

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APÓIO A PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

DESSULFURIZAÇÃO DE COMBUSTÍVEL LIQUIDO EMPREGANDO ZEÓLITA
ZSM-5 COMO ADSORVENTE

Bolsista: Rodrigo Marinho Cavalcanti, CNPq

MANAUS

2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APÓIO A PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

RELATÓRIO PARCIAL
PIB-E/0093/2009
DESSULFURIZAÇÃO DE COMBUSTÍVEL LIQUIDO EMPREGANDO ZEÓLITA
ZSM-5 COMO ADSORVENTE

Bolsista: Rodrigo Marinho Cavalcanti, CNPq
Orientadora: Prof^a Dr^a Ivoneide de Carvalho Lopes Barros

MANAUS
2010

Todos os direitos deste relatório são reservados à Universidade Federal do Amazonas, ao Departamento de Apóio a Pesquisa, Laboratório de Análise e Pesquisa em Combustíveis (LAPEC) e aos seus autores. Parte deste relatório só poderá ser reproduzida para fins acadêmicos ou científicos.

Esta pesquisa financiada pelo Conselho Nacional de Pesquisa – CNPq, através do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica da Universidade Federal do Amazonas, foi desenvolvida pelo Grupo de pesquisa em Química Analítica de Produtos e Recursos Naturais na Universidade Federal do Amazonas – UFAM

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	5
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3 MÉTODOS UTILIZADOS	8
3.1 Preparação do Adsorvente	8
4.1 Caracterização do adsorvente Nb(5)HZSM-5 por DRX e IV	8
4.2 Testes de adsorção de tiofeno	8
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	9
4.1 Caracterização do adsorvente Nb(5)HZSM-5 por DRX e IV	9
4.2 Estudo cinético de adsorção	10
5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	14
REFERÊNCIAS	15

RESUMO

A adsorção seletiva de compostos sulfurados em fase líquida vem se constituindo um dos processos de dessulfurização bastante promissor, tendo os adsorventes à base de zeólitas como alvo nesses estudos, visto serem sólidos cristalinos de elevada área superficial e seletividade de forma. Com o intuito de investigar as propriedades adsorvitivas do pentóxido de nióbio suportado na zeólita ZSM-5 frente a compostos sulfurados derivados do tiofeno, foi feito um estudo, partindo da análise em DRX e IV do adsorvente preparado por meio de impregnação aquosa, até os testes de adsorção e estudo cinético. Nas análises de DRX e IV foi observado que não houve alteração na estrutura do suporte zeolítico e nos testes de dessulfurização observou-se um máximo de adsorção de tiofeno acima de 41,7 mg de S/g de adsorvente a partir de 60 minutos. No estudo cinético, o modelo cinético de pseudo segunda ordem foi que melhor se adequou aos dados experimentais, sendo assim, a constante cinética de pseudo segunda ordem (k_2) obtida foi de $1,57 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ e a adsorção no equilíbrio (q_e) de enxofre foi de 62,8990 mg de S/g de adsorvente.

Palavras Chave: Dessulfurização, Cinética, ZSM-5, Nióbio, Tiofeno

1 INTRODUÇÃO

Com as novas especificações para a concentração de compostos derivados do enxofre em combustíveis líquidos como a gasolina e o óleo diesel, os métodos tradicionais de tratamento desses produtos para a retirada dos compostos sulfurados estão se tornando cada vez mais dispendiosos e caros.

Para tanto, faz-se necessário o desenvolvimento de novas técnicas com a finalidade de otimizar ou mesmo obter o mesmo rendimento dos processos convencionais mais utilizados na indústria. A técnica que possui grande potencial é o processo de dessulfurização por adsorção utilizando zeólitas, como adsorvente. Sua vantagem em relação ao processo mais comum, a hidrodessulfurização (HDS), é a seletividade em relação aos compostos sulfurados a serem adsorvidos e as condições de operação brandas.

O estudo da atividade de HZSM-5 na remoção de tiofeno e dibenzotiofeno (DBT) por Lopes Agudo *et al* e o estudo de adsorventes baseados em zeólita Y modificada com metais de transição como o cobre e níquel, entre outros, mostrou a eficiência com relação a seletividade desses sólidos porosos. A zeólita ZSM-5 tem sido modificada com pentóxido de nióbio a fim de melhorar sua seletividade e atividade no processo de adsorção, combinando as propriedades do óxido do metal e a porosidade da zeólita. Isto abre novas discussões com relação à quantidade de material a ser impregnado e sua interação com o suporte zeolítico. Neste caso, foi observada maior remoção de enxofre para o sistema ZSM-5 contendo 5% em massa de Nb_2O_5 , Nb(5)HZSM-5, de acordo com os estudos de Ivoneide Barros *et al.*³

Desta forma, no presente trabalho foi priorizado o adsorvente Nb(5)HZSM-5, o qual foi preparado pelo método de impregnação, tendo como enfoque principal a análise da eficiência no processo de dessulfurização e o estudo da cinética da reação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A remoção de enxofre (S) de combustíveis fósseis, motivada pelas novas especificações legais do teor de S (valores menores que 100 ppm), já vêm sendo implementadas desde 2006.^{1,2} Entretanto o nível de exigência nacional e internacional para o arrefecimento da concentração de enxofre representa uma redução grande e dificilmente poderá ser atingida com a tecnologia convencional atualmente adotada, já que para atingir tais patamares é necessário uma dessulfurização acentuada, ou seja, mais de 95% de conversão.

O petróleo contém cerca de 0,06 - 8,00% em massa de enxofre, e sua maior concentração está nas frações mais pesadas do óleo cru.^{3,4} Nos Estados Unidos, pesquisas realizadas pelas organizações como EPA (Environmental Protection Agency) e AQIRP (The Auto/Oil Air Quality Improvement Program), revelaram que a combustão desses combustíveis são responsáveis por 30% das partículas inaláveis nas regiões metropolitanas e, dessas partículas, as emissões de SO₂/SO₃ são as maiores responsáveis pelos níveis elevados de corrosão, formação de chuvas ácidas e envenenamento do conversor catalítico utilizado no tratamento das emissões de exaustão.^{5,6,7,8,9}

Dessa forma, no ano de 1993 foi promovida uma redução drástica das concentrações de enxofre permitidas no diesel, caindo de 5000 para 500 ppm.⁶ e desde 2006, propõe-se uma meta de valores abaixo de 30 ppm para a gasolina e 15 ppm para o diesel, de acordo com a regulamentação da EPA (Environmental Protection Agency). No Brasil, 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), sendo destinada a veículos pesados novos (P-7). Com isso, os membros do CONAMA definiram a antecipação da adoção do diesel S-10, ou diesel 10 ppm de enxofre, nos ônibus e caminhões em circulação no Brasil para o ano de 2012.^{10,11}

A redução do teor de S apresenta uma grande demandada tecnológica. Isso se deve ao fato do enxofre estar presente nos combustíveis, não na forma elementar, e sim como heteroátomo, ou seja, como compostos organosulfurados. Estes compostos incluem mercaptanos (sulfetos, RSH), dissulfetos (RSSR') e aromáticos, inclusive tiofeno, dibenzotiofeno (DBT) e compostos relacionados.¹² A grande maioria deles pode ser removida via processos catalíticos de dessulfurização, tais como HDS (hidrodessulfurização profunda). Porém, os compostos derivados do tiofeno, são extremamente refratários ao processo HDS convencional.¹³

A hidrodessulfurização (HDS) permite que os compostos sulfurados sejam convertidos em H_2S e hidrocarbonetos, e implica em grandes investimentos das refinarias em instalações; pois opera sob condições extremas de temperatura (300 – 340 °C) e pressão (20 – 100 atm de H_2), além de utilizar catalisadores sofisticados de cobalto e molibdênio (Co-Mo/ Al_2O_3 , Ni-Mo/ Al_2O_3). Dentro das novas especificações ambientais citadas, a HDS necessitaria de instalações 5 a 15 vezes maiores do que as já instaladas, e as condições para o processo seriam aumentadas severamente para atender as condições exigidas pelos governos, o que diminuiria a vida útil dos catalisadores.^{1,2,14}

Pesquisas recentes, visando uma redução de compostos sulfurados em combustíveis, principalmente em busca de geração de produtos menos agressivos à natureza e custos mais baixos que os da HDS, mostram destaque para o processo de adsorção. O método da adsorção, utilizando materiais como zeólitas e carvões, baseia-se no princípio de que adsorventes específicos são capazes de seletivamente capturar compostos como tióis (mercaptanos), tiofenos e benzotiofenos, ainda presentes nas correntes efluentes dos sistemas de dessulfurização.^{1,2}

Como as zeólitas apresentam propriedades de seletividade de forma, entre outras, são candidatas atrativas para a dessulfurização de combustíveis líquidos. Exemplo disso é o estudo da atividade de HZSM-5 na remoção de tiofeno e DBT por López Agudo *et al*,¹⁵ e dos adsorventes baseados na zeolita Y modificada com metais de transição (Cu, Ni, Zn, Pd e Ce) usados na dessulfurização em combustível de avião.¹² Estudo recente realizado com a zeolita ZSM-5 modificada com nióbio (sob a forma de pentóxido de nióbio),^{3,4} mostrou uma maior interação do sólido (adsorvente) com o tiofeno nas concentrações de 3,4% e 9,1% de Nb, sendo evidenciado que em concentrações acima de 9,1% ocorre uma diminuição na adsorção de tiofeno, possivelmente devido à presença de uma monocamada de óxido de nióbio na superfície do suporte zeolítico.¹⁶ Outras pesquisas sugerem que adsorventes como a zeólita Y permutada com cobre, a ligação de compostos tiofênicos ocorre seletivamente por complexação π .^{1,2,17,18}

3 MÉTODOS UTILIZADOS

3.1 Preparação do Adsorvente

O adsorvente zeólita ZSM-5 suportada com Nb_2O_5 foi preparado utilizando a metodologia de impregnação aquosa. Foi acrescentada água destilada a uma mistura sólida do suporte zeolítico com o precursor de nióbio. O sistema foi colocado sob agitação e aquecimento em banho de óleo a uma temperatura de 80 °C até a evaporação da água e foi resfriado à temperatura ambiente. Em seguida, o adsorvente zeolítico contendo 5% em massa de Nb_2O_5 , Nb(5)ZSM-5, foi submetido à secagem e calcinação numa temperatura de 550 °C por 2 horas.

3.2 Caracterização do adsorvente Nb(5)HZSM-5 por DRX e IV

Os padrões de difração de raios-X (DRX) de pó foram obtidos após a síntese do adsorvente Nb(5)NH₄ZSM-5 e posterior remoção da parte orgânica. O mesmo procedimento foi feito com os materiais de partida. A obtenção dos difratogramas ocorreu no Laboratório de Difração de Raios-X (DRX) do Departamento de Geologia, na Universidade Federal do Amazonas (UFAM). Os espectros de Infra-vermelho (IV) das amostras de Nb(5)HZSM-5 antes e após a calcinação foram analisadas sob a forma de pastilhas contendo 1% em massa de KBr, sendo realizado na Central Analítica do Centro de Apoio Multidisciplinar (CAM/UFAM).

3.4 Testes de adsorção de tiofeno

O adsorvente Nb(5)ZSM-5 foi ativado em forno do tipo mufla, rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e temperatura final de 300 °C por 4 horas. Em seguida foi adicionado em soluções modelo contendo uma mistura n-octano/iso-octano (na proporção 17:3) e tiofeno em uma concentração de 877,5 e 1660 ppm em massa de enxofre, previamente preparada. Foi mantida a proporção de 0,1 g de adsorvente para 10 mL de solução. Os testes de dessulfurização ocorreram sob refluxo em tempos reacionais entre 30 – 360 minutos para a verificação do tempo de saturação do adsorvente. No final do processo, a solução foi filtrada para a retirada do adsorvente e análise da concentração de S. As amostras das soluções após o processo de dessulfurização foram analisadas em um equipamento de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX), EDX-700, modelo RayNY, marca Shimadzu, utilizando calibração S12, voltagem de 15 kV, corrente de 320 µA, tempo de varredura de 100 minutos, atmosfera de ar e em modo líquido.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização do adsorvente Nb(5)HZSM-5 por DRX e IV

A análise de DRX (**Ilustração 1**) do adsorvente NbZSM-5 indicou que não houve mudança qualitativa na estrutura cristalina da matriz zeolítica após a impregnação com Nb₂O₅. Os espectros de IV das amostras puras e calcinadas (**Ilustração 2a e 2b**) mostraram as vibrações referentes à estrutura do suporte zeolítico observadas entre 1500 - 400cm⁻¹. Vibrações na região dos grupos hidroxilas também foram observadas e de acordo com as análises de DRIFTS e FT-Raman no estudo feito por Ivoneide Barros *et al.*,¹⁶ as banda na região de 3000 - 4000 cm⁻¹, encontradas nas amostras, estão relacionadas às ligações terminais Si-OH e a ligações em ponte de hidroxilas ácidas, Al-O(H)-Si, associadas aos sítios de Bronsted.^{19,20}

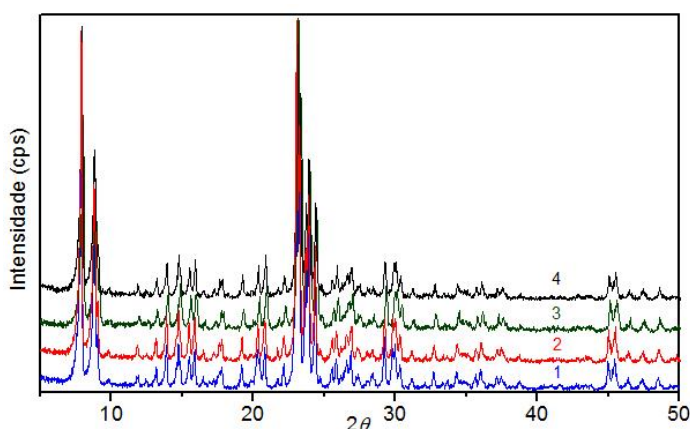


Figura 1. Espectrogramas de DRX para o sistema adsorvente Nb(5)NH₄ZSM-5 e a zeólita ZSM-5: (1) zeólita ZSM-5 antes da calcinação, (2) zeólita HZSM-5 calcinada à 550 °C/2 h, (3) adsorvente Nb(5)NH₄ZSM-5 antes da calcinação, (4) adsorvente Nb(5)NH₄ZSM-5 calcinado.

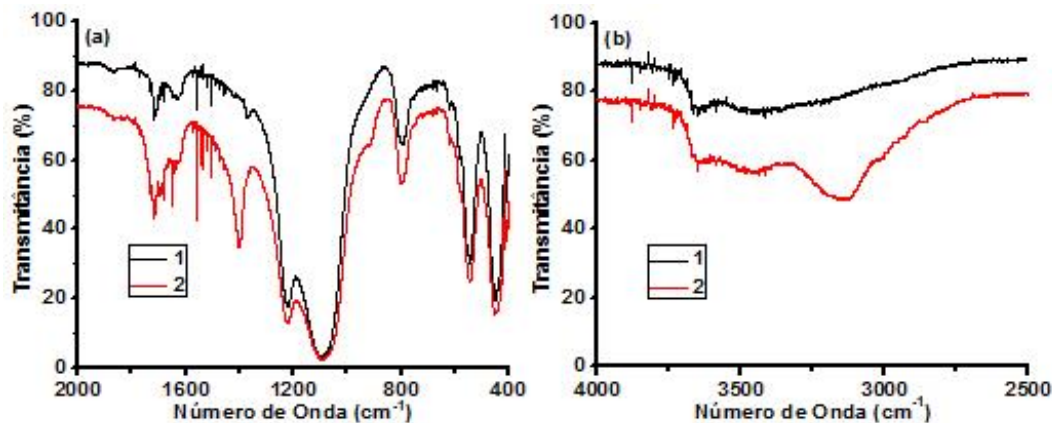


Figura 2. Espectros de IV de (a) 2000 – 400 cm⁻¹ e de (b) 4000 – 2500 cm⁻¹: (1) Nb(5)HZSM-5 após calcinação à 550 °C/2 h; (2) Nb(5)HZSM-5 recém preparada.

4.3 Estudo cinético de adsorção

Os estudos de adsorção permitiram observar o desempenho do adsorvente no contato direto com o composto sulfurado presente na solução modelo, a qual corresponde a uma mistura de *n*-octano/iso-octano (na proporção 17:3) contendo tiofeno como contaminante de S numa concentração de 877,5 ppm. Para avaliar a adsorção de S foi posto em contato 100 mg de adsorvente com 10 mL da solução modelo a 80 °C. Após os tempos de contato de 10 a 360 minutos fez-se a leitura da concentração de enxofre (em tiofeno) por fluorescência de raios-X (FRX) na solução modelo.

De acordo com a curva de calibração pré-existente no equipamento, as intensidades dos picos de S correspondem as concentrações em ppm, de S. Os resultados obtidos nos testes de adsorção, para a solução 1 (878 ppm de S) de S são mostrados na **Tabela 1**.

Tabela 1. Análise química por EDX da concentração de enxofre na solução.

Amostra	Tempo de Reação	EDX de S (em massa)	
		Solução 1 (877,5 ppm de S)	
		Teor de S (ppm) no combustível	*Remoção de S (%)
Nb(5)HZSM5	30 minutos	367,5	38,1
	40 minutos	693,3	21,0
	50 minutos	460,0	47,6
	1 hora	290,0	67,0
	2 horas	570,0	35,0
	4 horas	210,0	76,1
	5 horas	192,0	78,1
	6 horas	220,0	74,9

*cálculo a partir do teor inicial de S em tiofeno na solução modelo.

O cálculo da quantidade de enxofre (em tiofeno), adsorvido na fase sólida foi calculada utilizando a seguinte equação:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{M} \quad [1]$$

A **Ilustração 2** apresenta o gráfico referente à taxa de miligramas de enxofre removida da solução por grama de adsorvente, utilizando o adsorvente Nb(5)HZSM-5 para a solução 1 (878 ppm de S inicial), os resultados evidenciam que o adsorvente tem seu tempo de saturação ou tempo de equilíbrio (T_e) de adsorção próximo de 1 hora e a quantidade de adsorção conquistada, no equilíbrio, pelo adsorvente preparado foi de aproximadamente 47,1 mg/g ou 76,4%.

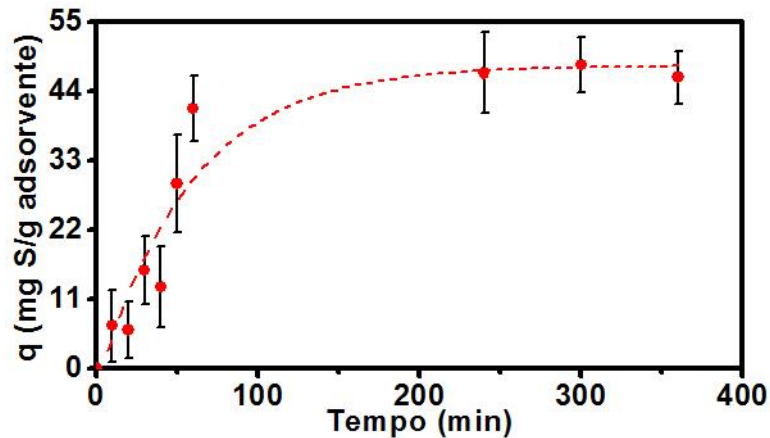


Ilustração 2. Adsorção de S pelo adsorvente Nb(5)HZSM-5 em meio orgânico em função do tempo.

Para avaliar os fatores que controlam o processo de adsorção, tais como transferência de massa na solução e interações químicas e/ou físicas, três modelos cinéticos foram testados a fim de interpretar os dados experimentais e apontar o mecanismo de adsorção. Assim, foram utilizados os modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e difusão intrapartícula, semelhante a certos estudos em que esses modelos indicam o mecanismo de adsorção e a interação sólido-líquido presente nesses sistemas.^{21,22} Desta forma, a equação linearizada de pseudo primeira-ordem é fornecida 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 de velocidade de pseudo primeira-ordem e q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio nas condições quando $q_t = 0$ ($t = 0$) e $q_t = q_t$ ($t = t$). Já a equação linearizada de pseudo-segunda ordem pode se expressa conforme a **equação 3**.

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad [3]$$

onde k_2 é a constante de velocidade de pseudo segunda-ordem. E o modelo cinético da difusão intrapartícula é provido pela **equação 4**.

$$q = f \cdot t^{1/2} \quad [4]$$

A validade dos modelos foi avaliada a partir dos gráficos lineares obtidos para cada equação, ou seja, para o modelo de pseudo primeira-ordem: $\log(q_e - q_t)$ vs t ; para o modelo de pseudo segunda-ordem: t/q_t vs t ; e para a difusão intrapartícula: q vs $t^{1/2}$ (**Ilustração 3**).^{21,22}

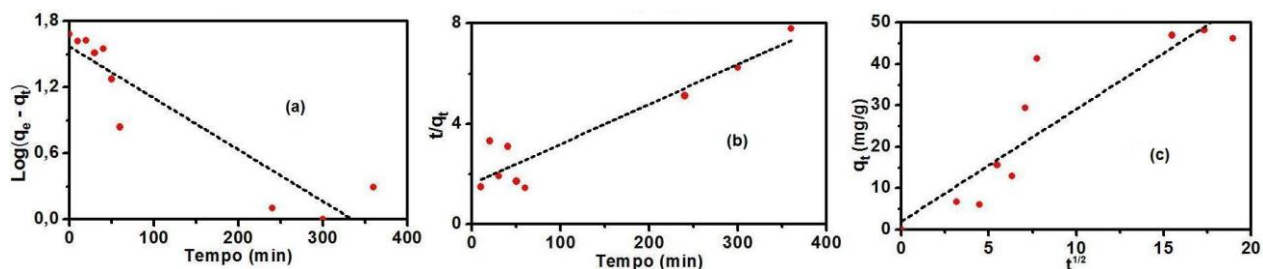


Ilustração 3. Gráficos da linearização para adsorção do tiofeno utilizando os modelos cinéticos de: (a) pseudo primeira-ordem; (b) pseudo segunda-ordem; (c) difusão intrapartícula.

Os parâmetros dos modelos cinéticos obtidos nos gráficos, tais como regressões lineares, estão ilustrados nas **Tabelas 2 e 3**.

Tabela 2. Constantes cinéticas e valores do equilíbrio de adsorção obtidos dos modelos cinéticos.

Modelo	k_n ou f	q_e
<i>Pseudo primeira-ordem</i>	0,0108	37,1421
<i>Pseudo segunda-ordem</i>	$1,57 \times 10^{-4}$	62,8990
<i>Difusão intrapartícula</i>	2,7109	-----

Tabela 3. Parâmetros das regressões lineares determinados através dos modelos cinéticos.

Adsorbato	Equação	R^2
<i>Pseudo primeira-ordem</i>		
Tiofeno	$Y = 1,5699 - 0,0047X$	0,8569
<i>Pseudo segunda-ordem</i>		
Tiofeno	$Y = 1,6053 + 0,0159X$	0,8874
<i>Difusão intrapartícula</i>		
Tiofeno	$Y = 2,0067 + 2,7109X$	0,8223

Conforme observado, foi o modelo de pseudo segunda-ordem quem mostrou os melhores ajustes aos dados experimentais de dessulfurização (vide **Ilustração 4**). Neste caso, pode-se inferir que tal modelo seria conveniente para um mecanismo de velocidade da adsorção química²¹, como mencionado no trabalho de Carvalho *et al*²² e outros estudos que também relatam a possibilidade de interações químicas fracas, tais como a complexação de organossulfurados nos sítios ativos dos adsorventes.² Desse modo, pode-se concluir que o modelo em questão é satisfatório para elucidar o mecanismo de adsorção proposto. Quanto à velocidade de adsorção do tiofeno pelo adsorvente, pode-se considerar que a mesma é

dependente da concentração do adsorbato no adsorvente, além da concentração do mesmo no equilíbrio.

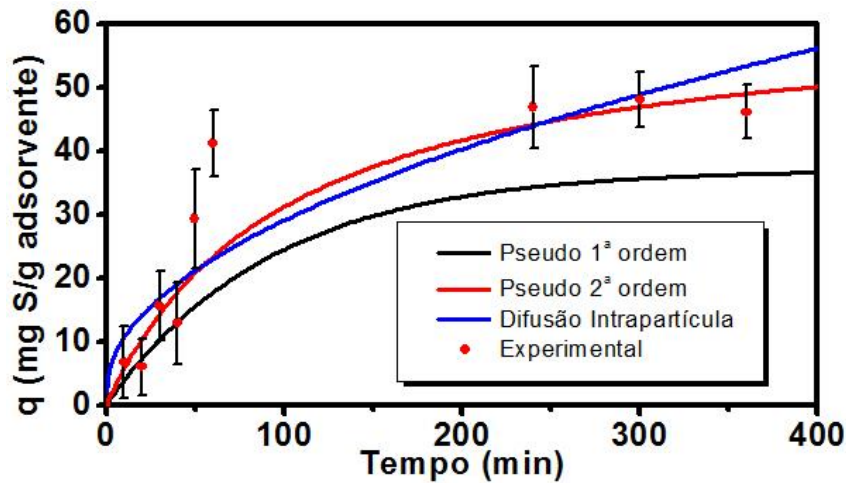


Figura 3. Comparação entre os modelos cinéticos ajustados e os dados experimentais de adsorção de tiofeno.

O modelo cinético de pseudo primeira-ordem, definido por Lagergren, relaciona diretamente o número de sítios ativos e a diferença na concentração de saturação com a velocidade de remoção do adsorbato no tempo.²² Já o modelo de difusão intrapartícula representa os diferentes estágios na adsorção: transferência de massa externa seguida por difusão intrapartícula no macro, meso e microporo.^{22,23} Entretanto, esses dois modelos não consideram o meio líquido onde o adsorbato está presente. Ou seja, não contempla a contribuição do equilíbrio que há entre o adsorbato presente no meio líquido e o adsorvido no sólido. Apenas contempla a capacidade máxima de adsorção e o modo como o adsorbato é adsorvido, sendo justificada, portanto, a maior aproximação dos dados experimentais com o modelo de pseudo segunda-ordem.

Portanto, o valor da constante cinética de pseudo segunda-ordem foi de $1,57 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$, sendo que a adsorção no equilíbrio (q_e) de enxofre foi de 62,8990 mg de S/g de adsorvente.

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nas análises de DRX e IV mostraram que a impregnação do pentóxido de nióbio não altera de forma significativa a estrutura da zeólita ZSM-5.

Os resultados dos testes de dessulfurização nas condições propostas revelaram um desempenho satisfatório para o adsorvente no contato direto com a solução modelo, resultando em um valor médio de enxofre adsorvido na solução de 73,2 %. O estudo cinético de adsorção do material indicou uma boa correlação do modelo de pseudo segunda-ordem, admitindo-se que o processo de adsorção de tiofeno no sistema adsorvente Nb(5)HZSM-5 é regido por interações químicas, sendo assim, a constante cinética de pseudo segunda-ordem obtida foi de $1,57 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$, que a adsorção no equilíbrio (q_e) de enxofre foi de 62,8990 mg de S/g de adsorvente. Tais resultados estariam relacionados à interação do contaminante de enxofre, o tiofeno, com os sítios ativos do adsorvente e o metal suportado nos poros do adsorvente, de forma seletiva.

Portanto, visto que, o adsorvente ZSM-5 impregnado com pentóxido de nióbio mostrou-se promissor na adsorção de tiofeno em meio orgânico, recomenda-se a continuidade dos estudos referentes à investigação dos mecanismos de adsorção, priorizando o refinamento dos cálculos cinéticos de adsorção utilizando estudo teórico e experimental.

REFERÊNCIAS

1. MALDONADO, A. J. H.; YANG, R. T., Desulfurization of liquid fuels by adsorption via π complexation with Cu(I)-Y zeolitas. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 42, p. 123-129, 2003.
2. _____, Desulfurization of commercial liquid fuels by selective adsorption via π -complexation with Cu(I)-Y zeolita. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 42, p. 3103-3110, 2003.
3. BARROS, Ivoneide Carvalho Lopes. Estudo e aplicação dos sistemas ZSM-5 contendo nióbio. 2007. 168f. Dissertação (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília.
4. MOURA, Marcela Baratta Ribeiro. Desasfaltação de resíduo de vácuo oriundo de petróleo pesado utilizando blendas de solventes. 2008. 64f. Monografia (Graduação – UFRJ/EQ), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
5. BARROS, Ivoneide Carvalho Lopes, *et al*, Influência da nióbia em catalisadores Nb(x)ZSM-5 e aplicação na adsorção de tiofeno. In: Congresso Argentino de Catálisis/ Congresso de Catálisis Del Mercosur, 15/4, 2007, Argentina.
6. SANTOS, F. K. G., *et al*, Processo de dessulfurização da gasolina: Estudo cinético utilizando MeAPOs como adsorvente. In: Congresso Brasileiro em P&D de Petróleo e Gás, 3, 2005, Salvador.
7. CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental) “Redução do Enxofre no Diesel”, São Paulo, 2000.
8. BARBOSA, Celmy Ma. B. de M., *et al*, Adsorção de tiofeno e propanotiol utilizando zeolitas Y trocadas com metais de transição. In: Congresso Brasileiro em P&D de Petróleo e Gás, 3, 2005, Salvador.
9. VELU, S.; XIAOLIANG, Ma; SONG, C., Selective adsorption for removing sulfur from jet fuel over zeolita-based adsorbents. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 42, p. 5293-5304, 2003.
10. Conama aprova revisão de teor de enxofre permitido no diesel. *Correio Braziliense*, 30 outubro 2008. Disponível em:
<http://www.correio braziliense.com.br/html/sessao_18/2008/10/30/noticia_interna,id_sessao=18&id_noticia=44905/noticia_interna.shtml>. Acesso em: 1 novembro 2008.
11. MPF/SP recomenda que ANP regulamente fase P7 do diesel menos poluente. Notícias do Ministério Público Federal, São Paulo, 15 setembro 2008. Disponível em:
<<http://noticias.pgr.mpf.gov.br/noticias-do-site/meio-ambiente-e-patrimonio-cultural/mpf-recomenda-que-anp-regulamente-fase-p7-do-diesel-menos-poluente/>>. Acesso em: 1 novembro 2008.
12. GATES, B. C.; *Catalytic Chemistry*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1992.
13. SHAFI, R. T.; HUTCHINGS, G. J.; *Catal. Today*, v. 59, p. 23, 2004.

14. JÚNIOR, I. M. V.; PAULINO, J. F.; AFONSO, J. C., *Quim. Nova*, Vol. XY, No. 00, 2008.
15. LÓPEZ, A. A., *et al*, *Chem. Soc., Faraday Trans*, v. 88, p. 385, 1992.
16. BARROS, I. C.L., *et al*, Effects of niobium addition on ZSM-5 studied by thermal and spectroscopy methods. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 109, p. 485–493, 2008.
17. YANG, R. T.; MALDONADO, A. J. H.; YANG F. H., *Science*, v. 79, p. 301, 2003.
18. TAKASHI, A.; YANG R. T., New sorbents for desulfurization by π -complexation: Thiophene/Benzene Adsorption. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, p. 248, 2002.
19. GIANNETTO, G., *Zeólitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales*. Editorial Innovación Tecnológica, Caracas, 1990.
20. GUISET, M.; RIBEIRO F. R., *Zeólitos: um nanomundo ao serviço da catálise*. Lisboa: Ed. Fund. Calouste Gulbenkian, 2004.
21. SPINELLI, V. A., *et al*, Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxianions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 15, p. 218-223, 2005.
22. CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C., Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. *Quim. Nova*, v. 33, p. 358-363, 2010.
23. ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; KHADER, K. Y. H., *Environ. Pollut.*, v. 39, p. 56, 1989.