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

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Tabulações: 4,25 cm, À esquerda

Formatado: Esquerda: 3 cm, Direita: 2 cm, Superior: 3 cm, Inferior: 2 cm, Distância do cabeçalho da margem: 1,25 cm, Distância do rodapé da margem: 1,25 cm

ADSORÇÃO DE ENXOFRE EM CCA MODIFICADA COM NIÓBIO

Bolsista: Jucilene Lopes Aguiar Serrão Pereira, CNPq

MANAUS
2012

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

RELATÓRIO FINAL

PIB-E/0086/2011

ADSORÇÃO DE ENXOFRE EM CCA MODIFICADA COM NIÓBIO

Bolsista: Jucilene Lopes Aguiar Serrão Pereira, CNPq
Orientadora: Profª Drª Ivoneide de Carvalho Lopes Barros

MANAUS
2012

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

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

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~~Catálise Química e Materiais na Universidade Federal do Amazonas – UFAM

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO ..... **Erro! Indicador não definido.**

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ..... **Erro! Indicador não definido.**

3 MÉTODOS UTILIZADOS ..... **Erro! Indicador não definido.**

3.1 - Preparação e caracterização do Adsorvente $Nb_{(x)}$CCA ..... **Erro! Indicador não definido.**

3.2 - Planejamento fatorial dos testes de adsorção de enxofre ..... **Erro! Indicador não definido.**

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES ..... **Erro! Indicador não definido.**

4.1 - Caracterização dos adsorventes Nb_2O_5/CCA ..... **Erro! Indicador não definido.**

4.1.1 - Difração de raios-X (DRX) ..... **Erro! Indicador não definido.**

4.1.2 - Análise térmica ..... **Erro! Indicador não definido.**

4.1.3 - Infravermelho (IV) ..... **Erro! Indicador não definido.**

5 CONCLUSÕES ..... **Erro! Indicador não definido.**

6 REFERÊNCIAS ..... **Erro! Indicador não definido.**

~~SUMÁRIO~~

RESUMO

A liberação do enxofre, presente nos combustíveis, é altamente prejudicial à saúde e ao meio ambiente além de causar o envenenamento de conversores catalíticos. Para minimizar tais problemas, diversos países criaram legislações na tentativa de diminuir ~~para 10 ppm~~drasticamente ~~-~~a concentração de enxofre nos combustíveis. Tais níveis criam um desafio tecnológico a~~ A~~ hidrodessulfurização (HDS)~~, técnica mais utilizada na indústria petroquímica na remoção de enxofre, além de ser um processo caro, não é capaz de remover os compostos derivado do tiofeno~~. Nesse sentido~~Assim~~, a dessulfurização por adsorção surge como uma alternativa ~~promissora~~promissora~~, pois~~, pois pode ~~além de~~ operar em condições mais brandas que a HDS, além de demonstrar ser ~~cla tem se mostrado~~ eficaz na remoção dos derivados do tiofeno~~ utilizando adsorventes seletivos, tal qual a CCA modificada com Nióbio~~. No presente estudo foi utilizada a cinza de casca de arroz ~~A~~ (CCA) já que a mesma ~~-~~é de fácil obtenção, barateando os custos de produção. Em estudos contendo pentóxido de nióbio impregnado em ZSM-5 mostra~~Por outro lado, o nióbio apresenta~~ resultados promissores para adsorção de tiofeno, ~~em estudos anteriores do mesmo impregnado em ZSM-5~~. ~~Nesse sentido~~Dessa forma, foram avaliadas as propriedades adsorventes da CCA modificada com Nb_2O_5 na adsorção de tiofeno em um combustível modelo. ~~-~~A concentração de Nb_2O_5 adicionada a CCA variou entre 0~~2~~ a 10 % *m/m*, sendo~~foram~~ preparadas por meio da impregnação aquosa. Os adsorventes foram caracterizados por difração de raios-X~~ DRX~~, espectroscopia de ~~IV~~infra-vermelho~~,~~ e fisissorção de N_2~~BET e MEV~~. ~~E ainda, realizou-se um planejamento fatorial a fim de avaliar a influência dos seguintes fatores na reação: Teor de Nióbio, Dosagem do Adsorvente, Temperatura, Tempo e Concentração Inicial da Solução Modelo, e desse modo obter melhores resultados das condições do processo de dessulfurização em número reduzido de análises.~~ As an~~á~~alises de caracterização do adsorvente exibiram resultados com relação à forma das partículas e sua topologia, a dispersão do Nb_2O_5 sobre a superfície da CCA. ~~Entretanto, devido a problemas técnicos com o equipamento utilizado para quantificar o S no combustível sintético, os estudos de adsorção de S foram postergados.~~

Palavras chaves: Cinza de ~~C~~casca de ~~A~~arroz, CCA, Pentóxido de Nióbio, Tiofeno, Adsorção.

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, 12 pt, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: À direita: 0 cm

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Espaçamento entre linhas: simples

Formatado: À direita: 0 cm

Formatado: Fonte: Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: Times New Roman, Não Itálico, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: Times New Roman, Não Itálico, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

~~1.~~

A hidrodessulfurização (HDS) é o método utilizado nas industrias petroquímicas para remoção de enxofre dos combustíveis. Em virtude das novas especificações legais (menor que 50 ppm) de teor de S nos combustíveis a HDS ~~dessulfurização profunda~~ tornou-se um desafio tecnológico, pois ~~a partir do momento em que a hidrodessulfurização (HDS), técnica mais comumente utilizada nas industrias petroquímicas~~CONFUSO!~~,~~ além de ser um processo extremamente caro,~~,~~ não é capaz de remover ~~os~~ compostos tais como os derivados do tiofeno (benzotiofeno, dibenzotiofeno e etc.). Isso se dá devido a grande energia necessária para remover o S da~~se~~ cadeias aromáticas ~~contendo~~ desses derivados~~um heteroátomo de enxofre , tais como os derivados do tiofeno~~.

~~Dessa maneira, de forma a~~~~Visando satisfazer as novas legislações ambientais~~Nesse contexto, ~~atenção especial~~ vem sendo dada uma atenção especial a dessulfurização por adsorção, utilizando sólidos adsorventes e seletivos. A adsorção apresenta a vantagem de gerar produtos menos agressivos à natureza a custos mais baixos que os da HDS.~~, tal qual a Cinza de Casca de Arroz (CCA). A adsorção apresenta a vantagem de gerar produtos menos agressivos à natureza a custos mais baixos que os da HDS.~~

No presente estudo foi utilizado como adsorvente a cinza de casca de arroz (CCA) modificada com pentóxido de nióbio. A CCA apresenta alta área superficial por possuir a sílica amorfa como principal componente, ademais, ~~Ademais, a~~ a mesma é de fácil obtenção, barateando os custos de produção. O uso da cinza também é uma forma de reutilização do rejeito, já que ~~a mesma,~~ quando descartada sem as devidas precauções, provoca sérios danos ao meio ambiente e à saúde humana.

O Brasil detém as maiores reservas dos minerais de nióbio (columbita e pirocloro). O nióbio é um material leve e dúctil, possui elevada força ácida apresenta resistência mecânica e térmica e também é resistente a corrosão. Alguns estudos mostraram que o nióbio melhora as propriedades adsorvitivas e catalíticas de um material.

No processo de desenvolvimento do novo material adsorvente, é necessário investigar as melhores condições (tais como quantidade de adsorvente, tamanho de partícula, temperatura de adsorção, tempo, entre outros) para aplicação deste no processo, além de suas características intrínsecas ~~a ele~~(velocidade de adsorção, entalpia de adsorção e etc.). Além disso, procura-se observar a influência da variação dos sistemas de solventes no combustível sintético. Em alguns estudos foi demonstrado que a alteração do solvente pode também modificar o comportamento do adsorvente nos testes de dessulfurização.

-Em vista da necessidade de uma avaliação mais abrangente da remoção de derivados de tiofeno em combustíveis automotivos, o presente trabalho propõe investigar as propriedades de adsorção de enxofre sob a forma de tiofeno sobre sistemas ~~baseados em~~contendo CCA modificada de nióbio.

Formatado: Fonte: Times New Roman, 12 pt, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Numerada + Nível: 1 + Estilo da numeração: 1, 2, 3, … + Iniciar em: 1 + Alinhamento: Esquerda + Alinhado em: 0,63 cm + Recuar em: 0,63 cm

Formatado: Fonte: Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Recuo: À esquerda: 0,5 cm, Espaçamento entre linhas: simples, Sem marcadores ou numeração

Formatado: À direita: 0 cm

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Cor da fonte: Texto 1, Realce

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Não Negrito, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Não Negrito, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Estilo Título 6 + Arial Não Negrito, Justificado, Recuo: Primeira linha: 1,25 cm, Espaço Depois de: 0 pt, Espaçamento entre linhas: 1,5 linhas, Tabulações: 15,87 cm, À esquerda + 16 cm, À esquerda

Formatado: Fonte: Times New Roman, Não Negrito, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Não Negrito, Cor da fonte: Texto 1

Os materiais adsorventes foram preparados pelo método de impregnação aquosa e caracterizados pelas técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infra-vermelho (IV) e fisissorção de N_2. Com a realização de um planejamento experimental buscou-se investigar as melhores condições de adsorção de S, dessa forma os resultados que estão em andamento serão comparados com trabalhos anteriores.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

~~o contato do adsorvente com um combustível modelo, preparado a partir da mistura dos solventes orgânicos 2,2,4 trimetilpentano e dodecano, acrescido de enxofre sob a forma de tiofeno. Para tanto, foram preparados os adsorventes de CCA modificada com nióbio, o combustível modelo utilizando o contaminante tiofeno e ainda realizou-se o planejamento dos experimentos da adsorção de S.~~

Com as medidas restritivas dos governos em todo o mundo, as empresas petrolíferas têm demandado grandes esforços para a produção de combustíveis mais limpos. Entre os compostos indesejáveis, o enxofre (S) constitui-se o maior poluente advindo do petróleo, contribuindo com a poluição do ar e envenenamento de catalisadores de carros e processos indústriais.[1] Dados estes confirmados pelas organizações EPA (Environmental Pretection Agency) e AQIRP (The Auto/Oil Air Quality Improvement Program).[2]

O~~s~~ processo~~s~~ de hidrodessulfurização (HDS) (um dos tipos de hidrotratamento (HDT) empregados pela indústria petroquímica)~~ que inclui a hidrodessulfurização (HDS)~~ são~~o~~é a tecnologia atualmente utilizada~~os~~ para enquadrar os derivados de petróleo na~~s~~ especificação de teor de S~~ões~~.[3] A HDS~~Estes processos~~ são~~o~~é ~~muito~~bastante eficiente~~s~~ para remoção de ~~certos tipos de~~ compostos sulfurados, tais como os tióis (mercaptanas) e sulfetos, no entanto, compostos heterocíclicos contendo enxofre são refratários a ~~hidrodessulfurização (~~HDS~~)~~ (ex.: tiofeno – T; benzotiofenos – BT; dibenzotiofeno – DBT; e derivados)~~ (Yang, 2003)~~.[3] Apesar de ser extensamente~~Esta tecnologia é a mais~~ utilizada nas indústrias petroquímicas~~, entretanto~~, é em geral sofisticados, elevadas temperaturas e pressões~~ão~~, além de um elevado consumo de hidrogênio.[3] ~~P~~para atender as atuais exigências ambientais, a HDS necessitaria de grandes investimentos~~,~~ não só em suas instalações (ampliação de 5 a ~~-~~15 vezes a infraestrutura atual~~maiores~~), como em condições mais para ~~d~~o processo, implicando também na redução da vida útil dos catalisadores.[4,5]

Visando uma alternativa para esse entrave~~Dessa maneira~~, atenção especial vem sendo dada ao uso da adsorção para remoção de compostos sulfurados. O uso da adsorção apresenta a vantagem de poder ser realizada a temperatura e pressão mais brandas, além de não utilizar hidrogênio.[3] Entretanto, o desafio dessa abordagem é o desenvolvimento de adsorventes com alta capacidade de adsorção e alta seletividade pa~~or~~ra compostos sulfurados derivados do tiofeno, ao invés ~~em relação a outros~~de compostos aromáticos e olefínicos~~ (Jayne et al., 2005)~~.[3]

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Não Negrito, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Não Negrito, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Sem marcadores ou numeração

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: À direita: 0 cm

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: À direita: 0 cm

Formatado: Cor da fonte: Texto 1, Sobrescrito

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

A cinza de casca de arroz (CCA) é um resíduo agro-indústrial originário da queima da casca de arroz (CA), possui a sílica amorfa como principal componente em quantidades que variam entre 80 a 97%. [6] Adsorventes a base de CCA podem trazer muitas vantagens ao processo já que a mesma é um material de fácil obtenção, o que pode reduzir os custos de produção do adsorvente. ~~–~~A CCA corresponde a 14 a 25% da CA, [6] só no ano de 2007 gerou cerca de 440.000 toneladas no Brasil.[7,8] ~~Ademais,~~ O descarte desta cinza sem as devidas precauções pode provocar riscos ao meio ambiente e à saúde ~~humana.~~humana.[6,9,10]

Visando solucionar os problemas ambientais causados por este resíduo, tem-se buscado alternativas para seu uso. Há relatos da utilização da CCA como adsorvente para remoção de íons metálicos, [13,14] ~~e~~ corantes, [13,15] e na adsorção de compostos orgânicos como a α-picolina[16] e a piridina.[17] A CCA também já foi utilizada ~~por Chang et al~~ como suporte para preparação de catalisadores a base de níquel em reações catalíticas, como a metanação de CO e CO_2, hidrogenação de óleos insaturados, entre outros.[6]

O nióbio é encontrado na natureza nos minerais chamados columbita e pirocloro, cuja ocorrência na crosta terreste é da ordem de 24 g/t. O Brasil detém as maiores reservas de nióbio atualmente e é líder mundial na sua produção. O nióbio é um metal refratário com estrutura cúbica de corpo centrado, leve e dúctil que pode ser trabalhado e usinado quando não tiver impurezas. [6] Em ~~outros~~ estudos utilizando~~, também foi observado que~~ o nióbio~~, quando~~ impregnado,[18,19,,20,21] dopado[22] ou até mesmo compondo uma matriz mista,[23] também foi observado uma melhora nas propriedades adsorvitivas e catalíticas do novo material. De acordo com Barros *et al*, o nióbio impregnado na zeólita ZSM-5 potencializa as características de adsorção para compostos derivados do tiofeno, sendo sugerido a ocorrência da complexacão do adsorvente com o composto organossulfurado via pentóxido de nióbio.[12]

Mediante o exposto, o presente ~~Neste~~ trabalho propõe a ~~foram~~ investigação~~ados~~ das propriedades de ~~de~~ adsorção de enxofre sobre sistemas baseados em CCA modificada com pentóxido de nióbio, portanto os materiais adsorventes foram preparados pelo método de impregnação aquosa e caracterizados pelas técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infra-vermelho (IV) e fisissorção de N_2. Ademais~~Contudo,~~ foi realizado ~~faz se~~o planejamento de experimentos para avaliar as condições ótimas de adsorção de S; além da realização do estudo da~~a~~ seletividade de adsorção para esse sistema adsorvente frente a compostos mais complexos, tais como BT e DBT, a fim de avaliar os fenômenos de adsorção competitivos relacionados à presença de anéis aromáticos.[24]

~~3.~~

3.1 –Preparação e caracterização do a~~A~~dsorvente Nb(x)CCA

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: À direita: -0,08 cm, Espaçamento entre linhas: simples
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: À direita: -0,08 cm
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1, Não Sobrescrito/ Subscrito
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: À direita: 0 cm, Espaçamento entre linhas: simples

O adsorvente ~~Cinza de Casca de Arroz (~~CCA~~)~~ suportado com Nb_2O_5 foi preparado utilizando impregnação aquosa. Foram preparadas misturas sólidas utilizando CCA e o precursor de nióbio, $NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$~~-~~$(H_2O)_n$. À~~A~~ estas misturas fo~~r~~i~~am~~ adicionada~~o~~ água destilada na proporção mL/g de adsorvente. Em seguida, os sistemas contendo os adsorventes Nb(x)CCA, entre 0~~2~~ a 10% em massa de Nb_2O_5 (x = ~~2~~0, 5, e 10 %), foram submetidos à aquecimento mediante banho de óleo a 80 °C, sob agitação, até completa evaporação da água.

~~O~~As~~s~~ análises~~ padrões~~ de difração de raios-X (DRX) de pó obtido de amostras do sistema adsorvente Nb~~2O5~~(x)~~/~~CCA antes e após a calcinação foram obtidos em um equipamento Shimadzu Lab-X, modelo XRD-6000. A obtenção dos espectros de difração ocorreu no Laboratório de Difração de Raios-X (DRX) do Departamento de Geologia, na Universidade Federal do Amazonas (UFAM).

A caracterização textural dos materiais foi realizada no equipamento de análise fissisorção de gás nitrogênio a 77 K modelo ASAP-2020 (Micromeritics), utilizando os modelos matemático de ~~Langmuir,~~ BET e DFT para área superficial e distribuição de poros, respectivamente. A~~s~~ análise térmica pelas curvas de TG/TGD ~~e ATD~~ foram obtidas no equipamento SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA (TA Instruments).~~,~~ ~~a~~Aquecendo as amostras em panela de platina até 1400 °C.a 10°C min^{-1}, utilizando um fluxo de 100 mL min^{-1} de ar sintético. Como amostra de referência~~ para o ATD~~ foi utilizado a α-alumina. Os resultados foram obtidos no laboratório de catálise (LabCat) do Instituto de Química (IQ), na Universidade de Brasília (UnB).

~~As curvas de TG/TGD e ATD foram obtidas no equipamento SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA (TA Instruments), aquecendo as amostras em panela de platina até 1400 °C.a 10°C min-1, utilizando um fluxo de 100 mL min-1 de ar sintético. Como amostra de referência para o ATD foi utilizado a α-alumina.~~

3.2 ~~3.2~~ Planejamento fatorial dos ~~T~~testes de adsorção de enxofre~~ para o Planejamento Fatorial~~

Para o estudo das condições ótimas de adsorção de enxofre. Foi~~ a~~ realização~~do~~ ~~do~~ ~~P~~planejamento ~~E~~experimental ~~foi~~ utilizando o ~~P~~planejamento ~~F~~fatorial ~~C~~completo (2^5) a fim de avaliar a influência de ~~alguns~~cinco fatores na reação. Dessa forma~~Em virtude disto~~, foram realizados testes de adsorção em sistema de refluxo, variando os seguintes fatores: ~~T~~teor de ~~N~~nióbio de 0~~2~~ a 10 % (Nb(x)CCA), dosagem do adsorvente de 2 a 15 g L^{-1}, temperatura de t.a. a 80 °C, tempo de 30 a 240 minutos e a ~~C~~concentração ~~I~~inicial de S do combustível~~a Solução~~ m~~M~~odelo de 175 a 2364 mg L^{-1}. Os adsorventes, previamente ativados em forno do tipo mufla (~~rampa~~taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} e temperatura final de 300 °C por 30 minutos), foram adicionados ~~em~~no combustível ~~sintétic~~modelo pelo solvente *iso*-octano e o contaminante tiofeno (ou BT ou DBT)~~,~~, previamente preparado. No final do processo, a mistura~~solução~~ foi filtrada para separar o adsorvente do combustível mode~~sintétil~~o.

Formatado: Fonte: 11 pt, Não Itálico, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1, Sobrescrito

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1, Sobrescrito

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: Negrito, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: Negrito, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: Negrito, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Parágrafo da Lista, À direita: 0 cm, Espaçamento entre linhas: simples

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: Negrito, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Parágrafo da Lista, À direita: 0 cm, Espaçamento entre linhas: simples

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

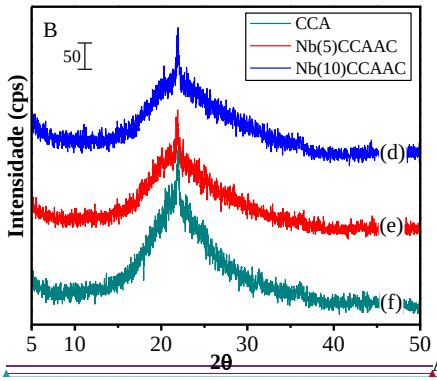
Formatado: Justificado, Recuo: Primeira linha: 1,25 cm, Espaço Depois de: 0 pt, Espaçamento entre linhas: 1,5 linhas

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

4.

4.1 –Caracterização dos adsorventes Nb(x)$_2$O$_5$/CCA por

4.1.1 Difração de DRX raios-X (DRX)



As figuras 1A e 1B e 2 mostram os espectros de difração obtidos na análise de DRX das amostras de adsorventes preparados por impregnação aquosa, e da CCA pura, não calcinados e calcinados, respectivamente.

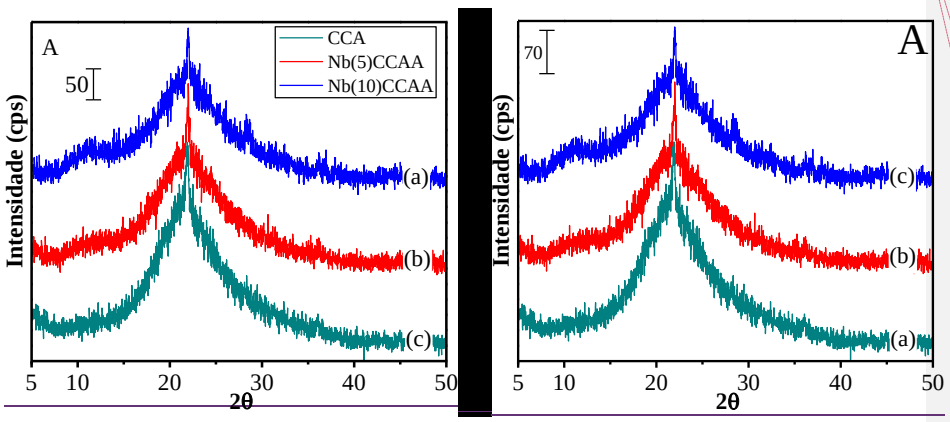


Figura 1. Espectros de DRX de amostras não calcinadas (A) e calcinadas (B) da CCA – (a) e (d); e dos sistemas adsorventes Nb(x5)CCA – (b) e (e); e Nb(10)CCA – (c) e (f) por impregnação aquosa e da CCA amorfa.

Analisando o espectro de difração da CCA pura, pode-se observar um reflexãopico alargadao com um máximo em 2θ = 22º proveniente do SiO_2 amorfo.[11,12] Por outro lado, não foi observado picos de difração relacionados com as possíveis fases cristalinas de outros compostos inorgânicos presentes na CCA, como K_2O, Na_2O, CaO, MgO, Al_2O e Fe_2O_3. O que segundo Foletto *et al*, está relacionado com o fato da CCA amorfa ter a sílica como componente majoritário, mais de 92% da cinza.[9]

Formatado: Fonte: Negrito, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Recuo: Primeira linha: 0 cm, À direita: 0 cm
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, 12 pt, Negrito, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Espaçamento entre linhas: simples
Formatado: À direita: 0 cm
Formatado: À direita: -0,58 cm, Espaçamento entre linhas: simples
Formatado: Recuo: Primeira linha: 1,25 cm, À direita: 0 cm, Espaçamento entre linhas: simples
Formatado: À direita: -0,58 cm, Espaçamento entre linhas: simples
Formatado: Fonte: 11 pt, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Negrito, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Normal, À direita: 0 cm, Espaçamento entre linhas: 1,5 linhas, Não ajustar espaço entre o texto latino e asiático, Não ajustar espaço entre o texto asiático e números
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Negrito, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Negrito, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Recuo: Primeira linha: 0 cm, À direita: -0,58 cm, Espaço Antes: 6 pt
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Já analisando os espectros da CCA modificada com Nióbio (Nb(x)CCA) não calcinada (**F~~f~~igura 1~~.~~A**)~~, sendo x = 0, 5, e 10% de Nb_2O_5,~~ é possível notar o surgimento de ~~picos~~pequenas reflexões na região 2θ = 8 – 15º e 2θ = 25 – 40º, os quais~~estes~~ podem estar relacionados com a presença da estrutura do precursor de nióbio~~: o complexo oxalato amoniacal de nióbio ($NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_2](H_2O)_n$~~. Todos os adsorventes apresentaram em sua estrutura a reflexão~~banda~~ característica de cristobalita.~~, que apresenta em sua composição uma grande quantidade de SiO2.~~[6]

Ao calcinar os adsorventes a 300 ºC/6h, observa-se que sílica amorfa continua presente em seus ~~espectr~~difratogramas de DRX (**Figura 1~~.B2~~**). Portanto, não houve mudança qualitativa na estrutura do suporte após a impregnação com Nb_2O_5.

4.1.2– Análise térmica

A curva de ~~D~~TGD da CCA não calcinada~~,~~ (~~f~~**Figura 2 - curva ~~.1~~a**)~~,~~ mostra que abaixo de 250~~309~~ ºC ocorreu ~~uma~~ perdas de massa devido ~~basicamente~~ à eliminação de ~~água~~umidade presente no sólido~~adsorvida superficialmente.~~, Acima de~~entre~~ ~~31~~250~~0,7 e 419,1~~ ºC ocorreram dois eventos associados a combustão do carbono, o qual permanece na cinza após a queima da casca.[25] Já o TGD do precursor de Nb ~~A (~~**~~f~~Figura 2~~.1~~ – curva b~~-~~**) indica que abaixo de 134~~,4~~ ºC ocorre uma perda de massa devido a desidratação do complexo amoniacal de nióbio e formação do complexo anidrido.~~-~~[26] Entre 134~~,4~~ e ~~2~~340 ºC,~~71,4~~ a série de eventos de perda de massa pode estar~~ é devido~~ relacionada à decomposição de ligantes do oxalato e liberação da amônia, sendo que estes ficam mais ~~aparentes~~evidentes à medida que é adicionado o nióbio na CCA (**F~~f~~igura 2 – curva ~~.1~~c** e **~~2.1~~d**). Com a calcinação a ~~temperaturas acima de~~ 300 ºC os picos de ~~adsor~~decomposição do precursor de~~e~~ nióbio desaparecem, entretanto, ainda permanece os eventos entre~~entre~~ 400~~583~~ ~~e~~a ~~560~~970 ºC ~~ocorreu uma perda de massa que pode está~~ associados à completa conversão do complexo oxalato amoniacal de Nb em Nb_2O_5, sendo que nesta região também ocorre a transição de fase do Nb amorfo para a fase cristalina hexagonal ou ortorrômbica.[2~~86~~,2~~97~~] Além da combustão do carbono, como observado nas amostras não calcinadas.

~~(FALTA FALAR SOBRE AS CALCINADAS)~~

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Negrito, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Recuo: Primeira linha: 0 cm

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, 12 pt, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Recuo: Primeira linha: 1,25 cm

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Negrito, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Negrito, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Não Negrito, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

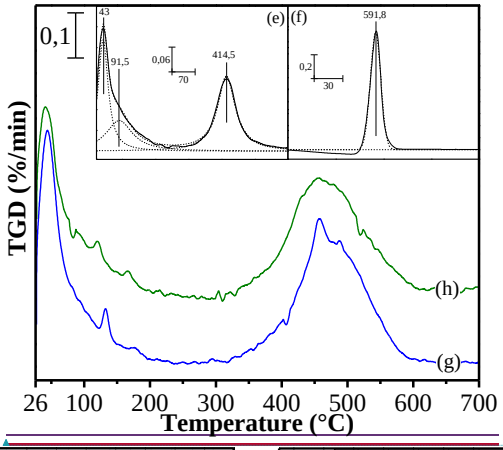
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

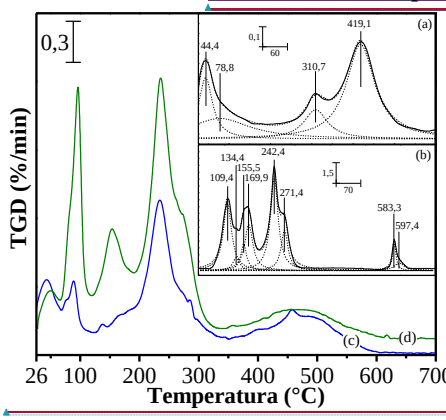
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1, Sobrescrito

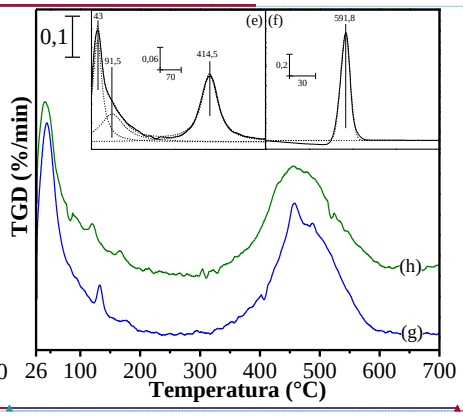
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1, Sobrescrito

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1







4.1.3 –Infravermelho (IV)

O espectro da CCA (**Figura 3 – espectro a**) absorção ~~a CCA~~ relativo ~~indica~~ a presença de grupamentos - OH de silanois (Si-OH) e siloxanos (Si-~~fato~~ sendo possível ~~que é~~ confirmar tais estiramento pela ~~do pela~~ absorção intensa em 1096 cm^{-1}, estiramento assimétrico Si-O-Si.[7] Já ~~A~~as bandas em 793 ~~cm^{-1}~~ e 467 cm^{-1} são~~é~~ atribuídas as vibrações de estiramento simétrico Si-O-Si e ao tipo de ligação Si-O, respectivamente. ~~A absorção fraca observada em 619 cm^{-1} é característica de cristobalita cristalina. Assim, mostra-se que a cinza apresenta grupos com potencial de adsorção, fator que pode contribuir bastante para o processo de remoção.~~ [7] O complexo oxalato amoniacal de nióbio (~~f~~**Figura 3~~.1.~~ – espectro d**) também apresenta grupamentos ~~de~~ -OH na ~~band~~região~~a~~ de 3~~578~~580 a 3~~433~~800 cm^{-1}. Os picos de absorção~~Na região de~~ em ~-547 ~~a~~e ~495 cm^{-1}~~o Nb2O5~~ apresenta vibrações associadas as ~~grupamentos~~ligações de Nb–O, já os picos ~~na banda entre~~em ~947 e ~910 cm^{-1} estão associados~~há o surgimento de~~ as ligações do tipo

Formatado: Fonte: Negrito, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Centralizado, À direita: -0,08 cm
Formatado: Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: 11 pt, Negrito, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Recuo: Primeira linha: 0 cm
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Justificado, Recuo: Primeira linha: 0 cm, À direita: 0 cm
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, 12 pt, Negrito, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, 12 pt, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, 12 pt, Negrito, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, 12 pt, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, 12 pt, Negrito, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, 12 pt, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Recuo: Primeira linha: 0 cm, Espaçamento entre linhas: simples
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1, Sobrescrito
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1, Não Sobrescrito/ Subscrito
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1, Sobrescrito
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1
Formatado ...
Formatado ...
Formatado ...
Formatado ...
Formatado ...
Formatado ...
Formatado ...
Formatado ...
Formatado ...
Formatado ...

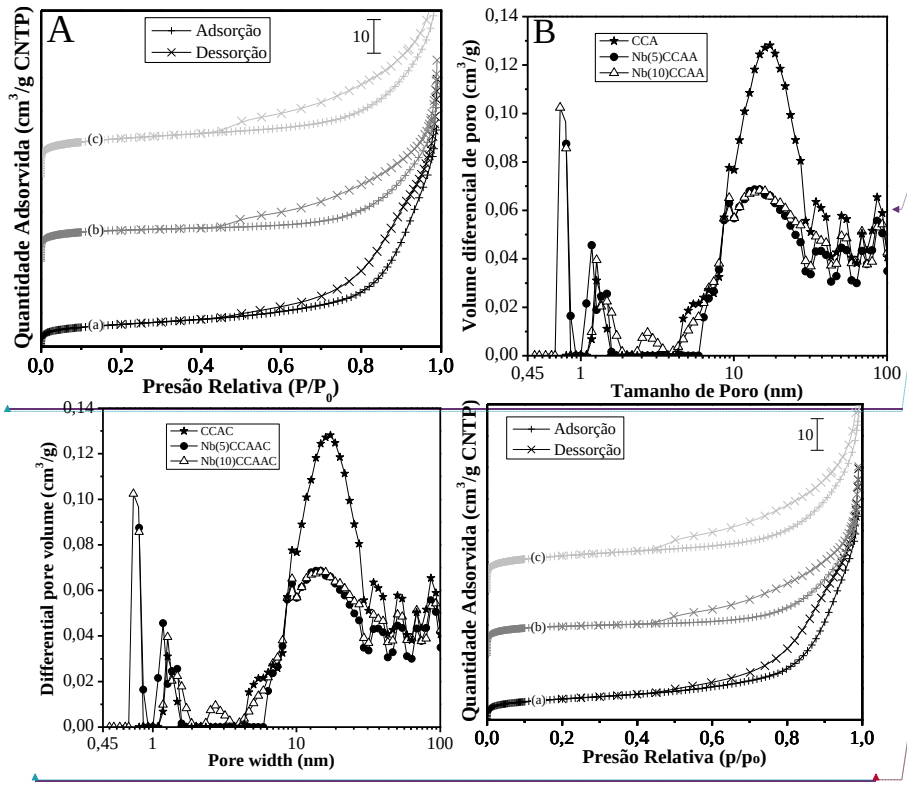
Nb=O.[28] Com a mistura do precursor de Nb e a CCA, na preparação dos adsorventes Nb(x)CCA, os espectros dos adsorventes Nb(5)CCA e Nb(10)CCA (**~~Por meio dos gráficos da f~~Figura 3~~.1~~ – espectro b** e **~~3.1~~c**) pode-se observar que as absorções de ambos os materiais estão presentes~~quando o nióbio é impregnado a CCA~~, evidenciando que não há uma~~ele não~~ modificação aparente na ~~composição~~estrutura química característica da CCA, fato que se confirma ao~~evidencia ao~~ calcinar (a 300 ºC/6h) as amostras contendo nióbio (**F~~f~~igura 3~~.2~~ – espectro f** e **g**).

Figura 3. Espectros~~Gráfico~~ de IV das amostras~~, não calcinadas (1) e calcinadas (2)~~

4.1.4 —Fisissorção de N_2

A área superficial específica está diretamente relacionada ao sítio ativo da superfície do substrato. Desta forma, a área superficial também influencia na capacidade de adsorção do material, pois quanto maior a área superficial específica, maior a quantidade de sítios na superfície do material e, consequentemente, maior a capacidade de adsorção do mesmo.~~—~~[28] As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (**Figura 4A**) apresentaram perfis característicos de materiais mesoporosos do tipo II, com histerese do tipo H3, relacionados a poros do tipo fenda.~~[Ref. 31 Que eu coloquei: Sing, Everett *et al.* 1985].~~[29] A área superficial específica da CCA~~C~~ calcinada foi obtida pelo método BET~~ (figura 4.1)~~, apresentando uma área superficial de 23,~~.~~5468 $m^2\ g^{-1}$. Barros *et al.*~~,~~ (2008), afirma que a impregnação do Nb_2O_5 aumenta a área superficial dos suportes, assim sendo, nota-se que ao adicionar 5% de nióbio ao material, à sua área superficial aumenta para 36,~~.~~1976 $m^2\ g^{-1}$, ao aumentar para 10% a quantidade de Nb_2O_5, o material exibiu uma área superficial de 43,~~.~~7111 $m^2\ g^{-1}$. Entretanto na região dos mesoporosos (**figura 4B~~,2~~**) observa-se que há uma diminuição do volume total dos poros à medida que é adicionado nióbio, a diminuição do volume provavelmente está associada à ~~adição~~presença do óxido~~oxalato~~ de nióbio nos mesoporos da CCA.

Formatado ...



Formatado: Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Centralizado, À direita: -0,58 cm, Espaço Antes: 6 pt, Depois de: 6 pt, Espaçamento entre linhas: simples

Formatado: Fonte: Negrito, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, 10 pt, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: À direita: 0 cm, Espaçamento entre linhas: simples

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

5.

Os resultados obtidos nas análises do infravermelho e dos espectrodifratogramas de DRX mostraram que não houve mudanças qualitativas na estrutura cristalina do suporte após a impregnação com pentóxido de nióbio. Além disso, foi observado que , Enquanto que, os resultados do infravermelho mostraram que o nióbio não modifica a composição característica da CCA.a temperatura aplicada de calcinação promoveu a remoção da parte orgânica do precursor de nióbio, resultado que se confirma na análise térmica. , Por fim,Entretanto, asAs analises de fisissorçaofisissorção de N_2 indicaram que com a deposição do Nb_2O_5 na superfície da cinza os tamanhos das partículas se alteram, e ainda háprovocam ocorreuum um aumento da área superficial do adsorvente, entretanto, nas regiões dos mesoporos é possível observar uma redução do volume. Tais cCaracteristicas que podem ser relevantes para a capacidade adsortiva do material preparado. esse material.material. Os estudos de adsorção de tiofeno com os adsorventes preparados estão em andamento.

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Parágrafo da Lista, Espaçamento entre linhas: simples

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Não Negrito, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: Times New Roman, 11 pt, Não Negrito, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, 11 pt, Não Negrito, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Não Negrito, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, 12 pt, Não Negrito, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Não Negrito, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Não Negrito, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Não Negrito, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Não Negrito, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Não Negrito, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Não Negrito, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Não Negrito, Cor da fonte: Texto 1, Subscrito

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Não Negrito, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Não Negrito, Cor da fonte: Texto 1, Subscrito

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Não Negrito, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Não Negrito, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Não Negrito, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Não Negrito, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Não Negrito, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Não Negrito, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Não Negrito, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Não Negrito, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Não Negrito, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

6. REFERÊNCIAS

1. FAVRE-RÉGUILLON, A. *et al*. Deep Dessulfurization of Diesel Feedstock by Selective Adsorption of Refractory Sulfur Compounds. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 47, p. 9617-9622, 2008.

2. 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.

3. COELHO, J. A. *et al*. Estudo de Equilíbrio de Adsorção de Compostos Sulfurados em Carbono Ativado Através da Cromatografia em Headspace. In: VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2009, Uberlândia.

4. MALDONADO, A. J. H.; YANG, R. T. 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.

5. JÚNIOR, I. M. V.; PAULINO, J. F.; AFONSO, J. C., *Quim. Nova*, Vol. XY, No. 00, 2008.

6. ANGEL, J. D. M. *et al*. Caracterização de cinza obtida por combustão de casca de arroz em reator de leito fluidizado. *Quim. Nova*, v. 32, p. 1110-1114, 2009.

7. CHAVES, T. F. *et al*. Uso da cinza da casca de arroz (CCA) obtida da geração de energia térmica como adsorvente de Zn(II) em soluções aquosas. *Quim. Nova*, v. 32, p. 1378-1383, 2009.

8. DELLA, V. P., *et al*. Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz. *Quim. Nova*, v. 29, p. 1175-1179, 2006.

9. YUSOF, A. M. *et al*. Hydrothermal conversion of rice husk ash to faujasita-types and NaA-types of zeolites. *J. Porous Mater.*, v. 17, p.39-47, 2010.

10. FOLETTO, E. L. *et al*. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. *Quim. Nova*, v. 28, p. 1055-1060, 2005.

11. TARLEY, C. R. *et al*. Silica-Alumina-Niobia ($SiO_2/Al_2O_3/Nb_2O_5$) Matrix Obtained by the Sol-gel Processing Method: New Material for Online Extraction of Zinc Ions. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 21, p. 1106-1116, 2010.

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Parágrafo da Lista, Recuo: À esquerda: 0 cm, Primeira linha: 0 cm, À direita: 0 cm

Formatado: Recuo: Deslocamento: 0,75 cm, À direita: 0 cm

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1, Inglês (Estados Unidos)

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Recuo: À esquerda: -0,25 cm, Deslocamento: 0,75 cm, À direita: 0 cm

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Recuo: À esquerda: -0,25 cm, Deslocamento: 0,75 cm, À direita: 0 cm

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1, Português (Brasil)

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1, Português (Brasil)

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1, Inglês (Estados Unidos)

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1, Português (Brasil)

1. BARROS, I. C. L. *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.

13. SRIVASTAVA, V. C. *et al*. Removal of cadmium(II) and zinc(II) metal íons from binary aqueous solution by rice husk ash. *Colloids and Surfaces A: Physicochem*, v. 312, p. 172-184, 2008.
14. SRIVASTAVA, V. C. *et al*. Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. *J. Hazardous Mat.*, v. 134, p. 257-267, 2006.
15. MANE, V. S. *et al*. Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash. *J. of Environ. Management*, v. 84, p. 390-400, 2007.
16. LATAYE, D. H. *et al*. Adsorption of α-picoline onto rice husk ash and granular activated carbon from aqueous solution: Equilibrium and thermodynamic study. *Chem. Eng. J.*, v. 147, p. 139-149, 2009.
17. LATAYE, D. H. *et al*. Pyridine sorption from aqueous solution by rice husk ash (RHA) and granular active carbon (GAC): Parametric, kinetic, equilibrium and thermodynamic aspects. *J. Hazardous Mat.*, v. 154, p. 858-870, 2008.
18. ZIÓŁEK, M. *et al*. Effect of sulfur dioxide on nitric oxide adsorption and decomposition on Cu-containing micro- and mesoporous molecular sieves. *Topics in Catalysis*, v. 11/12, p. 343-350, 2000.
19. NOWAK, I. Textural and structural properties of niobium-containing micro-, meso- and macroporous molecular sieves. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 241, p. 103-111, 2004.
20. NOWAK, I.; JARONIEC, M. Three-Dimensional Cubic Mesoporous Molecular sieves of FDU-1 Containing Niobium: Dependence of Niobium Source on Structural Properties. *Langmuir*, v. 21, p. 755-760, 2005.
21. AKOLEKAR, D. B.; BHARGAVA, S. K. Investigations on the novel niobium incorporated mesoporous catalytic materials. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 219, p. 301-308, 2004.
22. OZDOGAN, E.; WILCOX, J. Investigations of H_2 and H_2S Adsorption on Niobium- and Copper-Doped Palladium Surfaces. *J. Phys. Chem. B*, v. 114, p. 12851-12858, 2010.
23. TARLEY, C. R. *et al*. Silica-Alumina-Niobia ($SiO_2/Al_2O_3/Nb_2O_5$) Matrix Obtained by the Sol-gel Processing Method: New Material for Online Extraction of Zinc Ions. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 21, p. 1106-1116, 2010.
24. SCHERER, R. P. *et al*. Estudo de adsorção de compostos sulfurados utilizando um diesel comercial dopado com benzotiofeno e dibenzotiofeno. *Quim. Nova*, v. 32, p. 34-37, 2009.

Formatado: Fonte: 11 pt, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: 11 pt, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: 11 pt, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: 11 pt, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: 11 pt, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: 11 pt, Cor da fonte: Texto 1, Inglês (Estados Unidos)
Formatado: Fonte: 11 pt, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: 11 pt, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: 11 pt, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: 11 pt, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: 11 pt, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: 11 pt, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1
Formatado: Fonte: 11 pt, Cor da fonte: Texto 1, Português (Brasil)
Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1, Português (Brasil)

25. DELLA, V. P.; KUHN, I.; HOTZA, D. Caracterizaçao de cinza de casca de arroz para uso como materia-prima na fabricaçao de refratários de sílica. *Quim. Nova*, v. 24, p. 778-782, 2001.

26. ~~ALVARES, L.; LÚCIA, M.; PINTO, C. *et al.* Quim. Nova,. v. 32, n. 5, p. 1206-1211, 2009.~~ SU, T. T.; *et al*~~ZHAI, Y. C.; JIANG, H.; GONG, H~~. Studies on the thermal decomposition kinetics and mechanism of ammonium niobium oxalate. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 98, n. 2, p. 449-455, 28 jul 2009.

27. CARNITI, P.; GERVASINI, A.; MARZO, M. Dispersed NbO x Catalytic Phases in Silica Matrixes: Influence of Niobium Concentration and Preparative Route. p. 14064-14074, 2008.

~~27.~~ ALVARES, L.; LÚCIA, M.; PINTO, C. *et al.* Quim. Nova,. v. 32, n. 5, p. 1206-1211, 2009.

29. SING~~ing~~, K. S. W.; *et al*~~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 and Applied Chemistry, v. 57, p. 603-619, 1985.

30. BARROS, I. C. L. *et al.* Effects of niobium addition on ZSM-5 studied by thermal and spectroscopy methods. *Microporous Mesoporous Mat.*, v. 109, p. 485-493, 2008.

~~2.~~

Formatado: Fonte: 11 pt, Cor da fonte: Texto 1, Português (Brasil)

Formatado: Fonte: 11 pt, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: 11 pt, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, 11 pt, Cor da fonte: Texto 1, Inglês (Estados Unidos)

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: 11 pt, Cor da fonte: Texto 1, Inglês (Estados Unidos)

Formatado: Fonte: 11 pt, Cor da fonte: Texto 1, Inglês (Estados Unidos)

Formatado: Cor da fonte: Texto 1, Inglês (Estados Unidos)

Formatado: Fonte: 11 pt, Cor da fonte: Texto 1, Inglês (Estados Unidos)

Formatado: Fonte: 11 pt, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: 11 pt, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: 11 pt, Itálico, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: 11 pt, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: 10 pt, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: 11 pt, Cor da fonte: Texto 1, Inglês (Estados Unidos)

Formatado: Fonte: 11 pt, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Espaçamento entre linhas: 1,5 linhas, Sem marcadores ou numeração

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1

Formatado: Fonte: (Padrão) Times New Roman, Cor da fonte: Texto 1, Inglês (Estados Unidos)