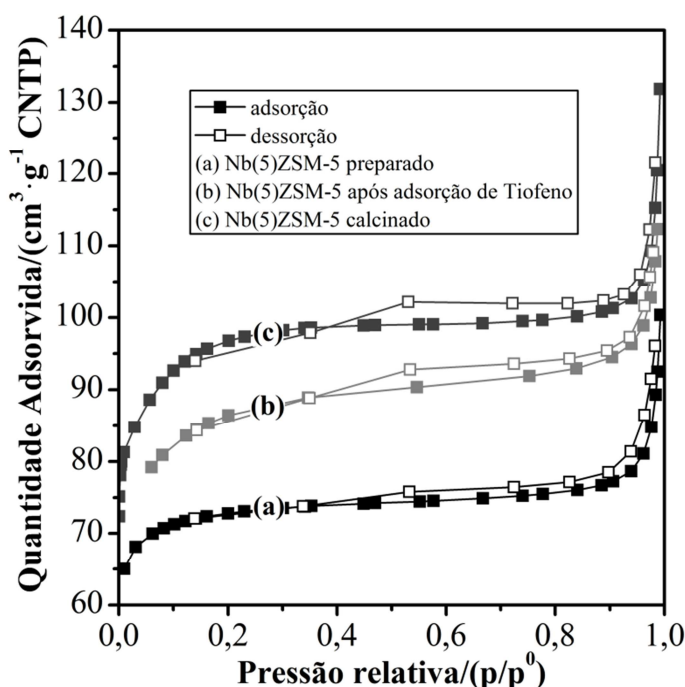


Figura 8. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio pelo adsorvente Nb(5)ZSM-5 calcinado (a); não calcinado (b) e após a adsorção de enxofre, na forma de tiofeno (c).

De acordo com a literatura, a presença de materiais de estrutura pouco definida na ZSM-5 (ex.: materiais carbonáceos) propicia o aparecimento de poros de maior tamanho e, conseqüentemente, um aumento na inclinação da parta final da isoterma observado para o sistema Nb(5)ZSM-5 (ŠOLCOVÁ *et al.*, 2011). Já a histerese ao final da isoterma pode ser classificada como do tipo H4, geralmente observada em isotermas desse tipo (SING *et al.*, 1985). O mesmo perfil de isoterma pode ser observado para a amostra de adsorvente após a adsorção de tiofeno, como mostrado na **Figura 8**.

Devido o material ser essencialmente microporoso, o modelo de Langmuir, o qual é o mais indicado para isotermas do tipo I, foi usado para calcular a área superficial aparente na região inicial da isoterma ($0,01 \leq p/p^0 \leq 0,5$). O modelo de BET (Brunauer, Emmett and Teller) foi utilizado somente como comparação em uma faixa mais restrita de pressão parcial ($0,05 \leq p/p^0 \leq 0,14$), seguindo as recomendações de Sing *et al.* (1985). Os resultados obtidos estão apresentados na **Tabela 1**.

Tabela 1. Parâmetros de superfície do sistema adsorvente Nb(5)ZSM-5.

Amostra	Área superficial aparente (m ² g ⁻¹)				Volume equivalente (cm ³ g ⁻¹)
	BET	Langmuir	Microporo (t-plot) ^ℓ	Superfície externa (t-plot) ^ℓ	Microporo (t-plot) ^ℓ
Nb(5)ZSM-5 [†]	279,4	325,7	318,8	6,9	0,11
Nb(5)ZSM-5 [‡]	362,1	431,5	426,0	5,5	0,15
Nb(5)ZSM-5 [⌢]	305,5	401,3	390,3	11,0	0,13

Notas: [†] amostra recém preparada;

[‡] amostra calcinada a 550 °C/2 h;

[⌢] amostra obtida após adsorção realizada a 80 °C por 4 horas;

^ℓ resultados obtidos da área superficial de Langmuir.

Comparando as áreas superficiais aparentes por BET – S_{BET} (m² g⁻¹) antes e depois da calcinação da zeólita impregnada com Nb, as mudanças na área superficial no processo de

impregnação são similares aos resultados obtidos por Barros *et al.* (2008). Também foi possível observar uma redução na área superficial externa, assim como um aumento da área aparente de microporos, os quais podem estar associados à decomposição da água, amônia e oxalato do precursor de nióbio (**Tabela 1**).

Da análise de distribuição de tamanho de poros, mostrada na **Figura 9** (em combinação com os dados da **Tabela 1**), dois fatores importantes foram observados: (i) a calcinação do adsorvente resulta em um surgimento de poros de raios menores (0,23 nm) e um aumento de 32 % na área superficial aparente; (ii) após adsorção de tiofeno, uma redução de 8 e 11% da área e volume de microporo foram observados, respectivamente.

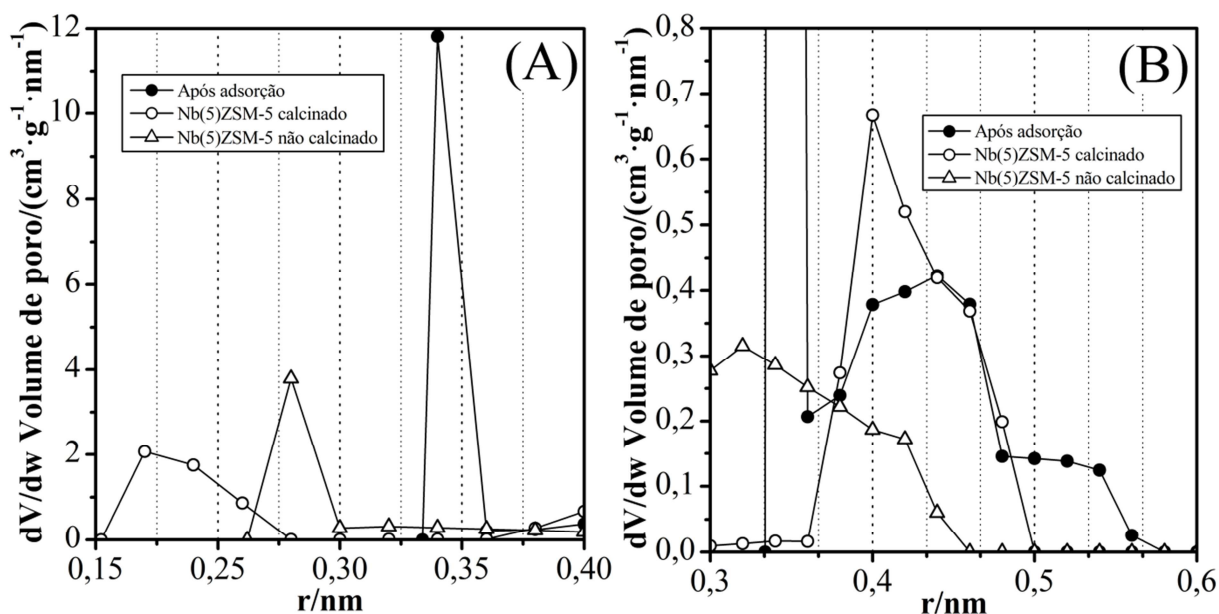


Figura 9. Distribuição de tamanho de poros do sistema adsorvente Nb(5)ZSM-5 na região de raio de poro hidráulico entre 0,15–0,4 nm (A); e na região ampliada de 0,3–0,6 nm (B).

A possível explicação para o fator (i) é que a deposição do óxido de Nb ocorreu tanto na superfície externa como na entrada dos poros da zeólita, se for levado em conta as dimensões do COANb (GALEŠIĆ *et al.*, 1977). Dessa forma, quando o adsorvente é calcinado a remoção do oxalato e do amônio permiti o acesso aos poros da ZSM-5 novamente, contudo, o óxido de nióbio nas vizinhanças reduz parcialmente o seu tamanho, quando comparado a ZSM-5 pura (OLSON *et al.*, 1981). Nos trabalhos de Contreras *et al.*

(2008), o cátion tetraaminoplatina (II) foi impregnado em uma zeólita do tipo MFI. E a presença de platina na superfície externa do material foi relacionada justamente ao tamanho do precursor da platina. Já após a adsorção—item (ii)—os canais foram possivelmente bloqueados pelo tiofeno.

De acordo com as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), as amostras de Nb(5)ZSM-5 possuem uma ampla faixa de tamanho de partícula de 5-500 μm (**Figura 10**), sendo as maiores partículas (**Figura 10b** e **Figura 10d**) serem de fato aglomerações de partículas menores, como pode ser visto na **Figura 10c**. Esta faixa de tamanho de partículas pode explicar a inclinação bastante elevada no final da isoterma de adsorção de N_2 e os fenômenos encontrados no estudo da cinética de adsorção discutidos posteriormente. Comparando com os resultados obtidos por Bi *et al.* (2010), a zeólita modificada com Nb manteve um tamanho microescalar na faixa de 1-5 μm . Há, no entanto, grandes aglomerações de até 100 vezes esse tamanho.

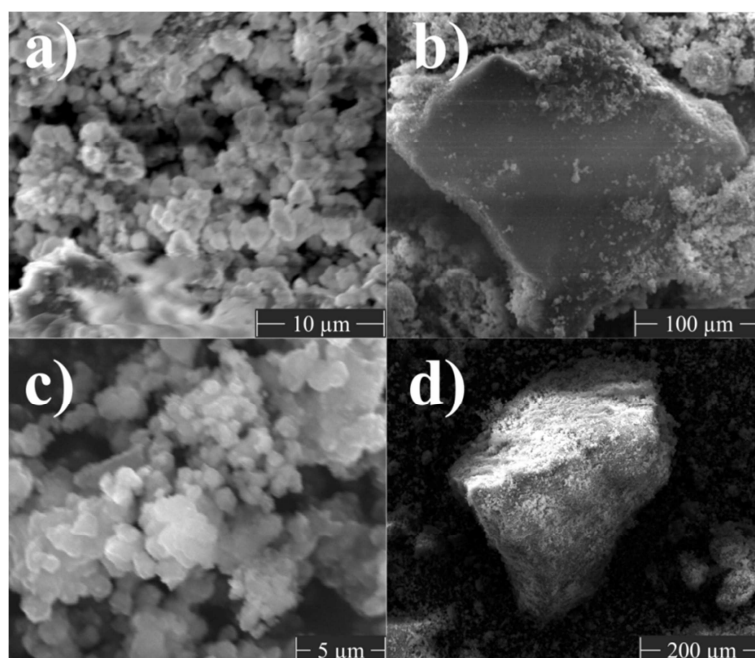


Figura 10. Fotografias por MEV, a 25 kV, do sistema adsorvente Nb(5)ZSM-5 antes – a) e b); e após calcinação a 550 °C/2 h – c) e d).

4.1.2 Efeito do tempo e temperatura na adsorção

A **Tabela 2** apresenta a quantidade de enxofre removida das amostras de combustível modelo após o processo de adsorção nos tempos de 10 – 360 min e temperaturas de 28, 60 e 80 °C, pelo adsorvente Nb(5)ZSM-5. E os resultados a diferentes temperaturas mostraram uma maior quantidade adsorvida para as maiores temperaturas, o mesmo acontece para o tempo.

Tabela 2. Análise química por FRX da concentração de enxofre na solução.

Tempo (min)	Remoção de S (% m/m) [†]		
	28 °C	60 °C	80 °C
10	11,5	19,1	11,1
30	8,5	27,8	27,8
50	10,0	30,3	47,6
60	11,5	32,0	67,0
180	10,4	28,6	---
240	---	---	76,4
300	---	---	78,3
360	---	---	74,9

Notas: [†] cálculo a partir do teor inicial de S em tiofeno do combustível modelo ($C_0 = 605,48 \text{ mg L}^{-1}$).

Na **Figura 11** pode ser observado que o adsorvente obteve seu tempo de saturação ou tempo de equilíbrio (t_e) de adsorção próximo de 60 min, sendo que a quantidade de S adsorvida, no equilíbrio (q_e), foi de aproximadamente $46,3 \text{ mg g}^{-1}$, para a curva de adsorção a 80 °C. À medida que a temperatura decresce de 60 °C para 28 °C, tanto t_e quanto q_e reduzem (15 min; $18,3 \text{ mg g}^{-1}$ e $\leq 10 \text{ min}$; $6,1 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente). Ou seja, o aumento da temperatura, da 28 °C para 80 °C, provoca um aumento significativo na quantidade de S adsorvida ($\sim 659 \%$), demonstrando que a temperatura exerce um efeito relevante na capacidade de adsorção desses materiais adsorventes, e indicando a ocorrência de um evento endotérmico. Estes processos de adsorção de natureza endotérmica, em sua maioria, são

controlados por difusão (difusão intra-partícula ou difusão por transporte de poro) ou por quimissorção (MANE *et al.*, 2007).

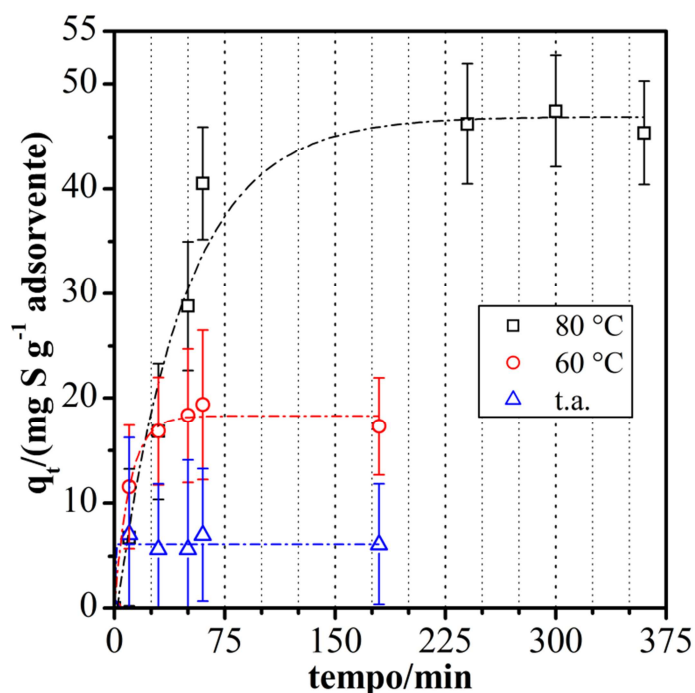


Figura 11. Adsorção de S pelo adsorvente Nb(5)ZSM-5 em *iso*-octano/tiofeno em função do tempo, a diferentes temperaturas.

A deposição do tiofeno na superfície do adsorvente leva a diminuição da área superficial do material (15,6 e 7 % para os métodos de BET e Langmuir, respectivamente), além do aumento do raio de poro para 0,34 nm (**Figura 9**). Contudo, um efeito oposto foi observado para área superficial externa do adsorvente Nb(5)ZSM-5, indicando que o adsorvente obteve grandes quantidades de tiofeno na parte externa da zeólita (**Tabela 1**). E considerando que o Nb₂O₅ está na superfície externa da zeólita, possuindo um efeito significativo na adsorção do tiofeno. Isto pode indicar que o tiofeno pode atingir o interior da zeólita, assim como com o Nb nas vizinhanças.

4.1.3 Estudo cinético de adsorção

4.1.3.1 Processos controlados por adsorção química (quimissorção)

Na análise do função da quimissorção na remoção de S usando o adsorvente Nb(5)ZSM-5, as constantes K_1 , K_2 , α_e e β_e foram obtidas a partir dos coeficientes lineares e

angulares das curvas que descrevem os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem – MPPO (Figura 12A), pseudo-segunda ordem – MPSO (Figura 12B) e Elovich (Figura 12C), respectivamente.

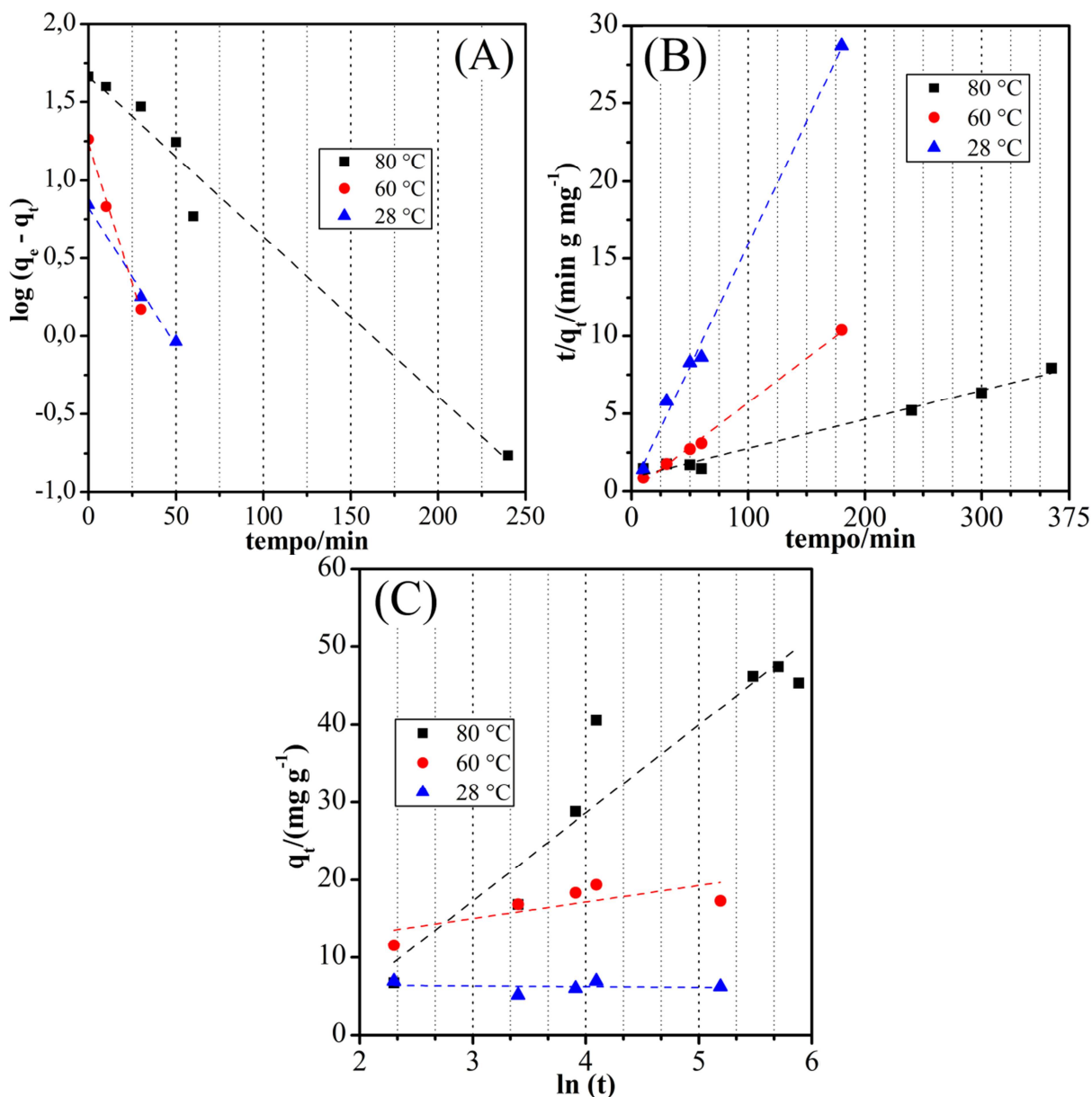


Figura 12. Gráfico da linearização da adsorção de tiofeno pelo Nb(5)ZSM-5 utilizando o MPPO (A), o MPSO (B) e Elovich (C), a diferentes temperaturas.

Os resultados do ajuste linear dos modelos estão sumarizados na **Tabela 3**. E foi observado que os valores obtidos de quantidade adsorvida no equilíbrio calculadas pelos modelos MPPO e MPSO ($q_{e,cal}$) tiveram uma boa aproximação com as quantidade adsorvidas no equilíbrio experimentais (q_e). Apesar disso, em termos de coeficiente de correlação (r^2), o

MPSO foi o que apresentou uma melhor concordância com os dados experimentais em todas as temperaturas (**Tabela 3**). O que sugere que o processo de retirada de tiofeno pelo sistema adsorvente Nb(5)ZSM-5 possa ter como etapa limitante um fenômeno mais complexo de quimissorção. Sendo que o aumento da quantidade adsorvida com o aumento da temperatura, também confirmam esse tipo de fenômeno de adsorção.

Tabela 3. Parâmetros cinéticos de adsorção de tiofeno no adsorvente Nb(5)ZSM-5 sob diferentes temperaturas.

Modelos	Parâmetros	Temperatura (°C)		
		28	60	80
MPPO	K_1 (min^{-1})	0,041	0,082	0,024
	$q_{e,\text{cal}}$ (mg g^{-1})	6,69	17,14	46,22
	q_e (mg g^{-1})	6,1	18,3	46,3
	r^2	0,9932	0,9949	0,9757
MPSO	K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0,178	0,379	$3,738 \times 10^{-4}$
	$q_{e,\text{cal}}$ (mg g^{-1})	6,33	17,53	53,88
	q_e (mg g^{-1})	6,1	18,3	46,3
	r^2	0,9955	0,9960	0,9836
Elovich	α_e ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	$-2,81 \times 10^{-32}$	122,3455	2,5935
	β_e (g mg^{-1})	-10,5922	0,4693	0,0882
	r^2	0,0180	0,5491	0,8889

Ademais, pode ser observado que com o aumento da temperatura a constante cinética do MPSO tende a aumentar (da 28 °C para 60 °C), contudo, nota-se uma grande redução em seu valor no caso da curva de adsorção a 80 °C. O que pode indicar uma alteração na dinâmica global de adsorção do tiofeno no Nb(5)ZSM-5.

4.1.3.2 Processos controlados por difusão

O transporte do adsorvato da fase líquida até a superfície das partículas do adsorvente pode ocorrer em muitas etapas: difusão externa ou por filme, difusão interna (nos poros), difusão superficial e adsorção por poros na superfície do sólido. Estas etapas podem ocorrer tanto em conjunto, como separadamente ou não acontecerem. Para avaliar a magnitude desses

fatores em regular o processo de adsorção estudado, foi avaliada a linearização dos modelos cinéticos de difusão intra-partícula (MDIP) e Bangham.

Dos gráficos de q_t vs $t^{1/2}$ para o MDIP (**Figura 13A**), uma multilinearidade pode ser observada. Esta multilinearidade representa os vários estágios de difusão que podem estar presentes no processo de retirada do adsorvato da solução (CARVALHO *et al.*, 2010; SRIVASTAVA *et al.*, 2005; SRIVASTAVA; SWAMY; *et al.*, 2006). Os valores das constantes de difusão intra-partícula nas diferentes temperaturas estão listados na **Tabela 4**.

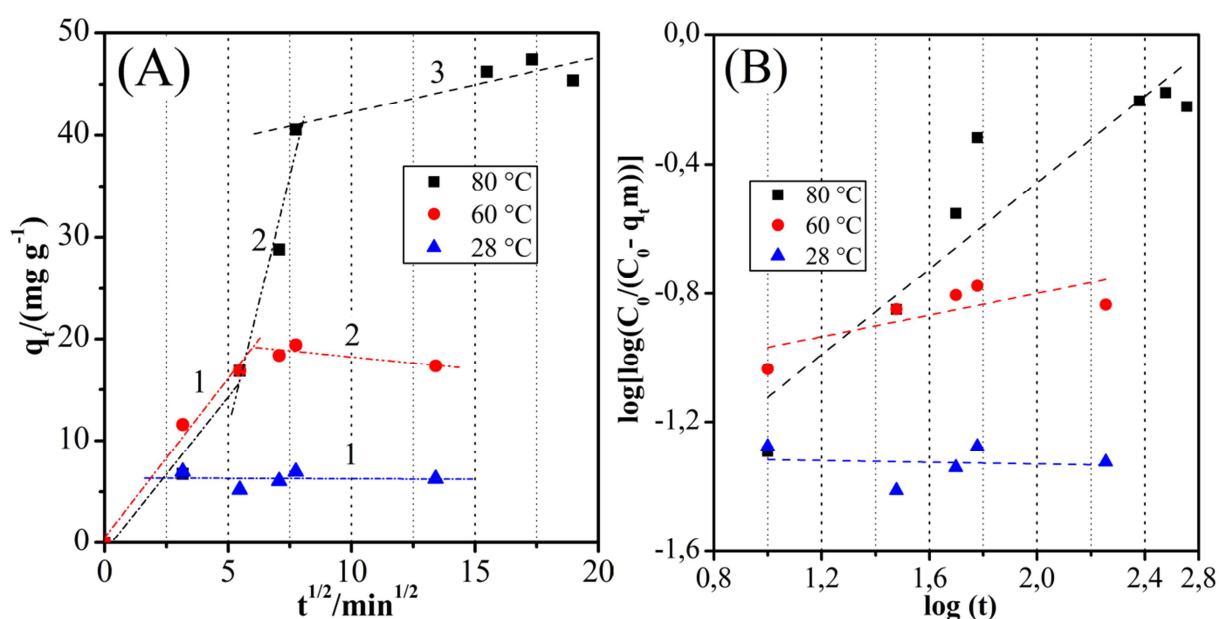


Figura 13. Gráfico da linearização da adsorção de tiofeno pelo Nb(5)ZSM-5 utilizando o MDIP (A) e Bangham (B), a diferentes temperaturas.

Para a curva a 80 °C, foram observadas três retas razoavelmente definidas, enquanto que para as curvas de 60 °C e a temperatura ambiente (28 °C) foram observadas duas e uma reta, respectivamente. O aumento progressivo da multilinearidade, com o aumento da temperatura, pode estar relacionado com o aumento da mobilidade do adsorvato na superfície e/ou no interior do adsorvente, resultando no aparecimento de novas fases com diferentes taxas de difusão. Estes dados também podem indicar que os processos a altas temperaturas, envolvendo quimissorção, são favorecidos. No que tange as etapas da transferência de massa, levando em consideração que o modelo de pseudo-segunda ordem ajustou-se de maneira

razoável aos dados experimentais, é possível afirmar que na curva a 80 °C, por exemplo, a alta temperatura propiciou a chegada do adsorvato nas regiões mais internas do adsorvente através da difusão nos microporos, com possível condensação/polimerização do adsorvato, como relatado nos trabalhos de Yu *et al.* (2002).

Tabela 4. Parâmetros cinéticos do MDIP para a adsorção de tiofeno pelo adsorvente Nb(5)ZSM-5, sob diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	<i>n</i>	<i>K_{dn}</i>	<i>C_n</i>	<i>r</i> ²
80	1	3,0149	-0,834	0,9589
	2	9,9271	-38,433	0,9509
	3	0,5412	36,8378	0,7893
60	1	3,1101	0,5117	0,9850
	2	-0,2416	20,6163	0,6619
28	1	-0,0087	6,3435	0,0020

Para avaliar se o fenômeno de difusão nos poros (difusão interna) é uma etapa determinante no processo, os dados experimentais foram tratados a partir do gráfico de $\log \left[\log \left(\frac{C_0}{C_0 - q_{t,m}} \right) \right]$ vs $\log(t)$ (**Figura 13B**). Dessa forma, os resultados obtidos estão listados na **Tabela 5**.

Como pode ser observado na **Tabela 5**, o modelo não se ajustou de forma aceitável aos resultados experimentais, o que indica que o mecanismo de difusão não é a etapa limitante no sistema (MANE *et al.*, 2007; NAIYA *et al.*, 2009; SRIVASTAVA; SWAMY; *et al.*, 2006; TÜTEM *et al.*, 1998).

Tabela 5. Parâmetros cinéticos do modelo de Bangham para a adsorção de tiofeno pelo adsorvente Nb(5)ZSM-5, sob diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	<i>a_b</i>	<i>K_b</i>	<i>r</i> ²
80	0,6678	0,0338	0,8638
60	0,1687	$1,679 \times 10^{-4}$	0,5683
28	-0,013	$1,144 \times 10^{-4}$	0,0113

4.1.4 Análise de erro

De acordo com os resultados obtidos (**Tabela 6**) foi constatado que os modelos MDIP e MPSO foram os que melhor ajustaram-se aos dados experimentais de adsorção de S a temperatura de 80 °C. Enquanto que, para a curva de 60 °C, o MPPO e o MDIP foram os que melhor se ajustaram, com a maioria dos resultados tendendo a zero (ex.: 0,1688 para χ^2 do modelo difusão intra-partícula). Para a curva de adsorção a 28 °C, o modelo de Bangham demonstrou o melhor ajuste aos dados experimentais.

Considerando que o MPSO contempla equilíbrios mais complexos se comparado ao MPPO. E que o modelo de Elovich avalia o aumento exponencial da taxa de adsorção com o tempo. Nota-se que na transição da temperatura de 60 °C para 80 °C, há uma mudança no modelo melhor ajustado aos dados experimentais, de MPPO para MPSO. Como citado anteriormente, o aumento da adsorção com o aumento da temperatura pode ser associado a uma maior interação do adsorvato com os sítios, e a mudança de pseudo-primeira para pseudo-segunda ordem pode indicar uma maior variedade de interações entre o adsorvato e o adsorvente e, dessa forma, uma maior complexidade no equilíbrio de adsorção de tiofeno.

Já o MDIP representa os diferentes estágios na adsorção: como transferência de massa externa seguida por difusão intra-partícula no macro, meso e microporo (ALLEN *et al.*, 1989; CARVALHO *et al.*, 2010). Enquanto que o modelo de Bangham considera a difusão interna como etapa determinante no processo de adsorção, através da evolução logarítmica da quantidade adsorvida (AHARONI *et al.*, 1979). E como visto nas curvas a 60 °C e 28 °C, é possível notar que a equação de difusão intra-partícula dá lugar a equação de Bangham como modelo cinético melhor ajustado aos dados experimentais. Esta mudança pode indicar que os fenômenos de difusão e fisissorção são as primeiras etapas que ocorrem no sólido.

Tabela 6. Resultados das sete diferentes análises de erro dos modelos cinéticos para adsorção de enxofre, sob diferentes temperaturas, para o sistema adsorvente Nb(5)ZSM-5.

	MPPO	MPSO	Elovich	MDIP	Bangham
80 °C					
SQE	96,36	150,61	213,45	23,94	272,84
SEA	20,66	23,38	29,66	12,69	31,22
X ²	4,05	5,62	9,02	0,17	10,26
MER	16,25	14,10	25,49	8,36	17,25
Δq (%)	25,39	20,09	45,40	13,20	24,56
HYBRID	-16,09	-3,99	-24,94	-5,66	-3,66
MPSD	27,81	22,01	49,73	14,46	26,90
60 °C					
SQE	12,91	37,34	16,56	2,94	19,25
SEA	7,11	9,27	8,74	3,69	9,44
X ²	0,94	2,16	0,99	0,72	1,12
MER	8,98	13,72	10,93	4,27	11,57
Δq (%)	11,65	25,36	13,07	6,08	13,50
HYBRID	14,97	-13,21	-2,43	2,04	-1,36
MPSD	13,46	29,29	15,09	7,01	15,59
28 °C					
SQE	24,94	2,70	Não aplicado [†]	42,12	1,79
SEA	7,32	3,27		9,21	2,72
X ²	10,61	0,45		6,64	0,29
MER	21,86	10,17		9,16	8,65
Δq (%)	35,89	12,42		10,96	10,63
HYBRID	27,73	1,70		-1,79	-0,84
MPSD	41,44	14,34		12,65	12,28

Notas: [†] os parâmetros obtidos para este modelo não permitiram a criação da curva teórica e, conseqüentemente, não tornou possível a análise de erro.

É também observado que o coeficiente de correlação (r^2), em alguns casos, é discordante com os resultados da análise de erro. Apesar do r^2 ser um importante indicador para avaliar o ajuste dos modelos aos dados experimentais, ele não representa com segurança

a desempenho dos modelos em comparação com todos os dados, dessa forma, a necessidade da análise de erro.

Dessa forma, o sistema sólido-líquido, aqui estudado, apresenta, através da modelagem cinética e análise de erro, contribuições importantes de vários tipos de adsorção, as quais resultam na quantidade adsorvida total de S pelo sistema adsorvente Nb(5)ZSM-5. Sendo que em determinadas condições (como altas ou baixas temperaturas) prevalece um dos tipos de adsorção e/ou os fenômenos de transferência de massa. Ademais, os resultados obtidos através da análise de erro podem ser visualizados na **Figura 14**.

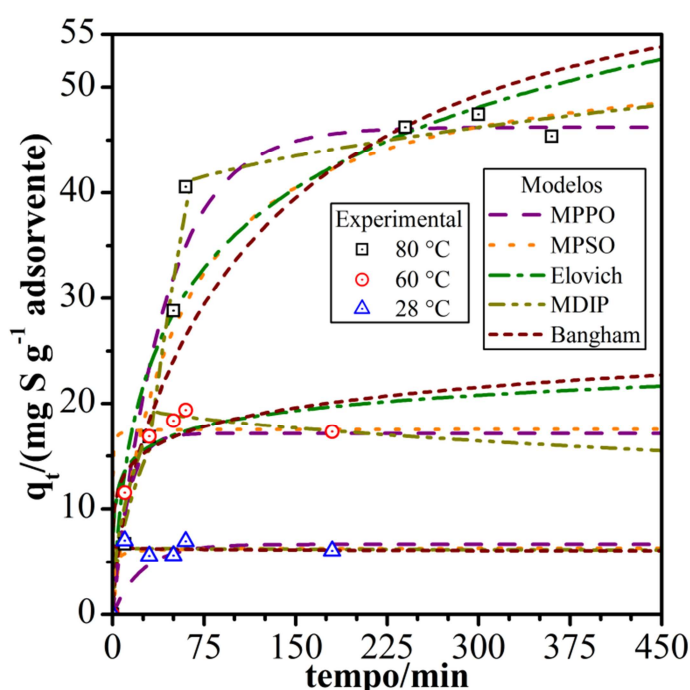


Figura 14. Comparação entre os modelos cinéticos ajustados e os dados experimentais de adsorção de tiofeno, a diferentes temperaturas, para o sistema adsorvente Nb(5)ZSM-5.

4.1.5 Estudo termodinâmico de adsorção

O efeito da temperatura, como um fator determinante para a adsorção do S pelo Nb(5)ZSM-5, foi estudado na faixa de temperatura de 28 °C a 80 °C. Com os valores de K_t , obtidos através da **equação 14** para as três temperaturas de adsorção, e através do gráfico de $\ln K_t$ vs $1/T$ (**Figura 15**) foi possível chegar aos parâmetros termodinâmicos ΔG° , ΔH° e ΔS° , os quais estão sumarizados na **Tabela 7**.

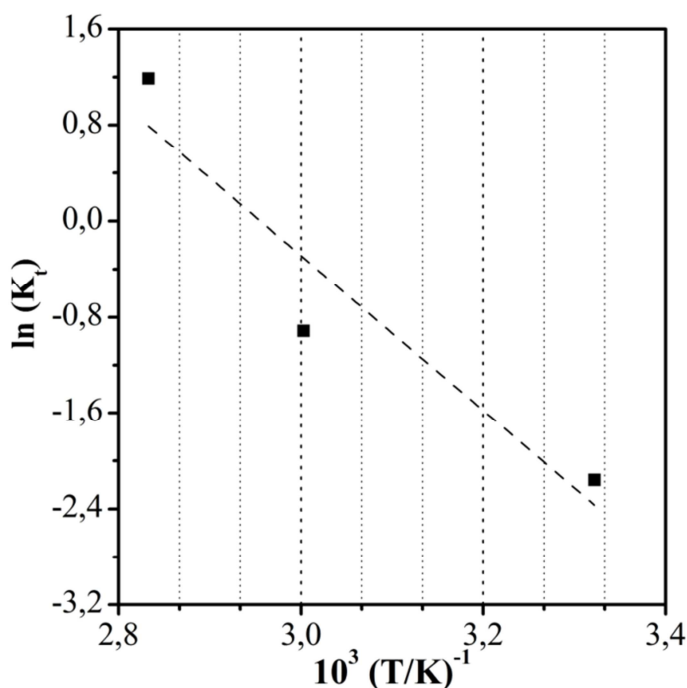


Figura 15. Gráfico de van't Hoff da adsorção de S pelo sistema adsorvente Nb(5)ZSM-5.

Tabela 7. Constantes termodinâmicas calculadas da adsorção de S pelo sistema adsorvente Nb(5)ZSM-5, sob diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	r^2
80	-3,5	53,71	158,73	0,9002
60	2,5			
28	5,4			

De acordo com os resultados apresentados na **Tabela 7** observou-se que a baixas temperaturas (28 °C e 60 °C) o ΔG° é positivo, entretanto, a 80 °C o valor torna-se negativo, mostrando que os fenômenos de adsorção que surgem com o aumento da temperatura são espontâneos. O valor da variação da entalpia de adsorção (ΔH°) sendo positivo confirma os resultados apresentados pelo estudo cinético. E a variação de entropia, também sendo positiva, indica que o aumento de temperatura permite um aumento dos graus de liberdade do soluto, sendo ocasionado, por exemplo, pelo aumento no volume livre em associação com o aumento da mobilidade do adsorvato e decréscimo nas forças e interações retardantes no processo de difusão (LATAYE *et al.*, 2009; PRASAD; SRIVASTAVA, 2009; RANJAN *et al.*, 2009).

4.2 SISTEMAS ADSORVENTES Nb(x)CCA

4.2.1 Caracterização dos materiais adsorvente

Os padrões de DRX das amostras Nb(x)CCAI (**Figura 16A**) mostraram uma reflexão alargada em $22^\circ/2\theta$ o qual pode estar associado a cristobalita dispersa desordenadamente (DELLA *et al.*, 2001; FREITAS *et al.*, 2000, 2004; HAMAD; KHATTAB, 1981; HANNA *et al.*, 1984; LANNING, 1963). Por outro lado, não foi observado reflexões associadas às prováveis fases cristalinas de outros compostos inorgânicos presentes na CCA, como K_2O , Na_2O , CaO , MgO , Al_2O_3 e Fe_2O_3 . Isto pode estar relacionado com o fato da sílica ser o componente majoritário na CCA amorfa, constituindo mais de 92% do sólido (FOLETTTO *et al.*, 2005; XU *et al.*, 2012).

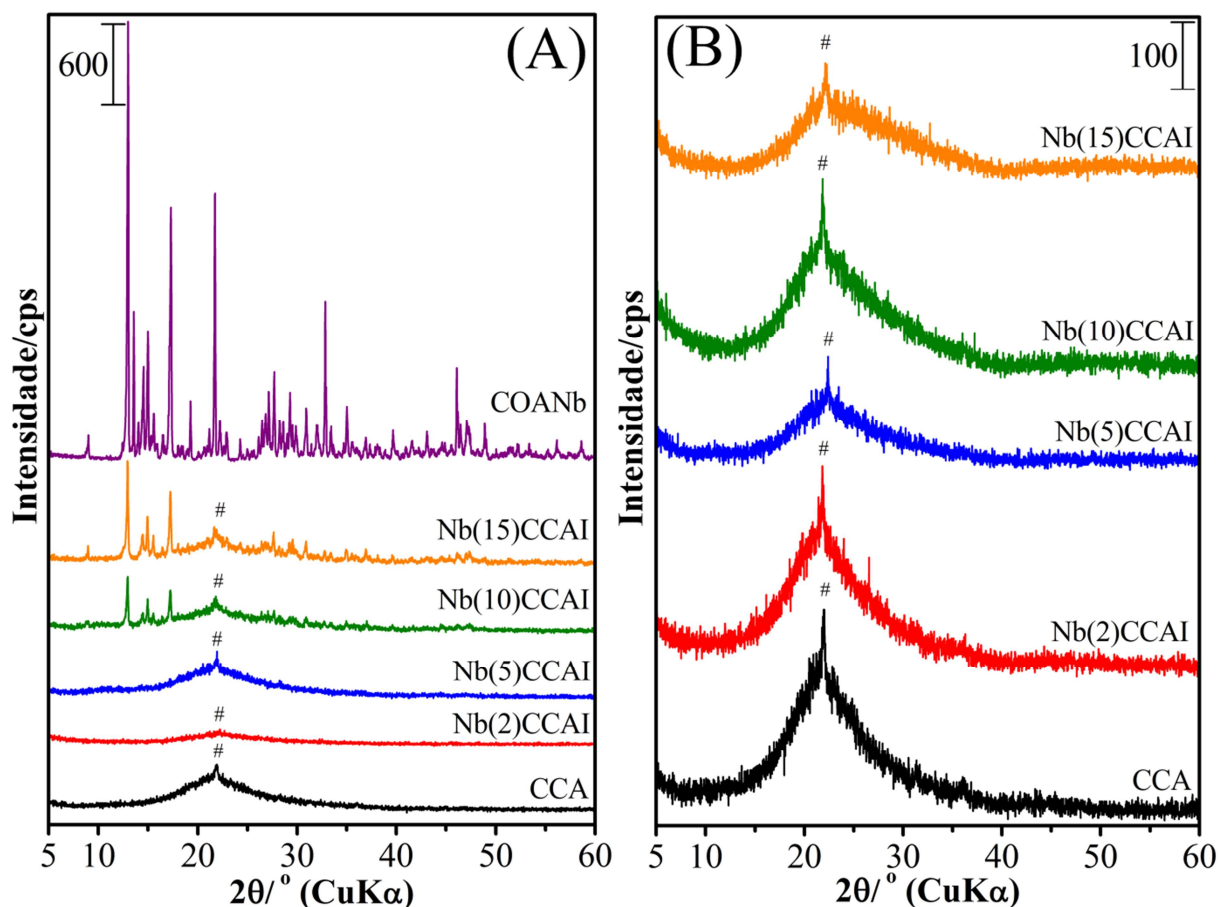


Figura 16. Difractogramas de Raios-X dos adsorvente Nb(x)CCAI ($x = 2, 5, 10$ e 15 % m/m de Nb_2O_5) e o precursor de nióbio (COANb) não calcinados (A); e calcinados a $300^\circ C/6$ h (B). # = cristobalita dispersa desordenadamente.

Também foi possível observar que não houve mudança qualitativa na estrutura do suporte após impregnação com Nb_2O_5 , assim como no sistema adsorvente Nb(5)ZSM-5. Todos os adsorventes apresentaram em sua estrutura a reflexão característica da cristobalita desordenada. Ademais, foi possível observar o surgimento de reflexões na região de $7\text{--}20^\circ/2\theta$ e $25\text{--}50^\circ/2\theta$ naqueles adsorventes com concentrações acima de 10 % de Nb_2O_5 , atribuídas ao precursor de nióbio, como pode ser observado na **Figura 16A**.

Quando calcinados a $300^\circ\text{C}/6\text{ h}$, os adsorventes Nb(x)CCAI apresentaram o mesmo padrão da sílica amorfa (**Figura 16B**), estando em concordância com outros estudos de tratamento térmico da CCA em que a presença de sílica amorfa ou cristalina está diretamente relacionada à temperatura e ao método de obtenção da cinza (DELLA *et al.*, 2001; NAIR *et al.*, 2008). Também não foram encontradas reflexões relacionadas ao Nb_2O_5 , sugerindo que o mesmo encontra-se sob a forma amorfa na matriz CCA. Além disso, não foi registrada nenhuma das reflexões apresentadas nos difratogramas das amostras sem calcinação, indicando a eliminação da parte orgânica do precursor de nióbio. Tais conclusões puderam ser confirmadas na espectroscopia de infravermelho e na análise térmica.

De acordo com Harima⁴ (1997 citado por MOREIRA, 2002, p. 41), a temperatura de cristalização da sílica contida na casca de arroz situa-se em torno de 980°C . Sendo confirmado pelos trabalhos de Moreira (2002), que afirma que a CCA obtida a 700°C apresenta picos alargados em $23^\circ/2\theta$, característico de SiO_2 amorfo, e apenas sob aquecimento de 1000°C foram observados picos bastante estreitos, identificados como a fase α -cristobalita.

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) apresentou bandas características do COANb e da CCA para as amostras de Nb(x)CCAI não calcinadas (**Figura 17A**).

⁴ HARIMA, E. **Estabilização da Fase β e obtenção da Fase α da Cristobalita a partir do Resíduo da Casca de Arroz Queimada**. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade de São Carlos, São Paulo, 1997.

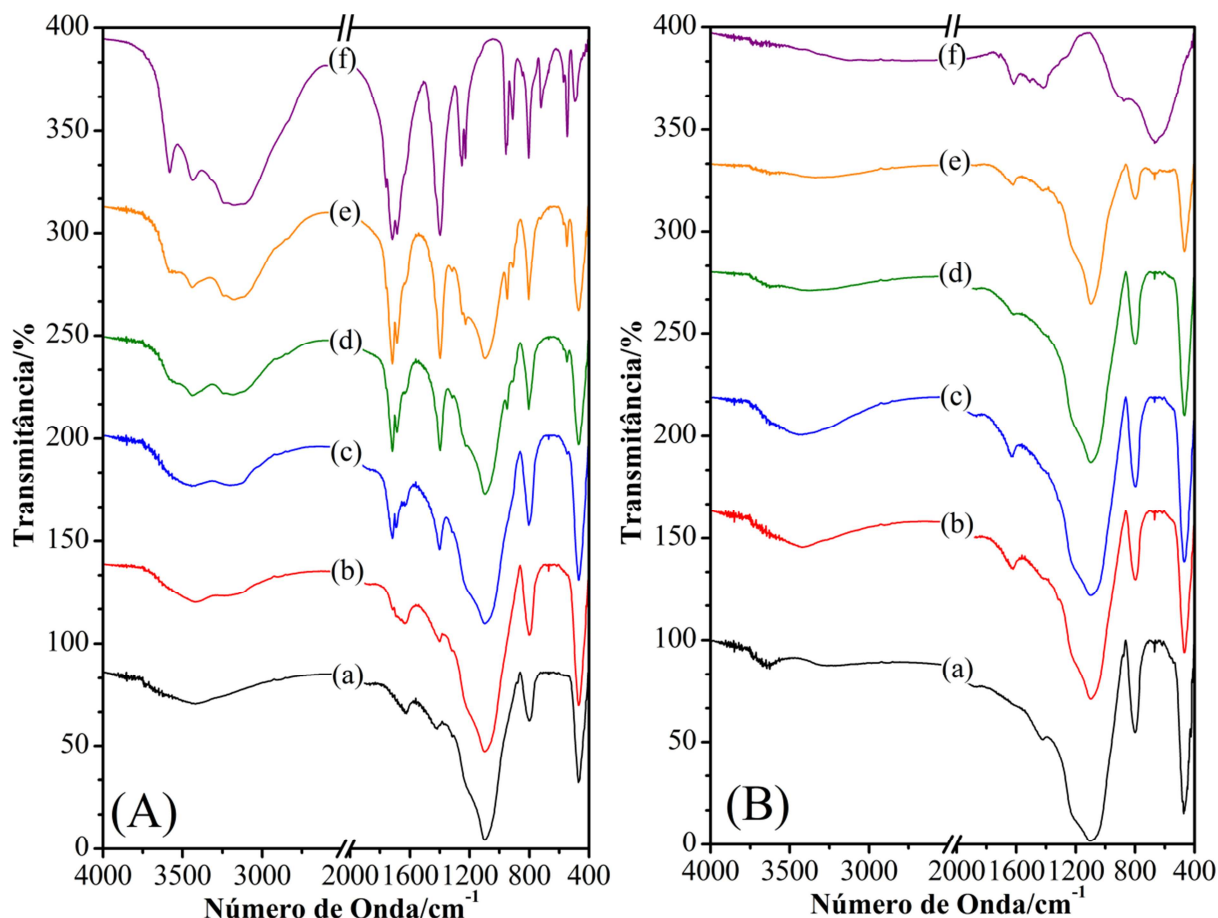


Figura 17. Espectro de FT-IR das amostras não calcinadas (A); e calcinadas (B) com: 0% de Nb_2O_5 (CCA) – (a); 2% (Nb(2)CCAI) – (b); 5% (Nb(5)CCAI) – (c); 10% (Nb(10)CCAI) – (d); 15% (Nb(15)CCAI) – (e); e o precursor de Nb (COANb) – (f).

O espectro da CCA (**Figura 17A – espectro a**) apresenta em 3431 cm^{-1} uma ampla banda de absorção relativo à presença de grupamentos –OH de silanois (Si–OH) e siloxanos (Si–O–Si–OH), sendo possível confirmar tais estiramentos pela absorção intensa em 1096 cm^{-1} , atribuída a vibrações de estiramento assimétrico Si–O–Si (CHAVES *et al.*, 2009). Já as bandas em 793 e 467 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramento simétrico Si–O–Si e ao tipo de ligação Si–O , respectivamente (CHAVES *et al.*, 2009).

O COANb (**Figura 17A – espectro f**) apresenta absorções relativas aos grupamentos –OH em $\sim 3588\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 3438\text{ cm}^{-1}$, sendo que este último é coincidente com o observado para o grupo hidroxila pertencente a CCA. E na mesma região também pode ser observado a absorção em $\sim 3178\text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento N–H do amônio presente no complexo. Os picos de absorção em ~ 547 e $\sim 495\text{ cm}^{-1}$ apresentam vibrações associadas as ligações do tipo

Nb–O, já as absorções em ~ 947 e ~ 910 cm^{-1} estão associadas as ligações Nb=O (SU *et al.*, 2009).

Com a mistura do COANb e CCA, na preparação dos adsorventes Nb(x)CCAI, os espectros dos adsorventes Nb(2)CCAI, Nb(5)CCAI, Nb(10)CCAI e Nb(15)CCAI (**Figura 17A – espectros b a e**) exibiram as absorções tanto do COANb quanto da CCA, evidenciando que não houve uma modificação aparente na estrutura química característica da CCA. Sendo que ao calcinar as amostras (a 300 °C/6 h) contendo Nb (**Figura 17B**), a decomposição dos ligantes do precursor de nióbio é confirmada pelo desaparecimento das absorções referentes ao COANb (SU *et al.*, 2009).

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (**Figura 18A**) apresentaram perfis característicos de materiais mesoporosos do tipo IV, com histerese do tipo H3, relacionados a poros do tipo fenda (SING *et al.*, 1985). A área superficial das amostras foi obtida pelo modelo de BET (S_{BET}), e no caso da CCA pura e calcinada, o $S_{\text{BET}} = 23,6$ m^2 g^{-1} (**Tabela 8**).

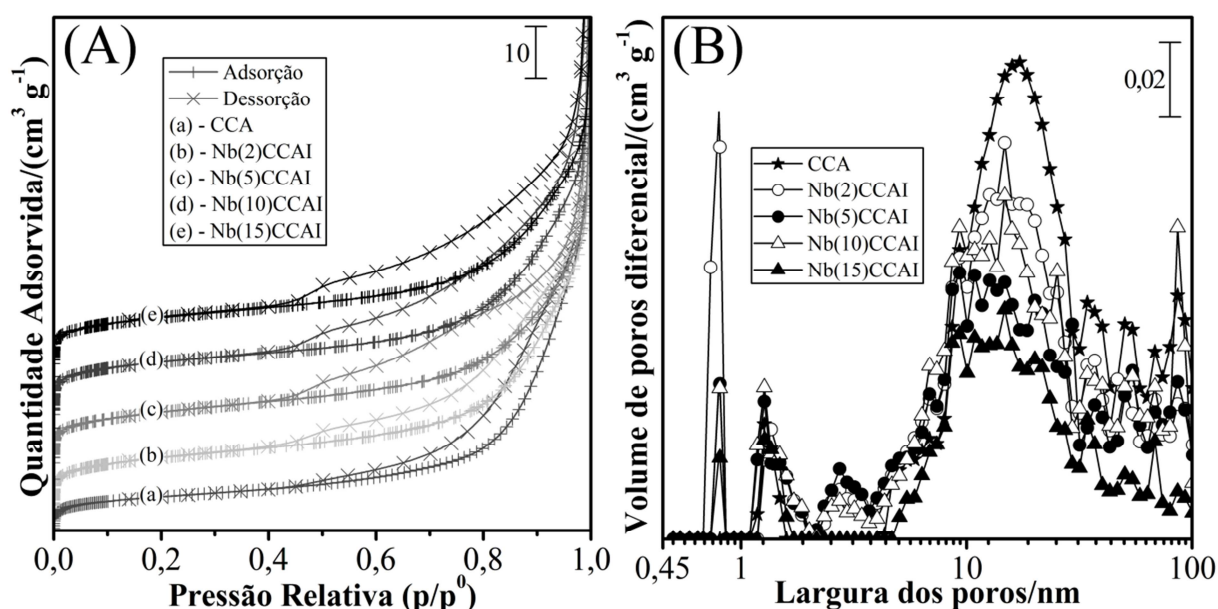


Figura 18. Isotermas de fisissorção de N₂ (A) e distribuição de poros por modelagem DFT (B) das amostras de CCA e dos adsorventes Nb(x)CCAI calcinados a 300 °C/6 h.

Barros *et al.* (2008) afirma que a impregnação do Nb₂O₅ aumenta a área superficial dos suportes, e foi possível notar essa característica em toda a série de adsorventes

impregnados com nióbio. Contudo, nos adsorventes com 10 % ao mais do pentóxido de nióbio, foi possível notar uma ligeira redução na S_{BET} (**Tabela 8**). Na região dos mesoporos (**Figura 18B**), observa-se que há uma diminuição do volume total de poros à medida que é adicionado o óxido de nióbio. E essa diminuição do volume, assim como a da S_{BET} , provavelmente está associada à presença do óxido nos mesoporos da CCA.

Tabela 8. Parâmetros de superfície dos sistemas adsorventes Nb(x)CCAI.

Amostra	Área ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)		Volume ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	
	BET	Microporo (t-plot) [†]	Superfície externa (t-plot) [†]	Microporo (t-plot) [†]
CCA	23,6	4,4	19,2	$1,9 \times 10^{-3}$
Nb(2)CCAI	44,8	21,5	23,3	$8,8 \times 10^{-3}$
Nb(5)CCAI	47,8	25,4	22,3	$1,1 \times 10^{-2}$
Nb(10)CCAI	47,3	26,6	20,7	$1,1 \times 10^{-2}$
Nb(15)CCAI	42,2	19,9	22,4	$8,2 \times 10^{-3}$

Notas: [†] resultados obtidos a partir da área superficial de BET.

As micrografias de MEV, obtidas para as amostras de CCA pura e calcinada, Nb(2)CCAI, Nb(5)CCAI e Nb(15)CCAI, mostraram que após a impregnação do Nb_2O_5 o tamanho médio das partículas foi reduzido, **Figura 19b, 19c e 19d** em comparação com a **Figura 19a**. Contudo, partículas superiores a 100 μm ainda podem ser visualizadas. No que diz respeito à forma das partículas da CCA, estas ainda mantêm a estrutura da epiderme da casca de arroz (DELLA *et al.*, 2001; FOO; HAMEED, 2009), mesmo após a queima e impregnação do Nb.

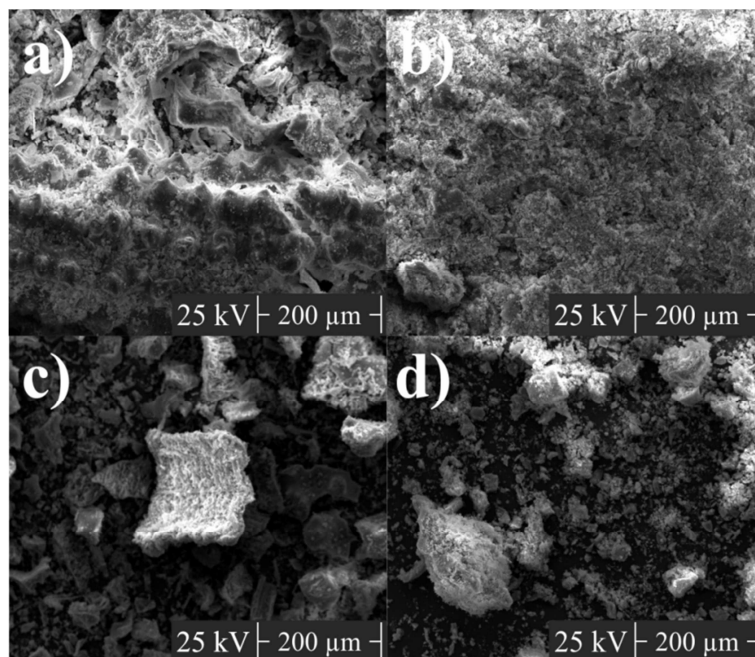


Figura 19. Imagens por MEV, a 25 kV, da CCA (a) e dos adsorventes Nb(2)CCAI (b), Nb(5)CCAI (c) e Nb(15)CCAI (d) calcinados a 300 °C/6 h.

A análise termogravimétrica das amostras de Nb(x)CCAI, apresentaram sete picos de perda de massa, pelas curvas de DTG (**Figura 20A**), as quais estão associadas a sete eventos nas curvas DTA (**Figura 20B**): (i) um pico exotérmico discreto em 50 °C referente à água fisicamente e quimicamente adsorvidas na CCA (DELLA *et al.*, 2001), o qual aparece nos sistemas Nb(x)CCAI mas não aparece para o precursor de Nb (COANb); (ii) um pico endotérmico em 110 °C que esta associado a desidratação do precursor de Nb originando um complexo anidro (CARNITI *et al.*, 2008; SU *et al.*, 2009; UBALDINI *et al.*, 2006); (iii) três picos endotérmicos entre 145 a 300 °C estando relacionados à decomposição dos ligantes oxalato e a liberação da amônia, sendo que estes eventos ficam mais aparentes a medida que a quantidade de Nb aumenta nas amostras Nb(x)CCAI (CARNITI *et al.*, 2008; SU *et al.*, 2009); (iv) dois eventos exotérmicos localizados em 310 e 420 °C (estes eventos estão deslocados para temperaturas mais altas nos sistemas Nb(x)CCAI), associados com a combustão do carbono presente na CCA como evidenciado por Della *et al.* (2001); (v) e um último evento localizado em 585 °C e que está associado à completa conversão do complexo oxalato amoniacal de Nb em Nb₂O₅, sendo que nesta região também ocorre a transição de fase do Nb

amorfo para a fase cristalina hexagonal ou ortorrômbica (BARROS *et al.*, 2008; BRAGA *et al.*, 2008; CARNITI *et al.*, 2008; SU *et al.*, 2009).

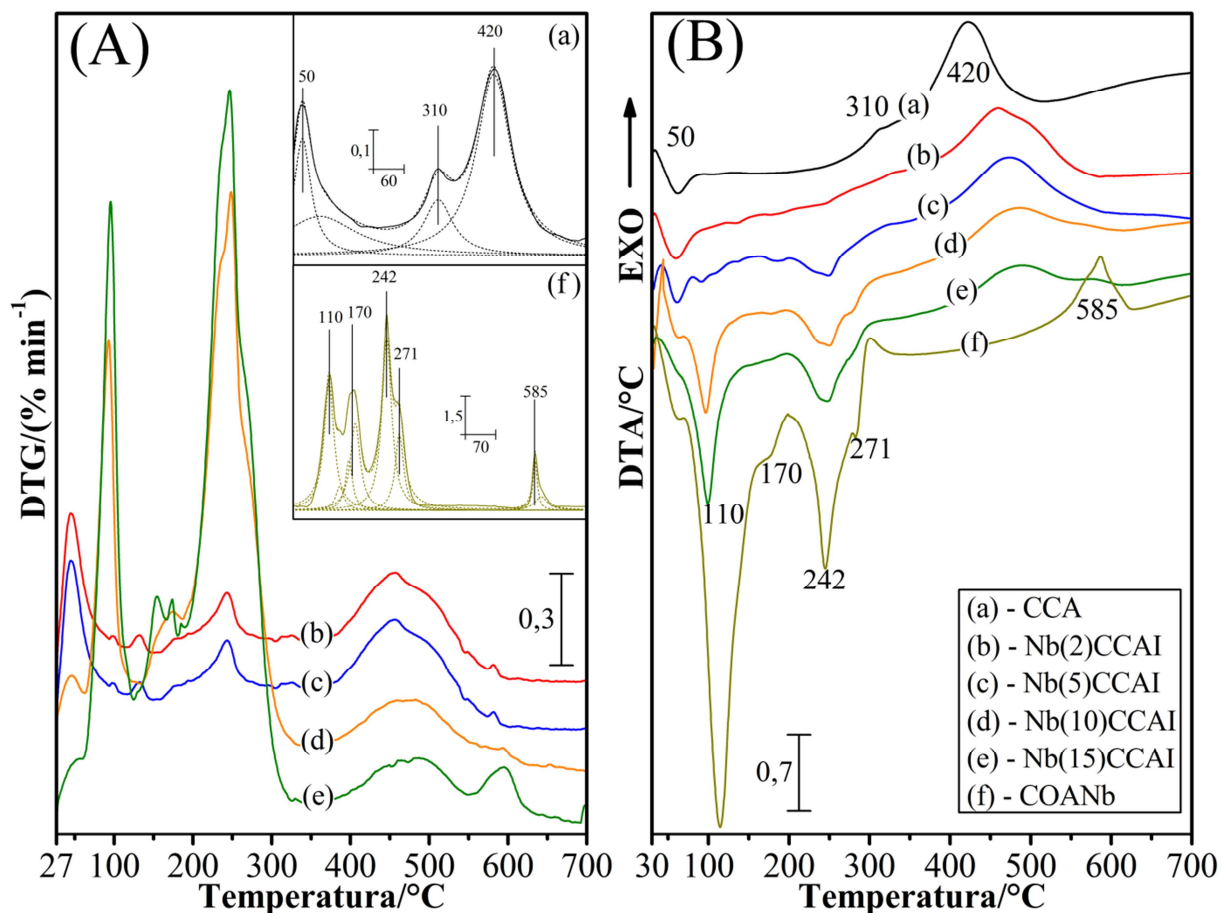


Figura 20. Curva DTG (A) e DTA (B) das amostras de CCA, COANb e os adsorventes Nb(x)CCAI ($x = 2, 5, 10$ e 15 % m/m de Nb₂O₅).

4.2.2 Efeito do teor de Nb₂O₅ e do modo de impregnação na adsorção

As reações de adsorção de S permitiram observar o desempenho dos adsorventes Nb(x)CCAI e Nb(x)CCAA em contato com o combustível modelo. Nesse sentido, fez-se a leitura da concentração de enxofre (em tiofeno) por fluorescência de raios X (FRX) no combustível.

Resultados obtidos para os sistemas adsorvente Nb(x)CCAI (impregnação incipiente) mostraram melhor desempenho para o adsorvente Nb(5)CCAI, restando uma concentração no combustível de 276 mg L⁻¹ de S. Os demais resultados obtidos nos testes de adsorção, para o mesmo combustível modelo (solução de C₀ = 628 mg L⁻¹) estão mostrados na **Figura 21**, que

exibe, do mesmo modo, a quantidade de miligramas de enxofre adsorvida da solução por grama de adsorvente e o rendimento total da remoção de S do combustível modelo.

Com relação ao nióbio na CCA, sua presença melhorou significativamente a capacidade de adsorção do material, sendo destacado o adsorvente Nb(5)CCAI, que atingiu $36,6 \text{ mg g}^{-1}$ de quantidade adsorvida, mais que o dobro obtido pela CCA pura. Nos adsorventes com concentrações de Nb_2O_5 superiores ou iguais a 10 % no suporte, foram observadas sucessivas perdas na capacidade adsortiva, aproximadamente 20 %.

Resultado semelhante foi obtido no estudo feito por Barros *et al.* (2007), indicando que a perda na capacidade de adsorção estava associada ao excesso da monocamada do óxido de nióbio na matriz ZSM-5.

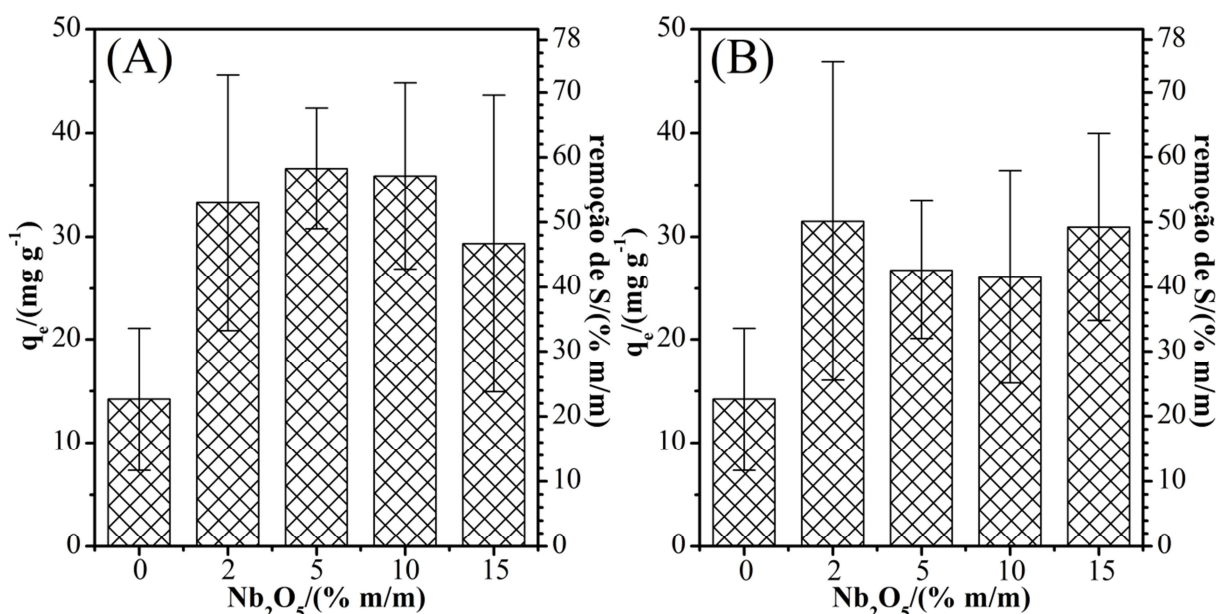


Figura 21. Adsorção de S pelos adsorventes Nb(x)CCAI – (A); e Nb(x)CCAA – (B), em função do teor (%) de Nb_2O_5 presente.

O mesmo foi feito para os sistemas adsorventes Nb(x)CCAA (impregnação aquosa), e os resultados obtidos estão mostrados na **Figura 21B**. Um padrão inverso foi encontrado para eles, indicando que o Nb(2)CCAA foi o que obteve a maior quantidade adsorvida. Quando o teor do óxido aumenta, observa-se uma perda gradativa da quantidade adsorvida, contudo, para o adsorvente com 15 % de Nb_2O_5 a quantidade adsorvida aumenta novamente.

Apesar dos resultados de adsorção dos adsorventes Nb(x)CCAI e Nb(x)CCAA apresentarem conclusões diferentes para a melhor proporção do óxido no suporte, é possível notar que o desvio padrão dos resultados estão muito próximos, tornando os resultados estatisticamente iguais. Apesar disso, pode ser observado que há uma diferença significativa entre os sistemas Nb(x)CCAA ou Nb(x)CCAI e a CCA pura. Dessa forma, foi selecionado o adsorvente Nb(5)CCAI para os estudos de cinética e termodinâmica pois obteve a maior média de quantidade adsorvida.

Dessa forma, de acordo com esses resultados para a CCA e os resultados obtidos por Barros *et al.* (2007) para a ZSM-5, fica evidente que o óxido de Nb possui um papel importante na adsorção do S, sob a forma de tiofeno, no combustível modelo. Contudo também é possível concluir que existe uma parcela das moléculas de tiofeno que também interagem com o suporte, confirmando o que foi encontrado na fisissorção de N₂ para o Nb(5)ZSM-5. Além disso, também é plausível afirmar que o método utilizado para a impregnação do óxido de nióbio pode afetar sua dispersão, e consequentemente, a sua capacidade de adsorver o tiofeno, de forma semelhante ao observado por Carniti *et al.* (2008).

4.2.3 Efeito da dosagem de adsorvente na adsorção

As reações de dessulfurização também permitiram observar o desempenho do adsorvente Nb(5)CCAI em contato com o combustível modelo ($C_0 = 624 \text{ mg L}^{-1}$), em diferentes dosagens, podendo ser avaliado qual a menor quantidade de adsorvente que permite a maior quantidade adsorvida de S.

De acordo com os resultados da **Figura 22**, o adsorvente Nb(5)CCAI adicionado ao combustível modelo na dosagem de 10 g L^{-1} apontou resultados significativos para a adsorção de tiofeno, próximo de 34 mg g^{-1} . No caso de dosagens $\geq 10 \text{ g L}^{-1}$, as quantidades adsorvidas não aumentaram de forma significativa. Dessa forma, o custo-benefício da aplicação desse adsorvente torna-se maior em dosagens iguais a 10 g L^{-1} .

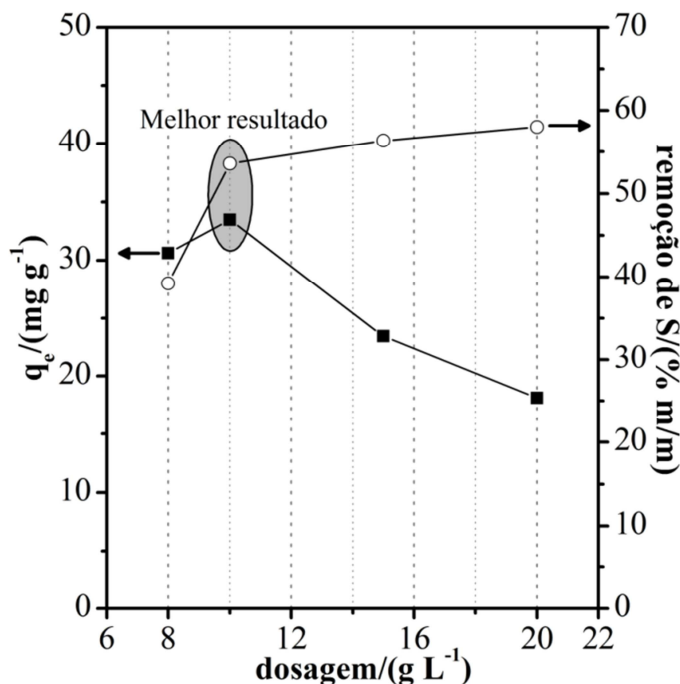


Figura 22. Adsorção de S pelo adsorvente Nb(5)CCAI em função da dosagem de adsorvente no combustível modelo.

Resultados semelhantes foram obtidos por Srivastava *et al.* (2008), indicando que a partir de 10 g L^{-1} a remoção de S também torna-se constante. O fato é que, quando a dosagem aumenta, o aumento na remoção de S pode ser relacionado com a ampliação da disponibilidade de área de superfície e de sítios de adsorção. Dessa forma, para pequenas dosagens, a superfície do adsorvente torna-se rapidamente saturada com o adsorvato e, conseqüentemente, a concentração deste na solução torna-se maior. Para dosagens $\geq 10 \text{ g L}^{-1}$, os efeitos de agregação de partículas tornam-se significativos, o que leva a uma diminuição da área superficial e um aumento do caminho difusional (LATAYE *et al.*, 2009; SRIVASTAVA; MALL; *et al.*, 2006).

Além disso, o adsorvente encontra-se em um sistema sob forte agitação, porém constante. Logo, o aumento de material adsorvente afetará mais a quantidade de sólido depositado na região de menor agitação, do que a em suspensão. Nessa situação, o material em suspensão (em quantidade aparentemente constante) está mais disponível para interação com o tiofeno do que o material depositado. Essa característica também pode ser a possível

causa da remoção de S relativamente constante para as dosagens entre 10 a 20 g L⁻¹, e a quantidade adsorvida reduzir progressivamente nessa faixa.

4.2.4 Efeito do tempo e temperatura na adsorção

Para o sistema adsorvente Nb(5)CCAI, a **Tabela 9** apresenta os resultados da adsorção de S, sob a forma de tiofeno, a 28 °C até 80 °C, de 10 a 240 min. E os resultados demonstram que quando a 80 °C e após 240 min, o nível de remoção de S obtido é próximo a 50 %.

Tabela 9. Análise química por FRX da concentração de enxofre na solução.

Tempo (min)	Remoção de S (% m/m) [†]		
	28	60 °C	80 °C
10	15,8	17,0	13,7
20	16,5	19,8	19,9
30	17,6	22,0	24,9
40	---	23,6	28,6
50	---	24,7	---
60	18,4	24,8	37,9
120	19,8	---	46,2
180	20,3	26,7	48,4
240	20,4	27,1	48,1

Notas: [†] cálculo a partir do teor inicial de S em tiofeno do combustível modelo (C₀ = 621,08 mg L⁻¹).

Na **Figura 23** pode ser observado que o adsorvente obteve seu tempo de saturação ou tempo inicial de equilíbrio (t_e) de adsorção próximo de 50 minutos, sendo que a quantidade de S adsorvida (sob a forma de tiofeno) no equilíbrio (q_e) pelo sólido foi de aproximadamente 30,3 mg g⁻¹, para a isoterma a 80 °C. À medida que a temperatura decresce de 60 °C para 28 °C, tanto t_e quanto q_e também reduzem (18 min; 16,9 mg g⁻¹ e 11 min; 12,7 mg g⁻¹, respectivamente). Ou seja, a variação da 28 °C para 80 °C, provoca um aumento significativo na quantidade de S adsorvido (aproximadamente 139 %). Demonstrando que a temperatura

também exerce um efeito relevante na capacidade de adsorção desse tipo de material adsorvente, e indicando a ocorrência de um evento endotérmico.

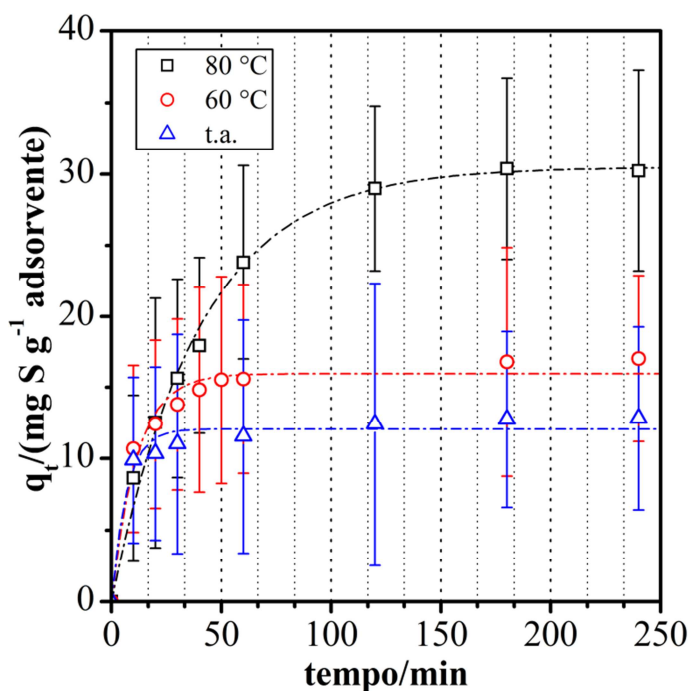


Figura 23. Adsorção de S pelo adsorvente Nb(5)CCAI em *iso*-octano/tiofeno em função do tempo, a diferentes temperaturas.

4.2.5 Estudo cinético de adsorção

4.2.5.1 Processos controlados por adsorção química (quimissorção)

Para os sistema adsorvente Nb(5)CCAI, as **Figura 24A**, **Figura 24B** e **Figura 24C** apresentam os ajustes lineares para MPPO, MPSO e Elovich, respectivamente. E os parâmetros cinéticos destes modelos estão sumarizados na **Tabela 10**.

Os modelos MPPO e MPSO foram novamente os que melhor ajustaram-se aos dados experimentais, em todas as temperaturas. Sendo que entre os dois modelos, o MPSO obteve os melhores r^2 , com desvios menores que 2 %. Além disso, foi observado também que o K_2 tende a reduzir à medida que a temperatura aumenta. Evidenciando que há uma redução da velocidade de adsorção com o aumento da temperatura.

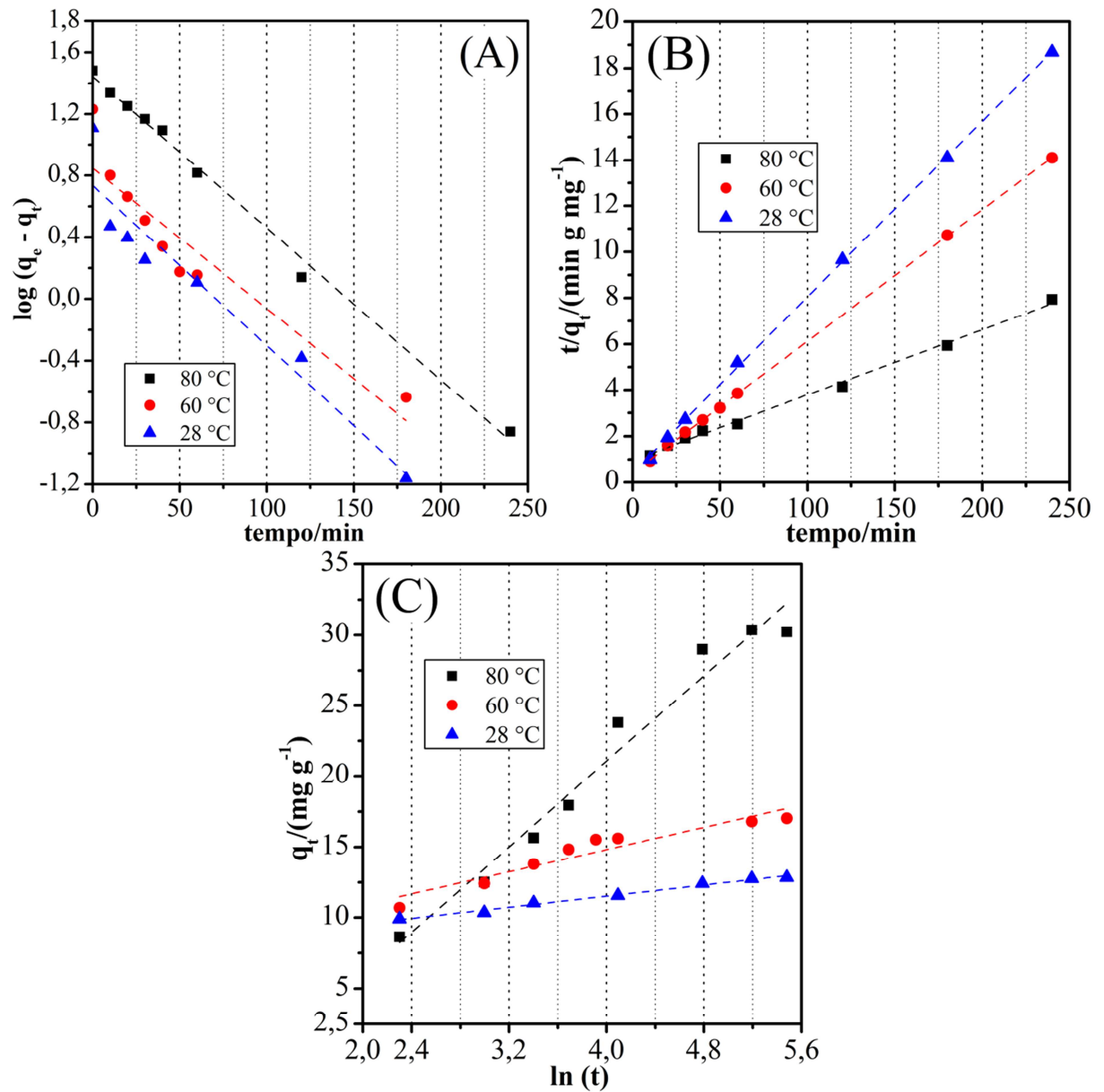


Figura 24. Gráfico da linearização da adsorção de tiofeno pelo Nb(5)CCAI utilizando o MPPO (A), o MPSO (B) e Elovich (C), a diferentes temperaturas.

Tabela 10. Parâmetros cinéticos de adsorção de tiofeno no adsorvente Nb(5)CCAI sob diferentes temperaturas.

Modelos	Parâmetros	Temperatura (°C)		
		28	60	80
MPPO	K_1 (min ⁻¹)	$2,39 \times 10^{-2}$	$2,09 \times 10^{-2}$	$2,27 \times 10^{-2}$
	$q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹)	5,43	7,03	27,80
	q_e (mg g ⁻¹)	12,7	16,9	30,3
	r^2	0,9257	0,8745	0,9946
MPSO	K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	$1,39 \times 10^{-2}$	$7,81 \times 10^{-3}$	$8,49 \times 10^{-4}$
	$q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹)	13,11	17,52	35,26
	q_e (mg g ⁻¹)	12,7	16,9	30,3
	r^2	0,9997	0,9999	0,9960
Elovich	α_e (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	2143,62	69,09	2,24
	β_e (g mg ⁻¹)	1,01	0,51	0,13
	r^2	0,9891	0,9102	0,9711

4.2.5.2 Processos controlados por difusão

Ajustando os dados experimentais obtidos para o sistema adsorvente Nb(5)CCAI ao MDIP, foi observado também a presença de uma multilinearidade (**Figura 25A**). Contudo, para as curvas a 80 e 60 °C foi observado apenas duas retas e uma reta para curva a temperatura ambiente. A visualização de uma multilinearidade no ajuste para o MDIP indica que pode haver mais de uma etapa de difusão nesse tipo de material, assim como foi encontrado para o sistema adsorvente Nb(5)ZSM-5. Entretanto, um menor número de retas pode indicar que as etapas de difusão nesse tipo de adsorvente ocorre de maneira mais simples, em um menor número de etapas, se comparados com o Nb(5)ZSM-5. Podendo estar associado ao tamanho maior das partículas do Nb(5)CCAI, ou da ausência de microporosidade no suporte CCA. Os valores das constantes do modelo nas diferentes temperaturas estão listados na **Tabela 11**.

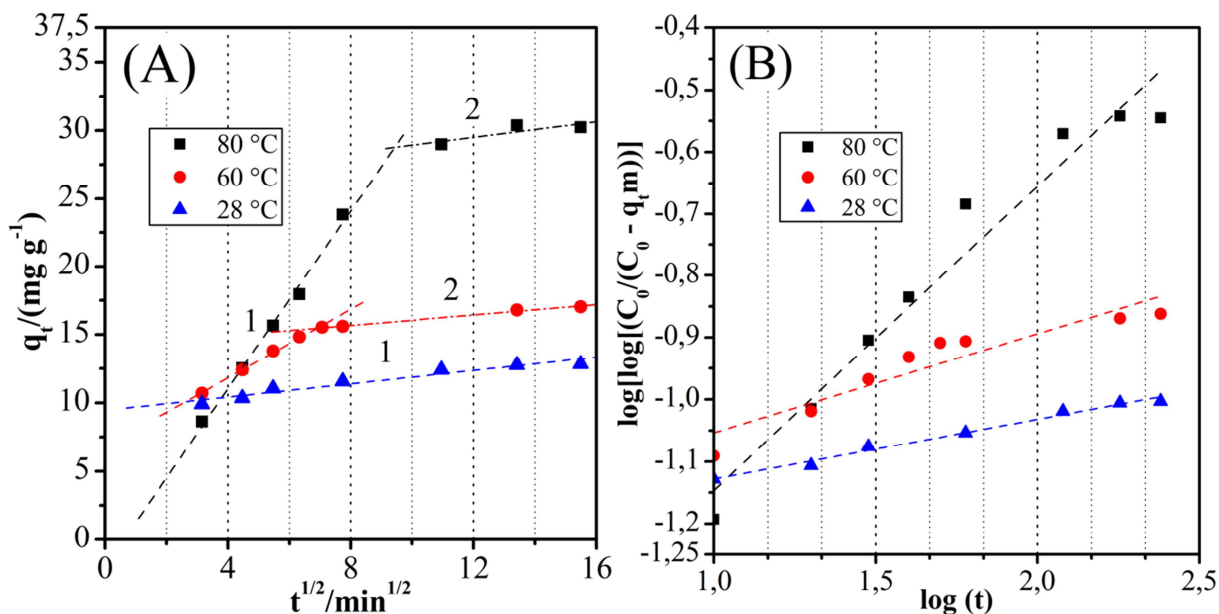


Figura 25. Gráfico da linearização da adsorção de tiofeno pelo Nb(5)CCAI utilizando o MDIP (A) e Bangham (B), a diferentes temperaturas.

Tabela 11. Parâmetros cinéticos do MDIP para a adsorção de tiofeno pelo adsorvente Nb(5)CCAI, sob diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	n	K_{dn}	C_n	r^2
80	1	3,26	-2,01	0,9930
	2	0,28	26,11	0,7130
60	1	1,26	6,80	0,9965
	2	0,19	14,15	0,9877
28	1	0,24	9,45	0,9397

A avaliação da difusão interna como etapa determinante no processo de adsorção de S pelo adsorvente Nb(5)CCAI também foi realizada (**Figura 25B**) e os resultados obtidos estão apresentados na **Tabela 12**.

Ao contrário dos resultados obtidos para Nb(5)ZSM-5, o ajuste dos dados experimentais do adsorvente Nb(5)CCAI para o modelo de Bangham foi melhor em todas as temperaturas. Indicando que o modelo de difusão interna está mais próximo do real processo de adsorção no Nb(5)CCAI do que para o adsorvente Nb(5)ZSM-5.

Tabela 12. Parâmetros cinéticos do modelo de Bangham para a adsorção de tiofeno pelo adsorvente Nb(5)CCAI, sob diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	α_b	K_b	r^2
80	0,49	$5,29 \times 10^{-5}$	0,9579
60	0,16	$1,41 \times 10^{-4}$	0,8818
28	0,10	$1,38 \times 10^{-4}$	0,9875

4.2.6 Análise de erro

De acordo com os resultados obtidos na **Tabela 13** e visualizados na **Figura 26**, foi constatado que os modelos MDIP e MPSO foram os que melhor ajustaram-se aos dados experimentais de adsorção de S em todas as temperaturas, obtendo os menores valores de erro (ex.: 0,15 para χ^2 do MPSO).

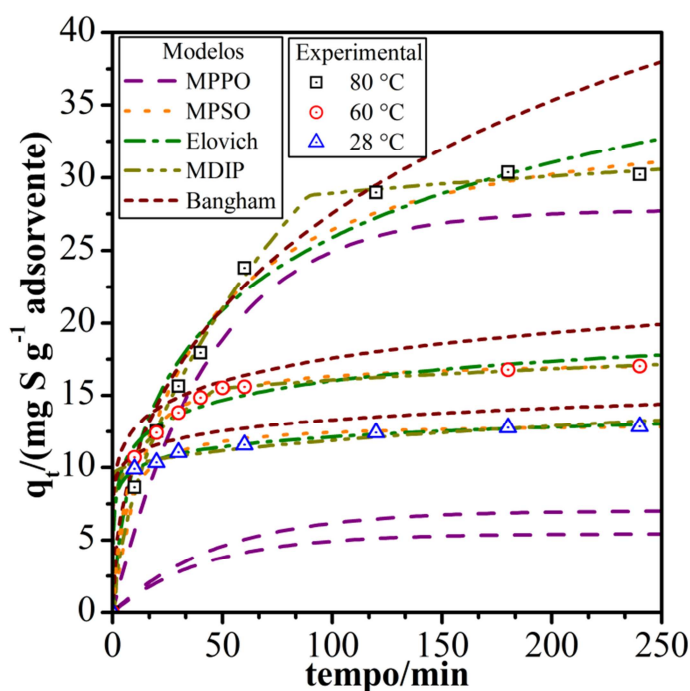


Figura 26. Comparação entre os modelos cinéticos ajustados e os dados experimentais de adsorção de tiofeno, a diferentes temperaturas, para o sistema adsorvente Nb(5)CCAI.

Os resultados para o adsorvente Nb(5)CCAI foram consistentes em toda a variação de temperatura, mantendo o MPSO e MDIP como os que obtiveram o menores erros com relação aos dados experimentais. Por fim, observou-se também que os coeficientes de correlação (r^2), em alguns casos, estão discordantes com os resultados da análise de erro.

Tabela 13. Resultados das sete diferentes análises de erro dos modelos cinéticos para adsorção de enxofre, sob diferentes temperaturas, para o sistema adsorvente Nb(5)CCAL.

	MPPO	MPSO	Elovich	MDIP	Bangham
80 °C					
SQE	112,28	19,92	46,42	4,25	46,24
SEA	26,09	9,95	14,69	4,29	15,67
X ²	12,42	1,98	2,91	0,54	2,20
MER	25,89	10,59	16,56	3,53	13,63
Δq (%)	32,19	15,52	23,02	5,18	16,90
HYBRID	36,24	6,17	-20,14	2,41	-15,94
MPSD	35,26	17,01	25,22	5,67	18,51
60 °C					
SQE	139,98	15,37	16,89	13,85	40,50
SEA	29,38	8,07	10,14	9,01	11,32
X ²	18,73	1,01	1,03	2,20	2,20
MER	30,36	8,18	9,73	7,30	11,95
Δq (%)	36,89	11,62	11,09	9,63	18,51
HYBRID	42,50	-5,12	-1,82	4,20	-16,73
MPSD	40,41	12,73	12,15	10,55	20,27
28 °C					
SQE	200,54	1,38	79,70	0,68	13,38
SEA	34,42	1,99	12,31	1,74	8,47
X ²	43,71	0,15	8,99	0,05	0,92
MER	47,67	3,16	4,71	2,23	11,26
Δq (%)	54,70	5,32	5,74	2,82	12,87
HYBRID	71,51	1,14	-0,54	-0,17	-16,90
MPSD	61,15	5,95	6,41	3,15	14,39

A coincidência do MPSO ser um dos melhores modelos ajustados, em ambos os sistemas adsorventes, confirma que o Nb está participando diretamente na adsorção de tiofeno. Contudo, de acordo com os estudos teóricos de Soscún *et al.* (2000) e Garcia e Lercher (1993), interações com os grupos silanóis também podem ser formadas gerando uma ligação de hidrogênio como o átomo de enxofre. E no caso da presença de átomos de alumínio

formando sítios de Brönsted na estrutura (como é o caso das zeólitas), esse mesmo tipo de interação também pode ser identificado. Formando ligações de hidrogênio fracas, correspondentes a complexos de van der Waals (SOSCÚN *et al.*, 2002). Ou seja, o óxido de nióbio apenas aumenta a variedade de possíveis sítios de adsorção.

4.2.7 Estudo termodinâmico de adsorção

Para o sistema Nb(5)CCAI o ajuste linear do K_t , em diferentes temperaturas, como pode ser observado na **Figura 27**, obteve uma correlação menor que a obtida para o sistema adsorvente Nb(5)ZSM-5. Os dados obtidos para o coeficiente de correlação r^2 e os demais parâmetros termodinâmicos ΔG° , ΔH° e ΔS° estão sumarizados na **Tabela 14**.

De acordo com os resultados apresentados observou-se que para todas as temperaturas o ΔG° é positivo, contudo também pode ser observado que os valores tendem para o negativo, mostrando que com o aumento da temperatura, os fenômenos de adsorção que surgem são mais espontâneos do que aqueles que prevalecem a baixas temperaturas. O valor da variação da entalpia de adsorção (ΔH°) sendo positivo confirma os resultados apresentados pelo estudo cinético. E a variação de entropia também sendo positiva, indica que o aumento de temperatura permite um aumento dos graus de liberdade do soluto, sendo ocasionado pelos mesmos fenômenos já mencionados no estudo da ZSM-5 com o Nb_2O_5 .

Tabela 14. Constantes termodinâmicas calculadas da adsorção de S pelo sistema adsorvente Nb(5)CCAI, sob diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	r^2
80	0,2	20,34	55,37	0,8329
60	2,8			
28	3,4			

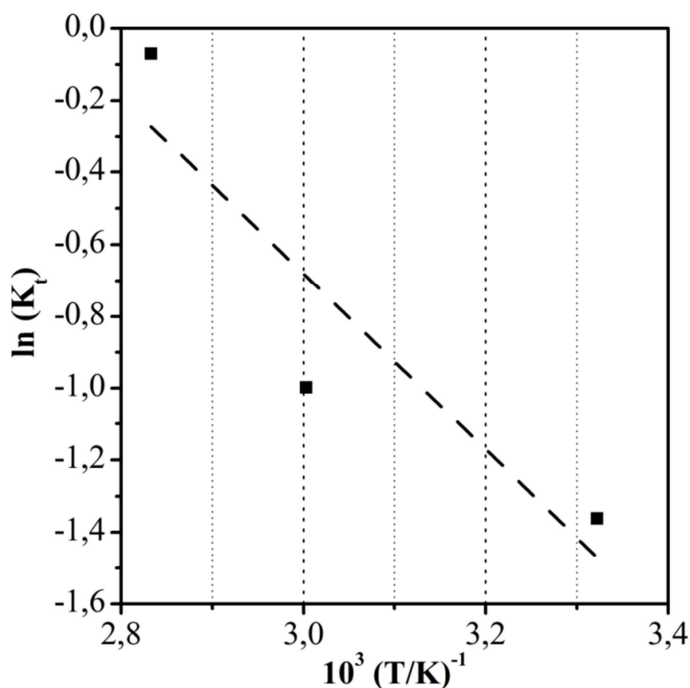


Figura 27. Gráfico de van't Hoff da adsorção de S pelo sistema adsorvente Nb(5)CCAI.

4.3 EFEITO DA COMPOSIÇÃO DO COMBUSTÍVEL MODELO

Além do estudo cinético e termodinâmico da adsorção de enxofre, sob a forma de tiofeno, também foi levado em consideração a adsorção de derivados do tiofeno. Com fins de aproximar o estudo de adsorção para a real composição dos combustíveis automotivos. Na **Figura 28** pode ser observado que: (i) para todos os tipos de compostos organossulfurados (T, BT e DBT), o sistema adsorvente Nb(5)ZSM-5 obteve uma quantidade adsorvida superior ao Nb(5)CCAI; (ii) com o aumento do número de anéis aromáticos (benzotiofeno e dibenzotiofeno) observa-se uma rápida queda na capacidade adsortiva tanto para o Nb(5)ZSM-5 quanto para o Nb(5)CCAI (cerca de 84,3 % e 84 %, respectivamente); (iii) a diferença nas capacidades adsortivas entre os adsorventes reduz a medida em que a complexidade do composto organossulfurados aumenta (9,65 mg g⁻¹ para T, 8,19 mg g⁻¹ para BT e 1,38 mg g⁻¹ para DBT).

Para a primeira característica observada, a diferença no tamanho das partículas entre os adsorventes e a grande diferença na área total podem ser as razões. Contudo, a segunda característica observada sugere que ambos os adsorventes apresentaram seletividade de forma

para o tiofeno (0,53 nm), em detrimento das moléculas de maior tamanho como o benzotiofeno (0,6 nm) e dibenzotiofeno (0,8 nm) (CONTRERAS *et al.*, 2008; SAINZ-DÍAZ *et al.*, 2010; SU *et al.*, 2003). Considerando que para o suporte ZSM-5, o óxido de nióbio está possivelmente na superfície externa da zeólita ou muito próximo da entrada do poro. O meio em que ele se encontra torna-se, aparentemente, semelhante ao obtido no suporte CCAI. O que explicaria as reduções semelhantes nas quantidades adsorvidas. Essa semelhança aparente também pode ser a possível explicação para a terceira característica observada. Isto é, no caso da molécula de tiofeno, ainda é possível obter adsorção nos poros da zeólita, além da interação com a superfície externa do material (aonde se encontra o óxido de Nb), sendo a possível causa da maior diferença observada na capacidade de adsorção entre os dois adsorventes. Contudo, para as moléculas BT e DBT, a adsorção nos poros da zeólita já não é mais possível, portanto, restam somente os sítios ativos de adsorção do Nb_2O_5 na parte externa da zeólita. Tornando a interação desses compostos organossulfurados com os adsorventes cada vez mais semelhantes à medida que a molécula aumenta de tamanho.

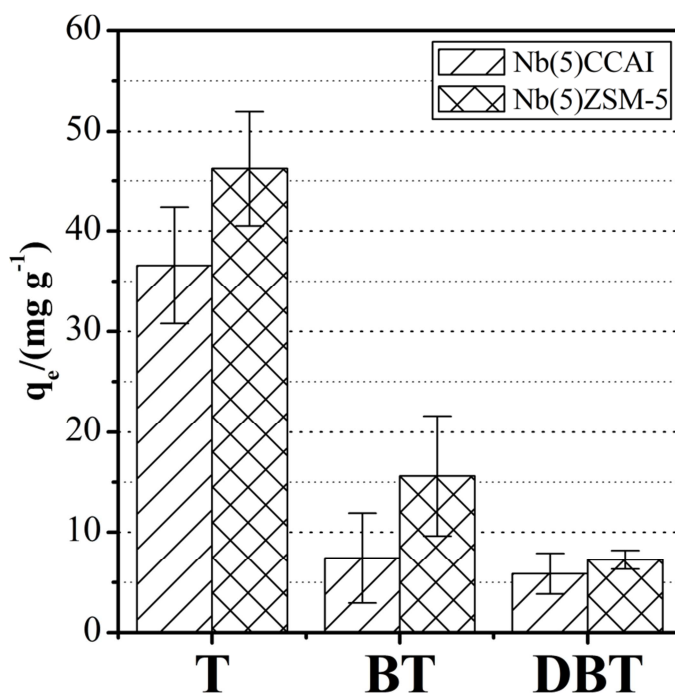


Figura 28. Quantidade adsorvida de S pelos adsorventes Nb(5)CCAI e Nb(5)ZSM-5 frente os compostos sulfurados tiofeno (T), benzotiofeno (BT) e dibenzotiofeno (DBT). Condições reacionais: tempo = 240 minutos; temperatura = 80 °C; dosagem = 10 g L⁻¹; concentração inicial de S $\approx$ 650 mg L⁻¹.

Como pode ser observado na **Figura 29**, para as soluções binárias de T-BT, T-DBT e BT-DBT os adsorventes Nb(5)CCAI e Nb(5)ZSM-5 apresentaram uma tendência semelhante a obtida para a adsorção do tiofeno e derivados. Isto é, o Nb(5)ZSM-5 manteve uma capacidade adsortiva maior que o Nb(5)CCAI. As quantidades adsorvidas para ambos os adsorventes aumentam no seguinte sentido BT-DBT < T-BT < T-DBT. O que teoricamente foge da tendência para o nível de complexidade do combustível modelo (BT-DBT > T-DBT > T-BT). A possível explicação está no fato que o DBT enfrenta um impedimento estérico maior que o BT (o que conseqüentemente altera a mobilidade do adsorvato, as interações retardantes e etc.), dessa forma, torna-se mais fácil para o tiofeno ser adsorvido pelos materiais adsorventes na presença do DBT do que na presença do BT. Fato esse confirmado quando o T é substituído pelo BT e nota-se uma redução considerável na quantidade adsorvida para ambos os adsorventes.

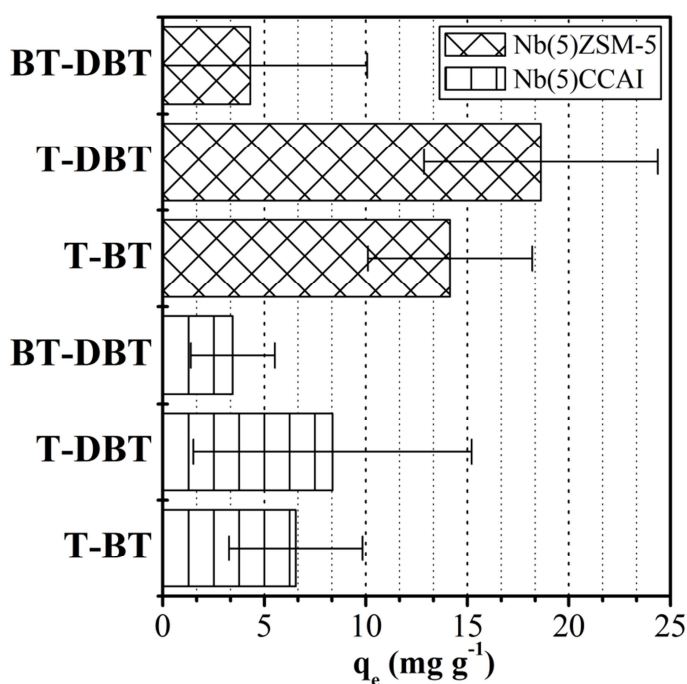
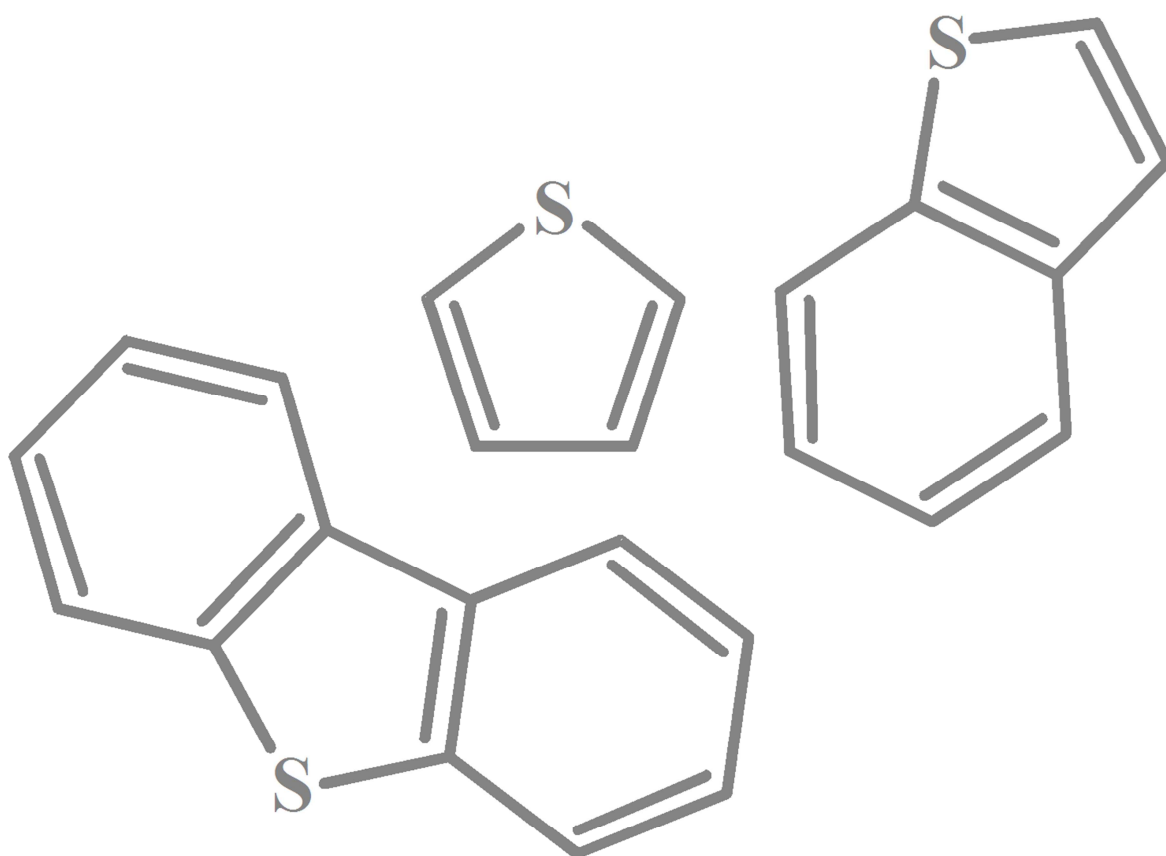


Figura 29. Adsorção de S das soluções binárias pelos adsorventes Nb(5)CCAI e Nb(5)ZSM-5. Condições reacionais: tempo = 240 min; temperatura = 80 °C; dosagem = 10 g L⁻¹; concentração inicial de S $\cong$ 750 mg L⁻¹.



CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

CONCLUSÕES

As análises de DRX para os sistemas adsorventes Nb(5)ZSM-5 e Nb(x)CCAI, mostraram que não houve mudança qualitativas na estrutura cristalina dos suportes. No caso dos sistemas Nb(x)CCAI, antes da calcinação, foi possível observar o surgimento de reflexões relacionadas ao precursor de nióbio, o qual foi confirmado na análise de FTIR. Contudo, após a calcinação o mesmo foi eliminado, sendo comprovado por análise térmica.

Os estudos de adsorção de S, avaliando o efeito do teor de Nb₂O₅, para os sistemas adsorventes Nb(x)CCAI e Nb(x)CCAA demonstraram que a concentração de 5 % do óxido impregnado pelo método incipiente em cada uma das matrizes promoveu uma maior quantidade adsorvida de S, o qual é coincidente com os estudos para o sistema Nb(5)ZSM-5. E levando em consideração o custo/benefício, para os testes da dosagem do sistema Nb(5)CCAI em solução, foi observado que a dosagem de 10 g L⁻¹ é a melhor condição para a adsorção de S do combustível modelo.

Já para o efeito do tempo e temperatura foi observado que à medida que a temperatura ia aumentando, tanto o tempo quanto a quantidade adsorvida de S no equilíbrio aumentaram, para ambos os sistemas adsorventes, resultando em diferentes constantes cinéticas no estudo da cinética de adsorção. Os quais podem estar relacionados com novas etapas de adsorção encontradas em maiores temperaturas. Ademais, a análise de erro revelou cerca de três diferentes modelos cinéticos que melhor se ajustaram aos dados experimentais: MPSO, MDIP e Bangham (este último somente para o Nb(5)ZSM-5). O que indica que a diminuição da temperatura influencia no tipo de interação que o soluto realiza com o adsorvente, apontando maior tendência para a quimissorção sob maiores temperaturas.

O estudo termodinâmico realizado para ambos os sistemas adsorventes, em temperaturas mais altas, exibiu uma tendência aos fenômenos espontâneos, diferentemente ao que ocorre em baixas temperaturas, evidenciando uma possível mudança na natureza da

adsorção. E indicando, do mesmo modo, que em altas temperaturas, as interações com o óxido de nióbio (do tipo quimissorção) são favorecidas.

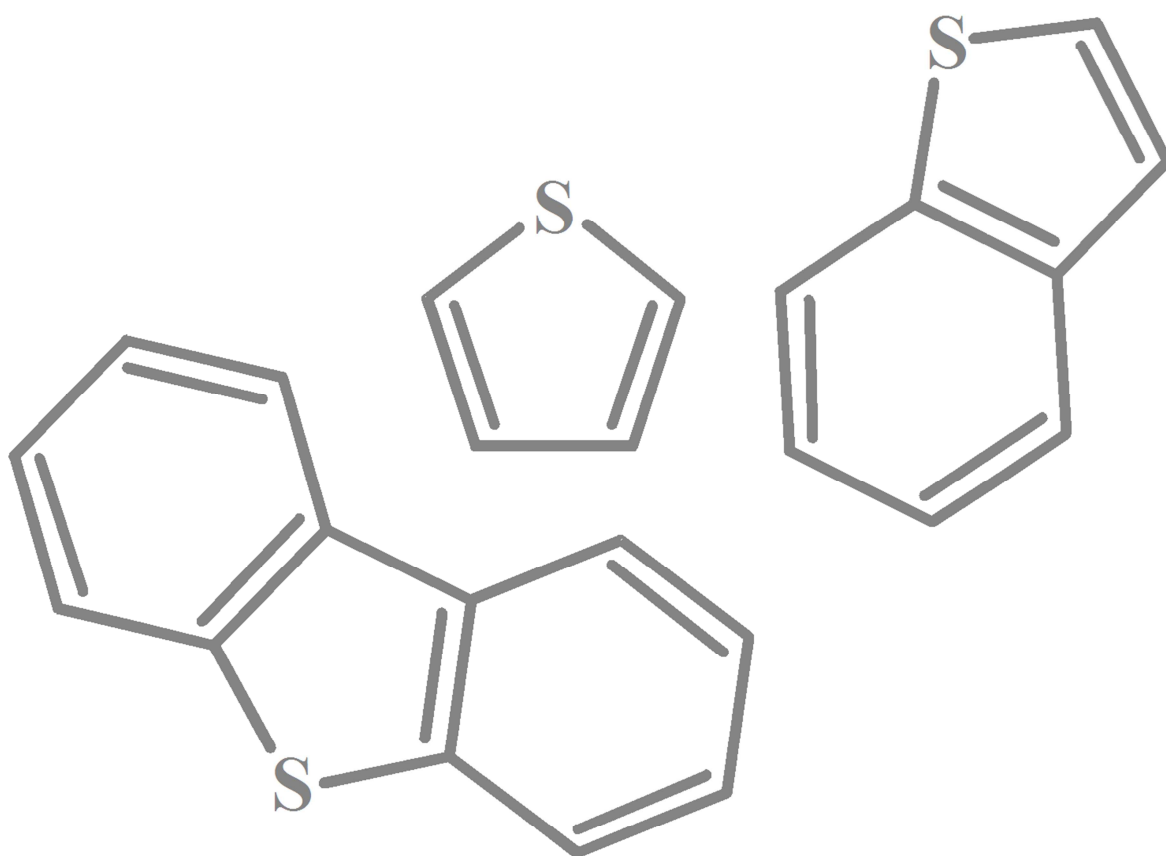
O aumento da complexidade da molécula organossulfurada resultou em uma redução considerável na capacidade adsorativa de ambos os sistemas adsorventes, indicando uma grande seletividade de forma mesmo no adsorvente mesoporoso Nb(5)CCAI. Isto levou a uma adsorção preferencial do tiofeno em todas as soluções binárias, sendo confirmado pela baixa remoção de enxofre na solução binária mais complexa.

Finalmente, foi observado que o pentóxido de nióbio se encontra aparentemente depositado na superfície externa da zeólita ZSM-5 e, dependendo da molécula organossulfuradas, o modo como ocorre à difusão e interação torna-se semelhante à obtida na CCA. Nesse sentido, pode-se inferir que o óxido de nióbio aumentou a capacidade de adsorção do tiofeno proporcionando uma variedade de sítios de adsorção; e que essa característica é reduzida para as moléculas de BT e DBT.

PERSPECTIVAS

Mediante todas essas considerações, vê-se que o estudo realizado até o momento com os sistemas Nb(5)ZSM-5 e Nb(5)CCAI contribuiu para o entendimento do processo de adsorção da molécula de tiofeno nesses materiais. Contudo, faz-se necessário aprimorar o conhecimento sobre essas interações e das características que possam melhorar ainda mais a capacidade de adsorção. E nesse intuito, são sugeridas as seguintes propostas:

- Realizar o estudo cinético e termodinâmico para a adsorção do BT e DBT nesses sistemas, a fim de comparar e esclarecer o fenômeno de adsorção desses tipo de compostos organossulfurados;
- Realizar o estudo teórico da interação da molécula de tiofeno, BT e DBT com clusters do óxido de nióbio para comparação com os outros tipos de sítios de adsorção, no que tange a energia, geometria e conformações;
- Realizar o preparo de CCA com maiores áreas superficiais, afim de obter sistemas adsorventes com maiores capacidades adsorptivas que o sistema Nb(5)ZSM-5;
- Realizar o preparo dos sistemas adsorventes contendo nióbio através de outros métodos, a fim de melhorar a sua dispersão e sua interação com as moléculas organossulfuradas.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**. 6. ed. New York: John Wiley & Sons, 1997.

AHARONI, C.; SIDEMAN, S.; HOFFER, E. Adsorption of phosphate ions by collodion-coated alumina. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v. 29, n. 7, p. 404-412, 1979.

ALECRIM, A. M. **Estudo teórico químico-quântico da interação de metais de transição com dibenzo-tiofeno**. 119 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal do Amazonas, Manaus 2005.

ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; KHADER, K. Y. H. Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat. **Environ. Pollut.**, v. 56, n. 1, p. 39-50, 1989.

ALVEZ, G.; GARCIA, R.; ARRIAGADA, R.; CID, R. Arcillas pilareadas II: Hidrodesulfuración de tiofeno sobre catalizadores Ni, W soportados sobre arcillas pilareadas. **Bol. Soc. Chil. Quím.**, v. 44, n. 3, p. 1-8, 1999.

ALVEZ, G.; GARCIA, R.; CID, R.; ESCALONA, N.; GIL-LLAMBIAS, F. J. Hidrodesulfuración de tiofeno sobre catalizadores Ni-W y Ni-Re. Efecto del soporte. **Bol. Soc. Chil. Quím.**, v. 46, n. 3, p. 1-10, 2001.

AN, D.; GUO, Y.; ZHU, Y.; WANG, Z. A green route to preparation of silica powders with rice husk ash and waste gas. **Chem. Eng. J.**, v. 162, n. 2, p. 509-514, 2010.

AN, D.; GUO, Y.; ZOU, B.; ZHU, Y.; WANG, Z. A study on the consecutive preparation of silica powders and active carbon from rice husk ash. **Biomass Bioenergy**, v. 35, n. 3, p. 1227-1234, 2011.

ANGEL, J. D. M.; VÁSQUEZ, T. G. P.; JUNKES, J. A.; HOTZA, D. Caracterização de cinza obtida por combustão de casca de arroz em reator de leito fluidizado. **Quím. Nova**, v. 32, n. 5, p. 1110-1114, 2009.

ANP. **Dicionário da ANP**. Disponível em: <<http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu>>. Acesso em: 20 nov. 2011.

BABICH, I. V.; MOULIJN, J. A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. **Fuel**, v. 82, n. 6, p. 607-631, 2003.

BAERLOCHER, C.; MCCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. **Atlas of zeolite framework types**. 6. ed. [S.l.]: Elsevier, 2007.

BARBOSA, C. M. B. M.; CHAGAS, F. G. G. N. das; PACHECO FILHO, J. G. A.; LIMA FILHO, E. C. de; MACIEL, A. A. R. **Adsorção de tiofeno e propanotiol utilizando zeólitas y trocadas com metais de transição**. 3o Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. **Anais...** Salvador/BA: [s.n.]. Disponível em: <http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/3/trabalhos/IBP0680_05.pdf>. , 2005

BARROS, I. C. L. **Estudo e aplicação dos sistemas ZSM-5 contendo nióbio**. 168 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

BARROS, I. C. L.; BRAGA, V. S.; PINTO, D. S.; MACEDO, J. L.; FILHO, G. N. R.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L. Effects of niobium addition on ZSM-5 studied by thermal and spectroscopy methods. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 109, n. 1-3, p. 485-493, 2008.

BARROS, I. C. L.; SILVA, C. C.; BRAGA, V. S.; *et al.* **Influência da nióbia em catalisadores Nb(x)ZSM-5 e aplicação na adsorção de tiofeno**. XV Congresso Argentino de Catálisis/4to Congreso de Catálisis del Mercosur. **Anais...** La Plata/Argentina: [s.n.], 2007

BELTON, D. J.; DESCHAUME, O.; PERRY, C. C. An overview of the fundamentals of the chemistry of silica with relevance to biosilicification and technological advances. **FEBS J.**, v. 279, n. 10, p. 1710-1720, 2012.

BI, J.; GUO, X.; LIU, M.; WANG, X. High effective dehydration of bio-ethanol into ethylene over nanoscale HZSM-5 zeolite catalysts. **Catal. Today**, v. 149, n. 1-2, p. 143-147, 2010.

BOUBEL, R. W.; FOX, D. L.; TURNER, D. B.; STERN, A. C. **Fundamentals of Air Pollution**. 3. ed. San Diego: Academic Press, 1994.

BOULINGUIEZ, B.; LE CLOIREC, P. Adsorption/Desorption of Tetrahydrothiophene from Natural Gas onto Granular and Fiber-Cloth Activated Carbon for Fuel Cell Applications. **Energy Fuels**, v. 23, n. 2, p. 912-919, 2009.

BRAGA, V. S.; GARCIA, F. A. C.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L. Phase transition in niobium pentoxide supported on silica-alumina. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 92, n. 3, p. 851-855, 2008.

BRAUN, S.; APPEL, L. G.; SCHMAL, M. A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas à diesel - a questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras. **Quím. Nova**, v. 27, n. 3, p. 472-482, 2004.

BR-DISTRIBUIDORA. **Composição da gasolina básica**. Disponível em: <[BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TELLER, E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 62, n. 7, p. 1723-1732, 1940.](http://www.br.com.br/wps/portal/portalconteudo/produtos/automotivos/gasolina!/ut/p/c5/hY7LcoIwAEW_xQ9gQgB5Llk8YrQgSovJhqEaMzxThgqUr5dlN53OXZ575l7AwJquGEtRfJeyKxpwBczMnRjG0SGEanjZ71Rti73z2UVQPcOV0188jvf-ylXfx7q11vV_bAKYyOTnupNhKmdveBOe6z3qIaio7dy16V6nR4IMQesJUUMO9mh26UXnYZgtXkpmlFi6Fp8GBbMDGtP-HRXsYwlOLHLhjSd9v41wZQWuAyHPwucijxUUijHxG5ynhNSPoiyM1nfYm1CzznZgAjLlgMKmPXn88AAAtOGiuP2Ar_a68MDdvADGjVpb/dl3/d3/L0lJSklNa2shL0lCakFBTXIBQkV SQ0lBISEvWUZOQzFOS18yN3chLzdfOU8xT05LRzEwR1NJQzAyNUhEUlJBQjEwRjQ/?>. Acesso em: 15 dez. 2011.</p>
</div>
<div data-bbox=)

CAERO, L. C.; JORGE, F.; NAVARRO, A.; GUTIÉRREZ-ALEJANDRE, A. Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts. **Catal. Today**, v. 116, n. 4, p.

562-568, 2006.

CAMPANATI, M.; FORNASARI, G.; VACCARI, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. **Catal. Today**, v. 77, n. 4, p. 299-314, 2003.

CARNITI, P.; GERVASINI, A.; MARZO, M. Dispersed NbOx Catalytic Phases in Silica Matrixes: Influence of Niobium Concentration and Preparative Route. **J. Phys. Chem. C**, v. 112, n. 36, p. 14064-14074, 2008.

CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Quím. Nova**, v. 33, n. 2, p. 358-363, 2010.

ČEJKA, J.; CORMA, A.; ZONES, S. **Zeolites and Catalysis. Synthesis, Reactions and Applications**. 1. ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2010.

CHALLEN, B.; BARANESCU, R. **Diesel Engine Reference Book**. Oxford: Butterworth & Heinemann, 1999.

CHANG, F.-W.; HSIAO, T.-J.; CHUNG, S.-W.; LO, J.-J. Nickel supported on rice husk ash — activity and selectivity in CO₂ methanation. **Appl. Catal., A**, v. 164, n. 1-2, p. 225-236, 1997.

CHAPMAN, R. E. **Petroleum geology**. 2. ed. [S.l.]: Elsevier Science, 1983.

CHAVES, T. F.; QUEIROZ, Z. F. de; SOUSA, D. N. R. de; GIRÃO, J. H. S.; RODRIGUES, E. de A. Uso da cinza da casca do arroz (CCA) obtida da geração de energia térmica como adsorvente de Zn(II) em soluções aquosas. **Quím. Nova**, v. 32, n. 6, p. 1378-1383, 2009.

CHICA, A.; STROHMAIER, K. G.; IGLESIA, E. Effects of zeolite structure and aluminum content on thiophene adsorption, desorption, and surface reactions. **Appl. Catal., B**, v. 60, n. 3-4, p. 223-232, 2005.

CHICA, A.; STROHMAIER, K.; IGLESIA, E. Adsorption, desorption, and conversion of thiophene on H-ZSM5. **Langmuir**, v. 20, n. 25, p. 10982-10991, 2004.

CLARK, J.; MACQUARRIE, D. **Handbook of green chemistry & technology**. 1. ed. Oxford: Blackwell Science, 2002.

CLERICUZI, G. Z.; BARBOSA, C. M. B. M.; SOUZA-AGUIAR, E. F.; MEDINA, N. **Estudo de adsorventes zeolíticos contendo zinco, para remoção de enxofre na mistura 2-propanotiol/hexano**. 2o Congresso Brasileiro de P&D em petróleo & gás. **Anais...** Rio de Janeiro/RJ: [s.n.]. Disponível em: <<http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/2/4093.pdf>>. Acesso em: 9 abr. 2012. , 2003

CONTRERAS, R.; CUEVAS-GARCÍA, R.; RAMÍREZ, J.; RUIZ-AZUARA, L.; GUTIÉRREZ-ALEJANDRE, A.; PUENTE-LEE, I.; CASTILLO-VILLALÓN, P.; SALCEDO-LUNA, C. Transformation of thiophene, benzothiophene and dibenzothiophene over Pt/HMFI, Pt/HMOR and Pt/HFAU: Effect of reactant molecular dimensions and zeolite pore diameter over catalyst activity. **Catal. Today**, v. 130, n. 2-4, p. 320-326, 2008.

CORREIOBRAZILIENSE. **Conama aprova revisão do teor de enxofre permitido no diesel**. Disponível em: <http://www.correiobraziliense.com.br/app/noticia/politica-brasil-economia/33,65,33,12/2008/10/30/interna_brasil,44905/conama-aprova-revisao-de-teor-de-enxofre-permitido-no-diesel.shtml>. Acesso em: 1 nov. 2008.

COSTA, A. E. da. **Adsorção e purificação de corantes naturais com sílica amorfa**. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2005.

CRESPO, D.; QI, G.; WANG, Y.; YANG, F. H.; YANG, R. T. Superior Sorbent for Natural Gas Desulfurization. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 47, n. 4, p. 1238-1244, 2008.

DĄBROWSKI, A. Adsorption — from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1-3, p. 135-224, 2001.

DELLA, V. P.; HOTZA, D.; JUNKES, J. A.; OLIVEIRA, A. P. N. de. Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz. **Quím. Nova**, v. 29, n. 6, p. 1175, 2006.

DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. **Quím. Nova**, v. 24, n. 6, p. 778-782, dez 2001.

EVERETT, D. H. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. **Pure Appl. Chem.**, v. 31, n. 4, p. 577-638, 1972.

FAN, J.; WANG, G.; SUN, Y.; XU, C.; ZHOU, H. ZHOU, G.; GAO, J. Research on Reactive Adsorption Desulfurization over Ni/ZnO–SiO₂–Al₂O₃ Adsorbent in a Fixed-Fluidized Bed Reactor. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 49, n. 18, p. 8450-8460, 2010.

FAVRE-RÉGUILLON, A.; SÉVIGNON, M.; ROCAULT, M.; SCHULZ, E.; LEMAIRE, M. Deep Desulfurization of Diesel Feedstock by Selective Adsorption of Refractory Sulfur Compounds. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 47, n. 23, p. 9617-9622, 2008.

FENG, Q.; LIN, Q.; GONG, F.; SUGITA, S.; SHOYA, M. Adsorption of lead and mercury by rice husk ash. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 278, n. 1, p. 1-8, 2004.

FLORENTINO, A. O.; SAEKI, M. J.; CARTRAUD, P.; MAGNOUX, P.; GUISNET, M. Caracterização e propriedades catalíticas da zeolita HZSM5 modificada com nióbio. **Quím. Nova**, v. 20, n. 1, p. 9-13, 1997.

FOLETTTO, E. L.; HOFFMANN, R.; HOFFMANN, R. S.; PORTUGAL JÚNIOR, U. L.; JAHN, S. L. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. **Quím. Nova**, v. 28, n. 6, p. 1055-1060, 2005.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Utilization of rice husk ash as novel adsorbent: a judicious recycling of the colloidal agricultural waste. **Adv. Colloid Interface Sci.**, v. 152, n. 1-2, p. 39-47, 2009.

FORNARO, A. Águas de chuva: conceitos e breve histórico. Há chuva ácida no Brasil? **Rev. USP**, n. 70, p. 78-87, 2006.

FREITAS, J. C. C.; EMMERICH, F. G.; BONAGAMBA, T. J. High-Resolution Solid-State NMR Study of the Occurrence and Thermal Transformations of Silicon-Containing Species in Biomass Materials. **Chem. Mater.**, v. 12, n. 3, p. 711-718, 2000.

FREITAS, J. C. C.; MOREIRA, J. S.; EMMERICH, F. G.; BONAGAMBA, T. J. Development of Si/C/N/O ceramics from pyrolyzed and heat-treated rice hulls. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 341, n. 1-3, p. 77-85, 2004.

GALEŠIĆ, N.; BRNIČEVIĆ, N.; MATKOVIĆ, B.; HERCEG, M.; ZELENKO, B.; ŠLJUKIĆ, M.; PRELESNIK, B.; HERAK, R. The crystal structure of ammonium oxobisoxalato-bis-aquoniobate(V) trihydrate $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ by neutron diffraction. **J. Less Common Met.**, v. 51, n. 2, p. 259-270, 1977.

GARCIA, C. L.; LERCHER, J. A. Hydrogen bonding of sulfur containing compounds adsorbed on zeolite HZSM5. **J. Mol. Struct.**, v. 293, p. 235-238, 1993.

GHOBARAKAR, H.; SCHÄF, O.; GUTH, U. Zeolites—from kitchen to space. **Prog. Solid State Chem.**, v. 27, n. 2-4, p. 29-73, 1999.

GOERING, J.; BURGHHAUS, U.; AREY, B. W.; EIDELMAN, O.; ZAK, A.; TENNE, R. Reactive and Non-reactive Interactions of Thiophene with WS_2 Fullerene-like Nanoparticles: An Ultra-high Vacuum Surface Chemistry Study. **Catal. Lett.**, v. 125, n. 3-4, p. 236-242, 2008.

GONÇALVES, J. E.; FILHO, U. P. R.; FRANCO, D. W.; GUSHIKEM, Y. Adsorption of hydrogen peroxide on the surface of silica-titania mixed oxide obtained by the sol-gel processing method. **Eclet. Quím.**, v. 32, n. 2, p. 41-45, 2007.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the elements**. 2. ed. Oxford: Butterworth & Heinemann, 1997.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**. 2. ed. London: Academic Press, 1982.

HAMAD, M. A.; KHATTAB, I. A. Effect of the combustion process on the structure of rice hull silica. **Thermochim. Acta**, v. 48, n. 3, p. 343-349, 1981.

HANNA, S. B.; FARAG, L. M.; MANSOUR, N. A. L. Pyrolysis and combustion of treated and untreated rice hulls. **Thermochim. Acta**, v. 81, p. 77-86, 1984.

HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J.; YANG, R. T. Desulfurization of Liquid Fuels by Adsorption via π Complexation with Cu(I)-Y and Ag-Y Zeolites. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 42, n. 1, p. 123-129, 2003a.

HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J.; YANG, R. T. Desulfurization of Commercial Liquid Fuels by Selective Adsorption via π -Complexation with Cu(I)-Y Zeolite. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 42, n. 13, p. 3103-3110, 2003b.

HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J.; YANG, R. T. Desulfurization of Transportation Fuels by Adsorption. **Catal. Rev.**, v. 46, n. 2, p. 111-150, 2004.

HÜGER, E.; ZELENÝ, M.; KÁŇA, T.; OSUCH, K.; ŠOB, M. A peculiar bonding of sulphur at the Nb(001) surface. **EPL**, v. 83, n. 2, p. 26001p1-26001p6, 2008.

JAIMES, L.; LASA, H. de. Catalytic Conversion of Thiophene under Mild Conditions over a ZSM-5 Catalyst. A Kinetic Model. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 48, n. 16, p. 7505-7516, 2009.

JAYARAMAN, A.; YANG, F. H.; YANG, R. T. Effects of Nitrogen Compounds and Polyaromatic Hydrocarbons on Desulfurization of Liquid Fuels by Adsorption via π -Complexation with Cu(I)Y Zeolite. **Energy Fuels**, v. 20, n. 3, p. 909-914, 2006.

JIANG, J.; NG, F. T. T. Production of low sulfur diesel fuel via adsorption: an equilibrium and kinetic study on the adsorption of dibenzothiophene onto NaY zeolite. **Adsorption**, v. 16, n. 6, p. 549-558, 2010.

JIANG, M.; NG, F. T. T.; RAHMAN, A.; PATEL, V. Flow calorimetric and thermal gravimetric study of adsorption of thiophenic sulfur compounds on NaY zeolite. **Thermochim. Acta**, v. 434, n. 1-2, p. 27-36, 2005.

JÚNIOR, R. F. P. Nióbio. In: RODRIGUES, A. F. da S. (Coord.). **Economia mineral do Brasil**. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral, 2009. p. 129-147.

KAMIYA, K.; OKA, A.; NASU, H.; HASHIMOTO, T. Comparative Study of Structure of Silica Gels from Different Sources. **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, v. 19, n. 1-3, p. 495-499, 2000.

KIM, J. H.; MA, X.; ZHOU, A.; SONG, C. Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: A study on adsorptive selectivity and mechanism. **Catal. Today**, v. 111, n. 1-2, p. 74-83, 2006.

KOKOTAILO, G. T.; LAWTON, S. L.; OLSON, D. H.; MEIER, W. M. Structure of synthetic zeolite ZSM-5. **Nature**, v. 272, n. 5652, p. 437-438, 1978.

KOMARNENI, M.; SAND, A.; BURGHAUS, U. Adsorption of Thiophene on Inorganic MoS₂ Fullerene-Like Nanoparticles. **Catal. Lett.**, v. 129, n. 1-2, p. 66-70, 2009.

KONINGSVELD, H. VAN. **Compendium of zeolite framework types: building schemes and type characteristics**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier Science, 2007.

LABORDE-BOUTET, C.; JOLY, G.; NICOLAOS, A.; THOMAS, M.; MAGNOUX, P. Selectivity of Thiophene/Toluene Competitive Adsorptions onto NaY and NaX Zeolites. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 45, n. 20, p. 6758-6764, 2006.

LANDAU, M. V.; HERSKOWITZ, M.; AGNIHOTRI, R.; KEGERREIS, J. E. Ultradeep Adsorption-Desulfurization of Gasoline with Ni/Al-SiO₂ Material Catalytically Facilitated by Ethanol. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 47, n. 18, p. 6904-6916, 2008.

LANNING, F. C. Plant Constituents, Silicon in Rice. **J. Agric. Food Chem.**, v. 11, n. 5, p. 435-437, 1963.

LATAYE, D. H.; MISHRA, I. M.; MALL, I. D. Pyridine sorption from aqueous solution by rice husk ash (RHA) and granular activated carbon (GAC): parametric, kinetic, equilibrium and thermodynamic aspects. **J. Hazard. Mater.**, v. 154, n. 1-3, p. 858-870, 2008.

LATAYE, D. H.; MISHRA, I. M.; MALL, I. D. Adsorption of α -picoline onto rice husk ash and granular activated carbon from aqueous solution: Equilibrium and thermodynamic study. **Chem. Eng. J.**, v. 147, n. 2-3, p. 139-149, 2009.

LAZARIN, A. M.; BORGIO, C. A.; GUSHIKEM, Y. Filme fino de ZrO_2 enxertado sobre a superfície de sílica gel: preparação e propriedade de adsorção de Cr(VI). **Quím. Nova**, v. 25, n. 3, p. 499-501, 2002.

LEE, S. In support of the pore. **Nature**, v. 378, n. 6558, p. 662-663, 1995.

LIU, D.; SONG, L.; GUI, J.; LIU, S.; SUN, Z. Adsorption structures of heterocyclic sulfur compounds on Cu(I)Y zeolite: a first principle study. In: XU, R.; CHEN, J.; GAO, Z.; YAN, W. (Ed.). **From Zeolites to Porous MOF Materials - the 40th Anniversary of International Zeolite Conference**. Amsterdam: Elsevier, 2007. v. 170B, p. 1699-1704.

LIU, Y.; GUO, Y.; ZHU, Y.; AN, D.; GAO, W.; WANG, Z.; MA, Y.; WANG, Z. A sustainable route for the preparation of activated carbon and silica from rice husk ash. **J. Hazard. Mater.**, v. 186, n. 2-3, p. 1314-1319, 2011.

MA, L.; YANG, R. T. Selective Adsorption of Sulfur Compounds: Isotherms, Heats, and Relationship between Adsorption from Vapor and Liquid Solution. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 46, n. 9, p. 2760-2768, 2007.

MA, X.; SUN, L.; SONG, C. A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications. **Catal. Today**, v. 77, n. 1-2, p. 107-116, 2002.

MA, X.; ZHOU, B.; GAO, W.; QU, Y.; WANG, L.; WANG, Z.; ZHU, Y. A recyclable method for production of pure silica from rice hull ash. **Powder Technol.**, v. 217, p. 497-501, 2012.

MANE, V. S.; MALL, I. D.; SRIVASTAVA, V. C. Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash. **J. Environ. Manage.**, v. 84, n. 4, p. 390-400, 2007.

MARIANO, J. B. **Impactos ambientais do refino de petróleo**. 289 f. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) – Coordenação dos Programas de Pós-Graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.

MARÍN-ROSAS, C.; RAMÍREZ-VERDUZCO, L. F.; MURRIETA-GUEVARA, F. R.; HERNÁNDEZ-TAPIA, G.; RODRÍGUEZ-OTAL, L. M. Desulfurization of Low Sulfur Diesel by Adsorption Using Activated Carbon: Adsorption Isotherms. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 49, n. 9, p. 4372-4376, 2010.

MINISTÉRIO PÚBLICO FEDERAL (MPF). MPF/SP recomenda que ANP regulamente fase P7 do diesel menos poluente. **Notícias do MPF**. Disponível em: <http://noticias.pgr.mpf.gov.br/noticias/noticias-do-site/copy_of_meio-ambiente-e-

patrimonio-cultural/mpf-recomenda-que-anp-regulamente-fase-p7-do-diesel-menos-poluente/?searchterm=MPF/SP recomenda que ANP regulamente fase P7 do diesel menos poluente>. Acesso em: 1/11/2008.

MOISSETTE, A.; VEZIN, H.; GENER, I.; BRÉMARD, C. Generation and Migration of Electrons and Holes during Naphthalene Sorption in Acidic Al-ZSM-5 Zeolites. **J. Phys. Chem. B**, v. 107, n. 34, p. 8935-8945, 2003.

MOREIRA, J. S. **Preparação e caracterização de materiais carbonosos contendo compostos de silício obtidos a partir da casca de arroz**. 84 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2002.

MOURA, M. B. R. **Desasfaltação de Resíduo de Vácuo Oriundo de Petróleo Pesado Utilizando Blendas de Solventes**. 64 f. Monografia (Graduação Engenharia Química) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

NAIR, D. G.; FRAAIJ, A.; KLAASSEN, A. A. K.; KENTGENS, A. P. M. A structural investigation relating to the pozzolanic activity of rice husk ashes. **Cem. Concr. Res.**, v. 38, n. 6, p. 861-869, 2008.

NAIYA, T. K.; BHATTACHARYA, A. K.; MANDAL, S.; DAS, S. K. The sorption of lead(II) ions on rice husk ash. **J. Hazard. Mater.**, v. 163, n. 2-3, p. 1254-1264, 2009.

NEVES, C. de F. C.; SCHVARTZMAN, M. M. de A. M. Separação de CO₂ por meio da tecnologia PSA. **Quím. Nova**, v. 28, n. 4, p. 622-628, 2005.

NOWAK, I.; ZIÓLEK, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. **Chem. Rev.**, v. 99, n. 12, p. 3603-3624, 1999.

ÖHMAN, L. O.; GANEMI, B.; BJÖRNBOM, E.; RAHKAMAA, K.; KEISKI, R. L.; PAUL, J. Catalyst preparation through ion-exchange of zeolite Cu-, Ni-, Pd-, CuNi- and CuPd-ZSM-5. **Mater. Chem. Phys.**, v. 73, n. 2-3, p. 263-267, 2002.

OLIVEIRA, A. M. de; PERGHER, S. B. C.; MORO, C. C.; BAIBICH, I. M. Decomposição do NO sobre Cu suportado em zeólitas. **Quím. Nova**, v. 27, n. 2, p. 226-230, 2004.

OLSON, D. H.; KOKOTAILO, G. T.; LAWTON, S. L.; MEIER, W. M. Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5. **J. Phys. Chem.**, v. 85, n. 15, p. 2238-2243, 1981.

OZDOGAN, E.; WILCOX, J. Investigation of H₂ and H₂S adsorption on niobium- and copper-doped palladium surfaces. **J. Phys. Chem. B**, v. 114, n. 40, p. 12851-12858, 2010.

PAULIS, M.; MARTÍN, M.; SORIA, D. B.; DÍAZ, A.; ODRIOZOLA, J. A.; MONTES, M. Preparation and characterization of niobium oxide for the catalytic aldol condensation of acetone. **Appl. Catal., A**, v. 180, n. 1-2, p. 411-420, 1999.

PAWELEC, B.; DAMYANOVA, S.; MARISCAL, R.; FIERRO, J. L. G.; SOBRADOS, I.; SANZ, J.; PETROV, L. HDS of dibenzothiophene over polyphosphates supported on mesoporous silica. **J. Catal.**, v. 223, n. 1, p. 86-97, 2004.

PAWELEC, B.; MARISCAL, R.; NAVARRO, R. M.; CAMPOS-MARTIN, J. M.; FIERRO, J. L. G. Simultaneous 1-pentene hydroisomerisation and thiophene hydrodesulphurisation over sulphided Ni/FAU and Ni/ZSM-5 catalysts. **Appl. Catal., A**, v. 262, n. 2, p. 155-166, 2004.

PAWELEC, B.; NAVARRO, R. M.; CAMPOS-MARTIN, JOSÉ MIGUEL; FIERRO, J. L. G. Towards near zero-sulfur liquid fuels: a perspective review. **Catal. Sci. Technol.**, v. 1, n. 1, p. 23-42, 2011.

PAWELEC, B.; NAVARRO, R. M.; FIERRO, J. L. G.; CAMBRA, J. F.; ZUGAZAGA, F.; GÜEMEZ, M. B.; ARIAS, P. L. Hydrodesulfurization over PdMo/HY zeolite catalysts. **Fuel**, v. 76, n. 1, p. 61-71, 1997.

PERRY, C. C.; KEELING-TUCKER, T. Biosilicification: the role of the organic matrix in structure control. **JBIC, J. Biol. Inorg. Chem.**, v. 5, n. 5, p. 537-550, 2000.

PETROBRAS. Energia e tecnologia: fontes de energia - petróleo. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/energia-e-tecnologia/fontes-de-energia/petroleo>>. Acesso em: 15/12/2011.

PRASAD, R. K.; SRIVASTAVA, S. N. Sorption of distillery spent wash onto fly ash: kinetics, mechanism, process design and factorial design. **J. Hazard. Mater.**, v. 161, n. 2-3, p. 1313-1322, 2009.

PRYCHID, C. J.; RUDALL, P. J.; GREGORY, M. Systematics and Biology of Silica Bodies in Monocotyledons. **Bot. Rev.**, v. 69, n. 4, p. 377-440, 2003.

RANJAN, D.; TALAT, M.; HASAN, S. H. Biosorption of arsenic from aqueous solution using agricultural residue "rice polish". **J. Hazard. Mater.**, v. 166, n. 2-3, p. 1050-1059, 2009.

RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P. da. Adsorption kinetic, thermodynamic and desorption studies of phosphate onto hydrous niobium oxide prepared by reverse microemulsion method. **Adsorption**, v. 16, n. 3, p. 173-181, 2010.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. 1. ed. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SAINZ-DÍAZ, C. I.; FRANCISCO-MÁRQUEZ, M.; VIVIER-BUNGE, A. Molecular structure and spectroscopic properties of polyaromatic heterocycles by first principle calculations: spectroscopic shifts with the adsorption of thiophene on phyllosilicate surface. **Theor. Chem. Acc.**, v. 125, n. 1-2, p. 83-95, 2010.

SANTOS, F. K. G.; ARAÚJO, J. A.; CARVALHO, M. W. N. C.; BARBOSA, C. M. B. M.; ALSINA, O. L. S. Processo de dessulfurização da gasolina: Estudo cinético utilizando MeAPOs como adsorvente. CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 3, 2005, Salvador. **Anais...** Disponível em: <http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/3/trabalhos/IBP0373_05.pdf>. Acesso em: 2/4/2012.

SCHUCK, E. A. Chemical Basis of the Air Pollutin Problem. In: NAEGELE, J. A. (Ed.). **Air Pollution Damage to Vegetation**. 1. ed. WASHINGTON, D. C.: American Chemical Society,

1973. v. 122p. 1-8.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change**. 2. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006.

SEN, S. E.; SMITH, S. M.; SULLIVAN, K. A. Organic transformations using zeolites and zeotype materials. **Tetrahedron**, v. 55, n. 508, p. 12657-12698, 1999.

SEXTON, B. A. A vibrational and TDS study of the adsorption of pyrrole, furan and thiophene on Cu(100): Evidence for π -bonded and inclined species. **Surf. Sci.**, v. 163, n. 1, p. 99-113, 1985.

SHAFI, R.; HUTCHINGS, G. J. Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview. **Catal. Today**, v. 59, n. 3-4, p. 423-442, 2000.

SHI, F.; HAMMOUD, M.; THOMPSON, L. T. Selective adsorption of dibenzothiophene by functionalized metal organic framework sorbents. **Appl. Catal., B**, v. 103, n. 3-4, p. 261-265, 2011.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure Appl. Chem.**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

SMITH, J. V. **Tetrahedral frameworks of zeolites, clathrates and related materials**. Berlin: Springer-Verlag, 2000.

ŠOLCOVÁ, O.; MATĚJOVÁ, L.; TOPKA, P.; MUSILOVÁ, Z.; SCHNEIDER, P. Comparison of textural information from argon(87 K) and nitrogen(77 K) physisorption. **J. Porous Mater.**, v. 18, n. 5, p. 557-565, 2011.

SONG, C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. **Catal. Today**, v. 86, n. 1-4, p. 211-263, 2003.

SONG, C.; MA, X. New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization. **Appl. Catal., B**, v. 41, n. 1-2, p. 207-238, 2003.

SOSCÚN, H.; CASTELLANO, O.; HERNÁNDEZ, J. The topology of the charge distribution of the silanol-thiophene van der Waals complex: ab initio and DFT study. **J. Mol. Struct.**, v. 531, n. 1-3, p. 315-321, 2000.

SOSCÚN, H.; CASTELLANO, O.; HERNÁNDEZ, J.; HINCHLIFFE, A. Theoretical study of the structural, vibrational, and topologic properties of the charge distribution of the molecular complexes between thiophene and Brønsted acid sites of zeolites. **Int. J. Quantum Chem.**, v. 87, n. 4, p. 240-253, 2002.

SPEIGHT, J. G. **The Desulfurization of Heavy Oils and Residua**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 1999.

SPINELLI, V. A.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T.; KIMURA, I. Y. Cinética e

equilíbrio de adsorção dos oxianions Cr(VI), Mo(VI) e Se(VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana. **Polímeros**, v. 15, n. 3, p. 218-223, 2005.

SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Treatment of pulp and paper mill wastewaters with poly aluminium chloride and bagasse fly ash. **Colloids Surf., A**, v. 260, n. 1-3, p. 17-28, 2005.

SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. **J. Hazard. Mater.**, v. 134, n. 1-3, p. 257-267, 2006.

SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Removal of cadmium(II) and zinc(II) metal ions from binary aqueous solution by rice husk ash. **Colloids Surf., A**, v. 312, n. 2-3, p. 172-184, 2008.

SRIVASTAVA, V. C.; SWAMY, M. M.; MALL, I. D.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Colloids Surf., A**, v. 272, n. 1-2, p. 89-104, 2006.

STANISLAUS, A.; MARAFI, A.; RANA, M. S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. **Catal. Today**, v. 153, n. 1-2, p. 1-68, 2010.

SU, G.-J.; ZHANG, H.-M.; WAN, L.-J.; BAI, C.-L. Phase transition of thiophene molecules on Au(111) in solution. **Surf. Sci.**, v. 531, n. 3, p. L363-L368, 2003.

SU, T. T.; ZHAI, Y. C.; JIANG, H.; GONG, H. Studies on the thermal decomposition kinetics and mechanism of ammonium niobium oxalate. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 98, n. 2, p. 449-455, 2009.

SUN, LUYI; GONG, K. Silicon-Based Materials from Rice Husks and Their Applications. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 40, n. 25, p. 5861-5877, 2001.

TAKAHASHI, A.; YANG, F. H.; YANG, R. T. New Sorbents for Desulfurization by π -Complexation: Thiophene/Benzene Adsorption. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 41, n. 10, p. 2487-2496, 2002.

TAKESHITA, E. V. **Adulteração de gasolina por adição de solventes: Análise dos parâmetros físico-químicos**. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

TANABE, K. Catalytic application of niobium compounds. **Catal. Today**, v. 78, n. 1-4, p. 65-77, 2003.

TANABE, K.; OKAZAKI, S. Various reactions catalyzed by niobium compounds and materials. **Appl. Catal., A**, v. 133, n. 2, p. 191-218, 1995.

TARLEY, C. R. T.; ÁVILA, T. C. DE; SEGATELLI, M. G.; LIMA, G. de F.; PEREGRINO, G. dos S.; SCHEEREN, C. W.; DIAS, S. L. P.; RIBEIRO, E. S. Silica-alumina-niobia

(SiO₂/Al₂O₃/Nb₂O₅) matrix obtained by the sol-gel processing method: new material for online extraction of zinc ions. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 21, n. 6, p. 1106-1116, 2010.

TAWARA, K.; NISHIMURA, T.; IWANAMI, H.; NISHIMOTO, T.; HASUIKE, T. New Hydrodesulfurization Catalyst for Petroleum-Fed Fuel Cell Vehicles and Cogenerations. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 40, n. 10, p. 2367-2370, 2001.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Quím. Nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. 1. ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001.

TÜTEM, E.; APAK, R.; ÜNAL, Ç. F. Adsorptive removal of chlorophenols from water by bituminous shale. **Water Res.**, v. 32, n. 8, p. 2315-2324, 1998.

UBALDINI, A.; ARTINI, C.; COSTA, G. A.; CARNASCIALI, M. M.; MASINI, R. Thermal decomposition of mixed Ce and Gd oxalates and thermal properties of mixed Ce and Gd oxides. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 84, n. 1, p. 207-211, 2006.

UBILLA, P.; GARCÍA, R.; FIERRO, J. L. G.; ESCALONA, N. Hydrocarbons synthesis from a simulated biosyngas feed over Fe/SiO₂ catalysts. **J. Chil. Chem. Soc.**, v. 55, n. 1, p. 35-38, 2010.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS (UFMG). Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC). **Gasolina**. Disponível em: <<http://www.demec.ufmg.br/disciplinas/ema003/liquidos/gasolina/gasolina.htm>>. Acesso em: 12/12/2011.

VALVERDE JÚNIOR., I. M.; PAULINO, J. F.; AFONSO, J. C. Rota hidrometalúrgica de recuperação de molibdênio, cobalto, níquel e alumínio de catalisadores gastos de hidrotratamento em meio ácido. **Quím. Nova**, v. 31, n. 3, p. 680-687, 2008.

VELU, S.; MA, XIALIANG; SONG, C.; NAMAZIAN, M.; SETHURAMAN, S.; VENKATARAMAN, G. Desulfurization of JP-8 Jet Fuel by Selective Adsorption over a Ni-based Adsorbent for Micro Solid Oxide Fuel Cells. **Energy Fuels**, v. 19, n. 3, p. 1116-1125, 2005.

VELU, S.; MA, XIAOLIANG; SONG, C. Selective Adsorption for Removing Sulfur from Jet Fuel over Zeolite-Based Adsorbents. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 42, n. 21, p. 5293-5304, 2003.

WAUQUIER, J.-P. **El Refino del Petroleo: petroleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación**. 1. ed. Madrid: Fundación Repsol YPF, 2004.

WEITKAMP, J.; SCHWARK, M.; ERNST, S. Removal of thiophene impurities from benzene by selective adsorption in zeolite ZSM-5. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, n. 16, p. 1133-1134, 1991.

WU, F.-C.; TSENG, R.-L.; JUANG, R.-S. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. **Water Res.**, v. 35, n. 3, p. 613-618, 2001.

XU, W.; LO, T. Y.; MEMON, S. A. Microstructure and reactivity of rich husk ash. **Constr. Build. Mater.**, v. 29, p. 541-547, 2012.

YAMANAKA, S.; KUNII, K.; XU, Z.-L. Preparation and Adsorption Properties of Microporous Manganese Titanate Pillared with Silica. **Chem. Mater.**, v. 10, n. 7, p. 1931-1936, 1998.

YANG, R. T.; HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J.; YANG, F. H. Desulfurization of transportation fuels with zeolites under ambient conditions. **Science**, v. 301, n. 5629, p. 79-81, 2003.

YANG, R. T.; TAKAHASHI, A.; YANG, F. H. New Sorbents for Desulfurization of Liquid Fuels by π -Complexation. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 40, n. 26, p. 6236-6239, 2001.

YANG, RALPH T. **Adsorbents: Fundamentals and applications**. 1. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2003.

YU, S. Y.; GARCIA-MARTINEZ, J.; LI, W.; MEITZNER, G. D.; IGLESIA, E. Kinetic, infrared, and X-ray absorption studies of adsorption, desorption, and reactions of thiophene on H-ZSM5 and Co/H-ZSM5. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 4, n. 7, p. 1241-1251, 2002.

YU, S. Y.; LI, W.; IGLESIA, E. Desulfurization of Thiophene via Hydrogen Transfer from Alkanes on Cation-Modified H-ZSM5. **J. Catal.**, v. 187, n. 2, p. 257-261, 1999.

YUSOF, A. M.; NIZAM, N. A.; RASHID, N. A. A. Hydrothermal conversion of rice husk ash to faujasite-types and NaA-type of zeolites. **J. Porous Mater.**, v. 17, n. 1, p. 39-47, 2010.

ZHANG, C.; GUO, X.; SONG, C.; ZHAO, S.; WANG, X. Effects of steam and TEOS modification on HZSM-5 zeolite for 2,6-dimethylnaphthalene synthesis by methylation of 2-methylnaphthalene with methanol. **Catal. Today**, v. 149, n. 1-2, p. 196-201, 2010.

ZIÓŁEK, M. Niobium-containing catalysts—the state of the art. **Catal. Today**, v. 78, n. 1-4, p. 47-64, 2003.

ZIÓŁEK, M.; SOBCZAK, I.; NOWAK, I.; DATURI, M.; LAVALLEY, J. C. Effect of sulfur dioxide on nitric oxide adsorption and decomposition on Cu-containing micro- and mesoporous molecular sieves. **Top. Catal.**, v. 11-12, n. 1-4, p. 343-350, 2000.