

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

CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE TIOFENO UTILIZANDO CCA MODIFICADA COM
NIÓBIO COMO ADSORVENTE

Bolsista: Wanison André Gil Pessoa Júnior, CNPq

MANAUS

2011

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/0039/2010

CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE TIOFENO UTILIZANDO CCA MODIFICADA COM
NIÓBIO COMO ADSORVENTE

Bolsista: Wanison André Gil Pessoa Júnior, CNPq
Orientadora: Prof^a Dr^a Ivoneide de Carvalho Lopes Barros

MANAUS

2011

Todos os direitos deste relatório são reservados à Universidade Federal do Amazonas, ao Departamento de Apoio 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 e caracterização do Adsorvente Nb(5)ZSM-5	8
3.2 Procedimento de adsorção de S em batelada	8
3.3 Estudo dos efeitos de teor de Nb e dosagem de adsorvente na adsorção	8
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	9
4.1 Caracterização do adsorvente Nb₂O₅/CCA por DRX	9
4.2 Efeito do teor de Nb₂O₅ na adsorção de S	10
4.3 Efeito da dosagem de adsorvente na adsorção de S	12
5 CONCLUSÕES.....	14
CRONOGRAMA DE ATIVIDADES	14
REFERÊNCIAS	15

RESUMO

Certas legislações visando à redução do teor de enxofre nos combustíveis foram criadas, pois o S é prejudicial não apenas a saúde, mas também ao meio ambiente, além de ser prejudicial aos catalisadores utilizados em automóveis. E como a HDS (hidrodessulfurização), método tradicional para retirada dos compostos de S, é caro e depende de condições extremas de operação, a dessulfurização via adsorção utilizando adsorventes modificados e seletivos, tal qual a Cinza de Casca de Arroz (CCA), surge como uma alternativa promissora, podendo operar sob condições mais brandas. Ademais, a CCA é de fácil obtenção, barateando assim os custos de produção. Dessa forma, a fim de investigar as propriedades adsorvitivas do pentóxido de nióbio suportado na Cinza de Casca de Arroz (CCA) frente a compostos sulfurados derivados do tiofeno, foi feito um estudo, partindo da preparação do adsorvente por meio de impregnação incipiente; sua calcinação e caracterização em DRX, até aos testes de dessulfurização propriamente dito. As análises de DRX mostraram que não houve mudanças qualitativas na estrutura cristalina do suporte após a impregnação com Nb_2O_5 . Os testes de dessulfurização, para o efeito da porcentagem de Nióbio, revelaram que o melhor adsorvente foi o Nb(5)CCA atingindo um valor de adsorção de tiofeno acima de 55 mg de S/g de adsorvente. Com relação à dosagem do sólido, os resultados apontaram maiores quantidades adsorvidas para o adsorvente com dosagem próxima a 10 g L⁻¹. E em dosagens superiores a 10 g L⁻¹ foi observado um aumento insignificante na quantidade adsorvida.

Palavras Chave: Adsorção, Cinza de Casca de Arroz, CCA, 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, a hidrodessulfurização convencional, que é o método tradicional de tratamento desses produtos para a retirada dos compostos sulfurados, está se tornando cada vez mais dispendioso e caro.

Nesse sentido, a dessulfurização por adsorção com adsorventes modificados e seletivos, tal qual a cinza de casca de arroz (CCA) modificada com pentóxido de nióbio, surge como um processo alternativo promissor, podendo ser seletivo com relação aos compostos sulfurados, e não necessitando de condições severas de operação que comprometem a qualidade dos combustíveis e o custo final de operação.

Ademais, a cinza de casca de arroz (CCA) 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.

No processo de desenvolvimento do novo material adsorvente, é necessário investigar as suas características. No presente trabalho, investigou-se o comportamento dos adsorventes com relação ao efeito do teor de Nb_2O_5 e a dosagem do adsorvente. Merece destaque também a influência da variação dos sistemas de solventes utilizados na composição do combustível sintético. Em alguns estudos foi demonstrado que a alteração do solvente pode também modificar o comportamento do adsorvente nos testes de dessulfurização. Ademais, o estudo da cinética e do mecanismo do processo de adsorção é de grande importância para prever, através de modelos matemáticos, o comportamento do adsorvente sob quaisquer condições reacionais, simulando a situação real dos combustíveis líquidos.

Portanto, este trabalho tem enfoque na investigação do mecanismo de adsorção dos derivados de tiofeno em adsorvente à base de cinza de casca de arroz, com fins de apontar melhores condições de operação para a remoção de enxofre dos combustíveis líquidos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nas últimas décadas, a indústria petrolífera tem demandado grande esforço para reduzir a concentração de poluentes oriundos dos combustíveis derivados de petróleo. Países como os EUA e Japão têm adotado medidas para reduzir a emissão de enxofre na atmosfera. Manifestações de organizações como EPA (Environmental Protection Agency) e AQIRP (The Auto/Oil Air Quality Improvement Program) enfatizam que a combustão de enxofre é prejudicial não apenas à saúde, mas também aos catalisadores usados nos veículos automotivos, através do efeito de envenenamento.¹

Desde 1993 o mundo avança para reduzir drasticamente as concentrações de enxofre nos combustíveis. Países como os EUA diminuíram de 5000 para 500 ppm a concentração de S permitida no diesel.¹ De 2006 para cá, novas especificações legais do teor de S (valores menores que 100 ppm) vem sendo implementadas,^{2,3} e a meta a ser alcançada é inferior a 30 ppm para gasolina e 15 ppm para diesel, segundo a regulamentação da EPA (Environmental Protection Agency). No Brasil, para o ano de 2013, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) determinou a adoção do diesel S-10 nos ônibus e caminhões em circulação, sendo obrigatório que estes automóveis já saiam de fábrica com motores preparados para o novo combustível.⁴

Neste contexto, a Petrobras está investindo 6 bilhões de reais para atender as novas regras estipuladas.⁴ Isto porque é a redução do teor de S a que apresenta maior demanda tecnológica entre os gases poluentes na atmosfera, especialmente pelo fato do enxofre estar presente não na forma elementar, e sim como heteroátomo nos compostos organosulfurados, incluindo as mercaptanas, dissulfetos e aromáticos, além de tiofeno, dibenzotiofeno e compostos relacionados.⁵ A grande maioria destes pode ser removida via processos catalíticos de dessulfurização, tais como HDS (hidrodessulfurização profunda).

Entretanto, os compostos derivados do tiofeno são extremamente refratários ao processo HDS convencional,⁶ além deste método ser um processo catalítico extremamente caro. Por meio da HDS, os compostos sulfurados são convertidos em H₂S e hidrocarbonetos, exigindo assim, grandes investimentos das refinarias em instalações, visto que operam sob condições extremas de temperatura (300 – 340 °C) e pressão (20 – 100 atm de H₂), além da utilização de catalisadores sofisticados à base de cobalto e molibdênio (Co-Mo/Al₂O₃, Ni-Mo/Al₂O₃). Desse modo, dentro das atuais exigências ambientais, o método de HDS necessitaria de instalações 5-15 vezes maiores do que as já instaladas, e as condições para o processo seriam aumentadas severamente

para atender as condições especificadas pelos governos, resultando, também, na redução da vida útil dos catalisadores.^{2,3,7}

Nesse caso, o processo de adsorção surge como uma alternativa para a redução de compostos sulfurados em combustíveis líquidos, principalmente porque gera produtos menos agressivos a natureza a custos mais baixos que os da HDS, tanto combinado ao hidrotreatamento ou mesmo em substituição a este.^{2,3}

Outro problema ambiental diz respeito ao destino dos resíduos de processamento agroindustrial.⁸ Atualmente são gerados 545 milhões de toneladas de casca de arroz, um subproduto da indústria do arroz, totalizando um quinto da produção mundial.^{9,10,11} Em geral, elas são eliminadas pela queima no campo, resultando em um pó branco enegrecido contendo constituintes de sílica.¹² Só no ano de 2007 foram gerados no Brasil cerca de 440.000 toneladas desta cinza da casca de arroz - CCA.^{13,14}

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^{10,15} e corantes,^{10,16} e na adsorção de compostos orgânicos como a α -picolina¹⁷ e a piridina.¹⁸ A CCA também 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 CO₂, hidrogenação de óleos insaturados, entre outros.^{9,19,20,21} Sendo assim, já é conhecida a utilização do CCA como adsorvente e/ou catalisador.

Em estudos recentes realizados por Barros *et al* utilizando a zeólita ZSM-5 modificada com nióbio, foi mostrado que materiais contendo Nb possuem características relevantes na adsorção de compostos derivados do tiofeno. Supõe-se a ocorrência de ligações de coordenação deste material adsorvente com o composto organossulfurado, por meio da monocamada de pentóxido de nióbio em substrato poroso zeolítico.²²

Mediante o exposto, o presente trabalho propõe investigar as propriedades e a cinética de adsorção de adsorventes baseadas na CCA modificadas com nióbio em processos de dessulfurização, seguindo a linha de outro trabalho, no qual foi estudada a preparação e caracterização dos adsorventes zeólita ZSM-5 comercial impregnada com 2, 5, 10 e 15 % em massa de Nb₂O₅.²³ Já que a obtenção destes materiais é muito recente e suas propriedades ainda não foram pesquisadas na aplicação adsorvitiva de compostos sulfurados. No presente estudo, o tiofeno, presentes em combustíveis automotivos, será utilizado como molécula modelo.

3 MÉTODOS UTILIZADOS

3.1 Preparação e caracterização do Adsorvente Nb(5)ZSM-5

O adsorvente Cinza de Casca de Arroz (CCA) suportado com Nb₂O₅ foi preparado utilizando a metodologia de impregnação incipiente. Foi realizada uma mistura sólida do suporte CCA com o precursor de Nb, e esta foi umidificada com água destilada. O sistema foi mantido em repouso por 24 horas em um dessecador. Em seguida, os adsorventes Nb(x)CCA contendo entre 2 a 15% em massa de Nb₂O₅ (x = 2, 5, 10 e 15%), foram submetidos à secagem por 2 horas a 120 °C e calcinados a 300 °C por 6 horas.

Os padrões de difração de raios-X (DRX) de pó foram obtidos de amostras do sistema adsorvente Nb₂O₅/CCA em um equipamento Shimadzu Lab-X, modelo XRD-6000, antes e após a calcinação. Os experimentos foram realizados empregando 40Kv e 30mA e um intervalo de análise de 2θ entre 5-60°, com uma velocidade de varredura de 2°/min.

3.2 Procedimento de adsorção de S em batelada

Os adsorventes, previamente ativados em forno do tipo mufla (rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e temperatura final de 300 °C/30 min), foram adicionados em combustível sintético contendo o solvente *iso*-octano e o contaminante tiofeno. No final do processo, a solução foi filtrada, em funil de placa sinterizada, para separar o adsorvente do combustível sintético. Dessa forma, as amostras dos combustíveis após o processo de dessulfurização, foram analisados em um equipamento de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX), EDX-700, modelo RayNY, marca Shimadzu, utilizando calibração S 6µm, voltagem de 15 kV, corrente de 320 µA, tempo de varredura de 100 minutos, atmosfera de ar e em modo líquido.

3.3 Estudo dos efeitos de teor de Nb e dosagem de adsorvente na adsorção

Para o estudo do efeito da porcentagem de Nióbio presente no sistema adsorvente Nb₂O₅/CCA, foram realizados testes de adsorção de S em sistema de refluxo, a 80 °C por 4 horas, com amostras de adsorventes com teores de Nb₂O₅ variando entre 0 a 15% (Nb(x)CCA). O combustível sintético utilizado possuía concentração inicial (C₀) de 965 ppm de S. As mesmas condições reacionais foram utilizadas para o estudo do efeito da dosagem utilizando o adsorvente Nb(5)CCA, variando somente a dosagem do adsorvente de 8 a 20 g L⁻¹ e concentração do combustível sintético utilizado, que foi de 905 ppm em massa de enxofre.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização dos adsorventes $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CCA}$ por DRX

A **Ilustração 1** mostra os espectros de difração das amostras de adsorventes preparados, e da CCA pura. Foi observado na CCA pura um pico alargado com um máximo em $2\theta = 22^\circ$ proveniente de SiO_2 amorfo.^{24,25} 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_3 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

Analisando os espectros da CCA modificada com Nióbio ($\text{Nb}(x)\text{CCA}$), foi possível notar que não houve mudança qualitativa na estrutura do suporte após a impregnação com Nb_2O_5 . Todos os adsorventes apresentaram em sua estrutura a banda característica de cristobalita, que apresenta em sua composição uma grande quantidade de SiO_2 .¹³ Ademais, também foi possível notar o surgimento de certas reflexões na região do $2\theta = 7 - 20^\circ$ e $2\theta = 25 - 50^\circ$ para os adsorventes com concentrações acima de 10% de Nb_2O_5 , que podem estar relacionados com a presença da estrutura do precursor de nióbio: o complexo oxalato amoniacal de nióbio $(\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_n)$.

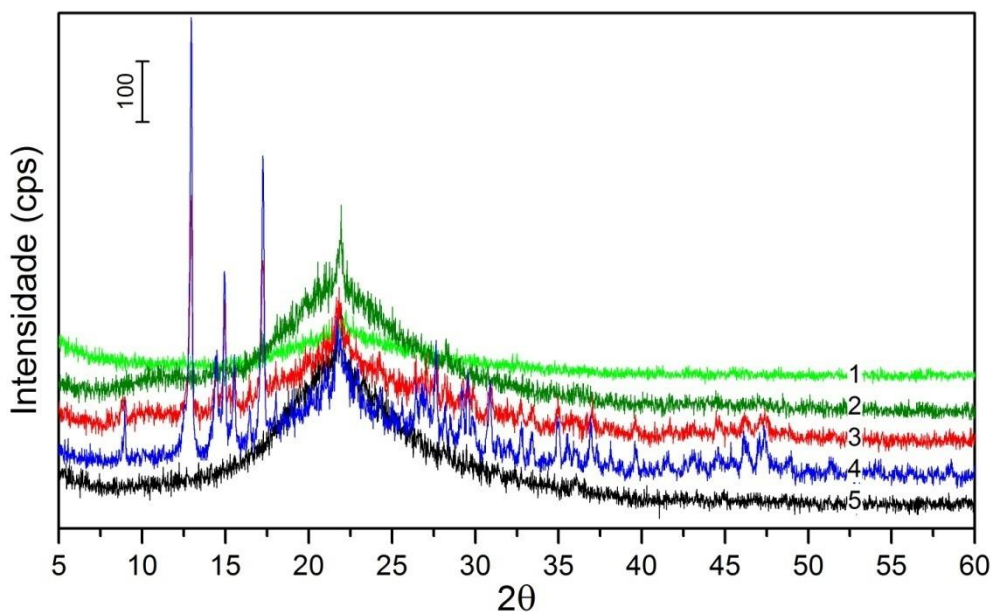


Ilustração 1. Espectros de DRX de amostras não calcinadas dos sistemas adsorventes $\text{Nb}(x)\text{CCA}$ e da CCA amorfa: (1) $\text{Nb}(2)\text{CCA}$; (2) $\text{Nb}(5)\text{CCA}$; (3) $\text{Nb}(10)\text{CCA}$; (4) $\text{Nb}(15)\text{CCA}$; (5) Cinza de Casca de Arroz (CCA) pura.

Quando calcinados a 300 °C/6h, os adsorventes Nb(x)CCA apresentaram o mesmo padrão de sílica amorfa (**Ilustração 2**), em concordância com outros estudos em que tratamentos térmicos sob a CCA mostraram que a presença de sílica amorfa ou cristalina está diretamente relacionada à temperatura e ao método de obtenção da cinza.²⁵ Isto também sugere que o pentóxido de nióbio se encontra sob a forma na matriz CCA.

Estudos feitos por Harima e Rambo *et al* situam a temperatura de cristalização da sílica contida na casca de arroz em torno de 980 °C.^{24,26,27} Sendo confirmado pelos trabalhos de Moreira *et al*, que afirma que a CCA obtida a 700 °C apresenta picos alargados em $2\theta = 23^\circ$, característico de SiO₂ amorfo, e apenas ao tratamento térmico de 1000 °C, são observados picos bastante estreitos, identificados como correspondentes ao SiO₂ na fase α -cristobalita.²⁴ Além disso, não foi registrado nenhuma das reflexões antes vistas nas amostras sem calcinação, indicando a eliminação da parte orgânica do precursor de nióbio.

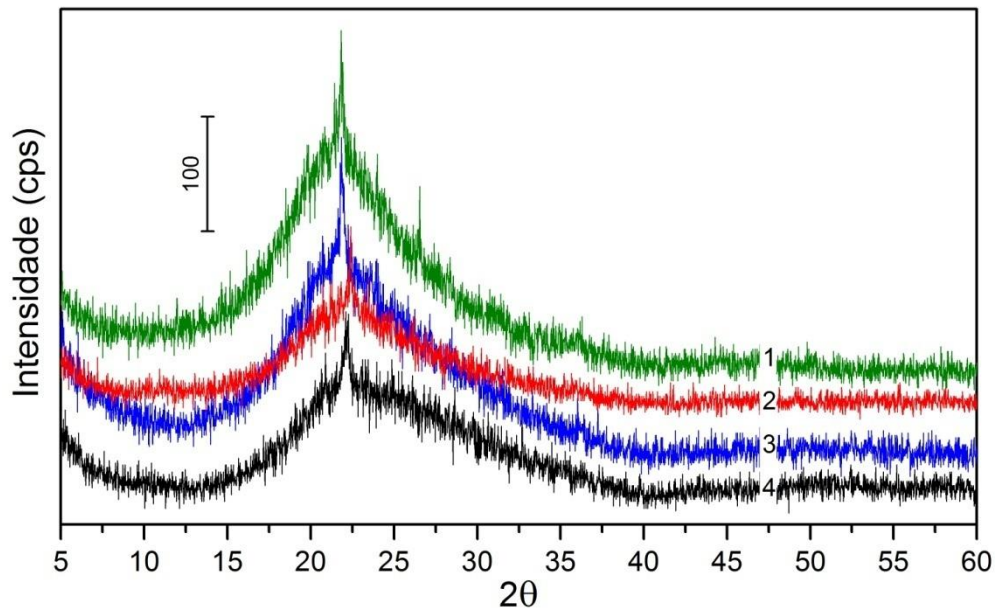


Ilustração 2. Espectros de DRX dos adsorventes Nb(x)CCA calcinados a 300 °C/6h: (1) Nb(2)CCA; (2) Nb(5)CCA; (3) Nb(10)CCA; (4) Nb(15)CCA.

4.2 Efeito do teor de N₂O₅ na adsorção de S

Os testes de dessulfurização permitiram observar o desempenho dos adsorventes Nb(x)CCA (x = 0, 2, 5, 10 e 15% de Nb₂O₅) em contato com o combustível sintético. Dessa

forma, fez-se a leitura da concentração de enxofre (em tiofeno) por fluorescência de raios-X (FRX) no combustível.

Resultados da análise de FRX mostraram melhor desempenho para o adsorvente Nb(5)CCA, restando uma concentração no combustível igual a 155 ppm, de S. Os demais resultados obtidos nos testes de adsorção, para o mesmo combustível sintético estão mostrados na **Tabela 1**.

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

Sistema Adsorvente	Tempo de Reação	% Nb ₂ O ₅	EDX de S (em massa)	
			Combustível c/ 965 ppm de S	
			Teor de S (ppm) no combustível	*Remoção de S (%)
CCA	240 minutos	0	710,0	26,4
Nb(x)CCA		2	411,7	57,3
		5	155,0	83,9
		10	480,0	50,3
		15	531,7	44,9

*cálculo a partir da concentração inicial de S em tiofeno no combustível sintético.

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

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{M}$$

onde q_t é a quantidade adsorvida (mg g^{-1}); V é o volume de combustível sintético (L); C_0 e C_t são as concentrações iniciais e no tempo t , respectivamente (mg L^{-1}); e M é a massa de adsorvente (g).

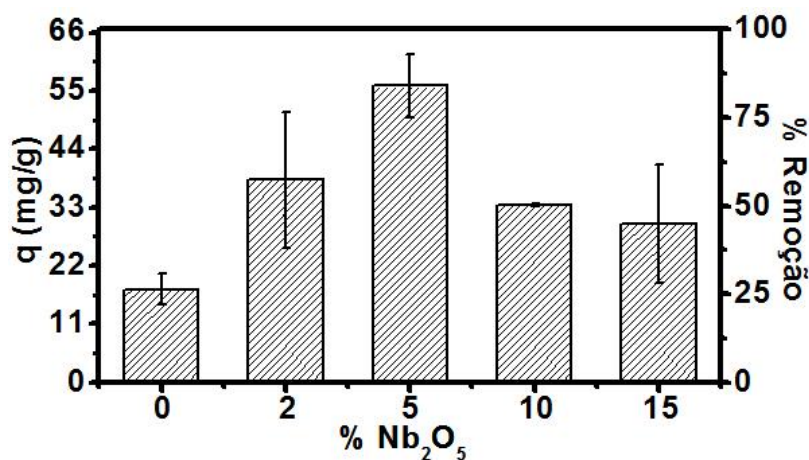


Ilustração 3. Adsorção de S pelos adsorventes em combustível sintético em função da % de Nióbio presente nos adsorventes.

A **Ilustração 3** mostra a quantidade de miligramas de enxofre removida da solução por grama dos adsorventes, assim como o rendimento total da remoção de S do combustível sintético. A CCA modificada com nióbio melhorou significativamente a sua capacidade de adsorção, sendo destacado o adsorvente Nb(5)CCA, que adsorveu uma quantidade (q) maior que 55 mg g^{-1} de enxofre. Nos adsorventes com concentrações de Nb_2O_5 superior ou igual a 10% no suporte, foram observadas sucessivas perdas na capacidade adsorvitiva, chegando a quase 40%.

Semelhante resultado foi obtido no estudo feito por Ivoneide Barros *et al*, indicando que a perda na capacidade de adsorção estava associada ao excesso da monocamada do óxido de nióbio na matriz ZSM-5.²³

4.2 Efeito da dosagem de adsorvente na adsorção de S

As reações de dessulfurização permitiram observar o desempenho do adsorvente Nb(5)CCA em contato com o combustível modelo, em diferentes dosagens, podendo avaliar qual a menor quantidade de adsorvente que mantém a maior quantidade adsorvida de S. As dosagens avaliadas foram de 8, 10, 15 e 20 g L^{-1} .

De acordo com os resultados da **Ilustração 4**, o adsorvente Nb(5)CCA adicionado ao combustível modelo na dosagem de 10 g L^{-1} apontou resultados significativos para a adsorção de tiofeno, próximo de 35 g L^{-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} , comparadas à dosagens superiores ou inferiores a esse valor.

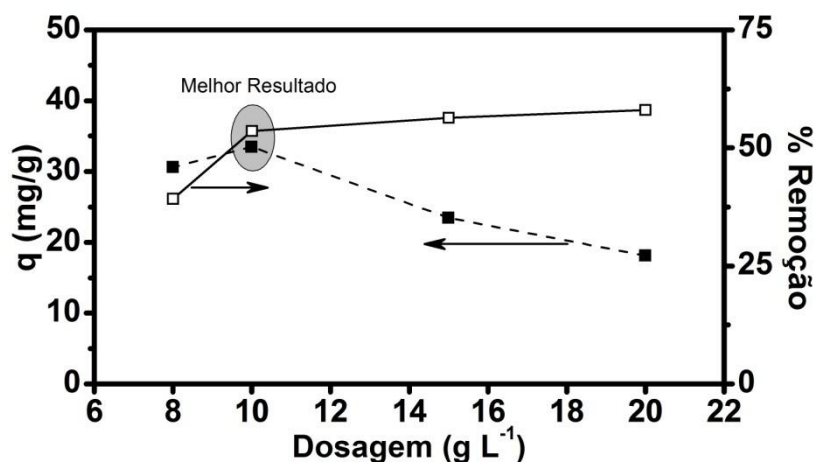


Ilustração 4. Adsorção de S pelo adsorvente Nb(5)CCA em combustível sintético em função da dosagem do adsorvente.

Resultados semelhantes foram obtidos por Vimal Srivastava *et al*, indicando, também, que a partir de 10 g L^{-1} a remoção de S torna-se constante. De acordo com os autores, o aumento na remoção de S, quando a dosagem aumenta, é relacionado à ampliação da disponibilidade de área de superfície e de sítios de adsorção. Ou seja, para pequenas dosagens, a superfície do adsorvente torna-se rapidamente saturada com o adsorvato e a concentração deste na solução é 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.^{15,17} Contudo, como o adsorvente se encontra em um sistema sob agitação, supõe-se um limite para essa agregação de partículas, sendo a possível causa da remoção de S, relativamente constante, para as dosagens entre 10 a 20 g L^{-1} .

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nas análises de DRX mostraram que não houve mudança qualitativa na estrutura cristalina do suporte após a impregnação com Nb_2O_5 .

Os testes de adsorção para o estudo do efeito da porcentagem de Nióbio no adsorvente sugerem a adsorção de tiofeno sobre os adsorventes testados, sendo alcançada maior remoção com o adsorvente $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CCA}$ contendo 5% de pentóxido de nióbio. A remoção de enxofre do combustível sintético foi de 83,9%, demonstrando um desempenho bastante promissor do adsorvente no contato direto com a solução modelo.

Já na dosagem do adsorvente, os resultados obtidos sugerem que apesar da dosagem de 10 g L^{-1} ter apresentado um valor menor de quantidade adsorvida que as dosagens $\geq 10 \text{ g L}^{-1}$, esta ainda pode ser considerada a melhor dosagem já que comparando com as outras, o aumento da dosagem para 15 e 20 g L^{-1} mostra uma variação muito pequena de adsorção, ou seja, estes não apresentaram resultados eficientes.

CRONOGRAMA DE ATIVIDADES

Nº	Descrição	Ago 2010	Set	Out	Nov	Dez	Jan 2011	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul
1	Revisão bibliográfica	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
2	Preparação dos adsorventes	X	X	X	X	X							
3	Preparação e análise do combustível modelo			X	X	X	X	X	X				
4	Testes de dessulfurização			X	X	X	X	X	X	X	X	X	
5	Reações para o estudo cinético						X	X	X	X	X	X	
6	Análise da remoção de enxofre			X	X	X	X	X	X	X	X	X	
7	Análise e estudo dos resultados para aplicação dos modelos cinéticos						X	X	X	X	X	X	
8	Elaboração do Resumo e Relatório Final											X	
9	Preparação da Apresentação Final para o Congresso												X



Concluído



Não Concluído

REFERÊNCIAS

1. 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.
2. 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.
3. _____, Desulfurization of liquid fuels by adsorption via π complexation with Cu(I)-Y zeolitas. *Ind. Eng. Chem. Res*, v. 42, p. 123-129, 2003.
4. Diesel mais limpo chega apenas em 2013. Biodieselbr, 16 agosto 2010. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/noticias/em-foco/diesel-mais-limpo-2013-160810.htm>>. Acesso em: 22 janeiro 2011.
5. GATES, B. C.; Catalytic Chemistry, John Wiley & Sons Inc., New York, 1992.
6. SHAFI, R. T.; HUTCHINGS, G. J.; *Catal. Today*, v. 59, p. 23, 2004.
7. JÚNIOR, I. M. V.; PAULINO, J. F.; AFONSO, J. C., *Quim. Nova*, Vol. XY, No. 00, 2008.
8. 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.
9. FOLETTO, Edson L., *et al*. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. *Quim. Nova*, v. 28, p. 1055-1060, 2005.
10. SRIVASTAVA, Vimal C., *et al*. Removal of cadmium(II) and zinc(II) metal ions from binary aqueous solution by rice husk ash. *Colloids and Surfaces A: Physicochem*, v. 312, p. 172-184, 2008.
11. FENG, Q.; LIN, Q.; GONG, F.; SUGITA, S.; SHOYA, M.; *J. Colloid Interf. Sci.*, v. 278, p. 1, 2004.
12. YUSOF, Alias 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.
13. CHAVES, Thiago 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.
14. 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.
15. SRIVASTAVA, Vimal 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.
16. MANE, Venkat 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.
17. 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.

18. 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.
19. CHANG, F.-W.; HSIAO, T.-J.; CHUNG, S.-W.; LO, J.; *Appl. Catal., A*, v. 164, p. 225, 2003.
20. CHANG, F.-W.; KUO, M.-S.; TSAY, M.-T.; HSIEH, M.-C.; *Appl. Catal.*, v. 247, p. 309, 2003.
21. CHANG, F.-W.; KUO, M.-S.; LEE, K.-C.; *Appl. Catal., A*, v. 246, p. 253, 2003.
22. 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.
23. 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.
24. MOREIRA, J. S., Preparação e caracterização de materiais carbonosos contendo compostos de silício obtidos à partir da casca de arroz. 2002. 82f:il. Dissertação (Mestrado em Física) – Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo, Espírito Santo.
25. DELLA, V. P., *et al.* Caracterização de Cinza de Casca de Arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de Sílica. *Quim. Nova*, v. 24, p. 778-782, 2001.
26. HARIMA, E. Estabilização da Fase b e obtenção da Fase a da Cristobalita a partir do Resíduo da Casca de Arroz Queimada, 1997. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade de São Carlos. São Paulo, 1997.
27. RAMBO, C. R.; MARTINELLI, J. R.; BRESSIANI, A. H. A. *Mat. Sci. Forum*, 299-300: 63, 1999.