

SÍNTESE DIRETA E CARACTERIZAÇÃO DA PENEIRA MOLECULAR MESOPOROSA Al_2O_3 -SBA-15 IMPREGNADA COM TRIÓXIDO DE MOLIBDÊNIO.

Joyce Salviano Barros de Figueiredo ¹

Ruth Nóbrega Queiroz ²

Bruno Taveira da Silva Alves ³

Bianca Viana de Sousa Barbosa ⁴

RESUMO

Os materiais mesoporosos têm sido de grande interesse da indústria e da comunidade acadêmica, devido a sua aplicação na área de catálise. A peneira molecular SBA-15 possui propriedades desejáveis como elevada área superficial, alto diâmetro médio de poros e boa estabilidade térmica que tornam este material muito promissor para a catálise. Porém, devido a inexistência de sítios superficiais ativos, a SBA-15 apresenta uma baixa atividade catalítica. Em decorrência disso, diferentes metais têm sido incorporados nesta peneira molecular visando aumentar seu desempenho catalítico. O objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar a peneira molecular e incorporar o trióxido de alumínio na estrutura da SBA-15 por meio de síntese direta e posteriormente impregnar com trióxido de molibdênio pelo método de saturação de volume de poro no percentual de 15% em massa. A peneira molecular mesoporosa foi caracterizada por meio das análises: Termogravimétrica, Difractometria de Raios X e Adsorção Física de N_2 . Os resultados obtidos pelas caracterizações apresentaram a obtenção de uma estrutura hexagonal bem ordenada típica de materiais mesoporosos como a SBA-15 e confirmou a presença de picos característicos do trióxido de molibdênio na superfície da estrutura mesoporosa.

Palavras-chave: Materiais mesoporosos, SBA-15, trióxido de alumínio, trióxido de molibdênio, catálise heterogênea.

INTRODUÇÃO

Os catalisadores possuem um papel de extrema importância na indústria química, uma vez que quase todas as reações numa planta são mediadas por estes. Em um contexto, onde os processos químicos fazem uso de fases homogêneas, pesquisas envolvendo síntese e utilização de catalisadores heterogêneos são de ampla relevância na indústria química, pois possuem vantagens como, a reutilização destes nas reações químicas. A diversidade de estruturas permite focalizar suas aplicações para produção de insumos e produtos importantes

¹ Graduanda do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, joyce.barros24@hotmail.com;

² Graduada do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, ruth.queiroz14@hotmail.com;

³ Doutorando do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, brunotdsa@gmail.com;

⁴ Professora orientadora: Doutora, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, biancavianaeg@gmail.com.

para petroquímica e química fina. O potencial das peneiras moleculares micro e mesoporosas é muito grande, e, apesar das dificuldades que se contrapõem à sua aplicação, podem encontrar seu lugar no cenário da catálise heterogênea.

Os materiais de estrutura mesoporosa sempre foram de grande interesse da indústria e da comunidade acadêmica, principalmente para a catálise, por possuírem propriedades desejáveis como tamanho de poros uniformes, ampla área superficial e possui estruturas que podem ser modificadas de diversas formas (CORMA *et al.*, 1995).

Entre os materiais mesoporosos existentes, a peneira molecular mesoporosa SBA-15 tem se destacado por ter características atrativas como poros tubulares uniformes, arranjos de canais hexagonais, além de possuir uma alta estabilidade hidrotérmica, área superficial elevada, espessura de paredes e diâmetros de poros maiores quando comparados a outros tipos de materiais mesoporosos (MEYNEN *et al.*, 2009). Devido a isso, a SBA-15 é considerada como uma classe promissora de materiais para a catálise e separação.

No entanto, esta peneira apresenta baixa reatividade devido ao caráter amorfo de suas paredes. Apesar disso, estudos tem mostrado que a sílica mesoporosa dopada com alumínio exibe forte acidez de Brönsted e é uma alternativa para a catálise ácida (KOEKKOEK *et al.*, 2012). A peneira molecular mesoporosa SBA-15 tem sido utilizada em diversas aplicações, pois os poros grandes da SBA-15 combinados com a acidez das paredes contendo alumínio tornam o material um bom catalisador na catálise heterogênea (CORMA, 1997).

Os óxidos de molibdênio têm aplicações bastante promissoras na área de catálise heterogênea, pois os catalisadores de trióxido de molibdênio (MoO_3) estão associados a processos de redução e oxidação, uma vez que o alto estado de oxidação deste tipo de metal pode possibilitar a sua atuação tanto como sítios ácidos de Lewis quanto de Brönsted-Lowry (SILVA, 2011).

Com o desenvolvimento deste trabalho tem-se a motivação da existência de um catalisador que reúna as ótimas características que traz o efeito da síntese hidrotérmica direta da peneira molecular Al_2O_3 -SBA-15 impregnada com trióxido de molibdênio (MoO_3) com o intuito de gerar sítios ácidos reativos na superfície da peneira molecular SBA-15, visando aperfeiçoar o desempenho catalítico na catálise heterogênea.

METODOLOGIA

Síntese direta da peneira molecular Al_2O_3 -SBA-15

A peneira molecular mesoporosa Al_2O_3 -SBA-15 utilizada como suporte catalítico para preparação do catalisador foi sintetizada a partir de uma adaptação da metodologia descrita por Li *et al.* (2016) e Zhao *et al.* (1998a). O gel obtido apresenta a composição molar: 1SiO_2 : $0,017\text{P123}$: $4,96\text{HCl}$: $0,054\text{Al}_2\text{O}_3$: $35,42\text{EtOH}$.

Inicialmente, dissolveu-se o copolímero tribloco Pluronic P123 em uma solução aquosa de HCl ($1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) a uma temperatura de $35 \text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação até a completa dissolução. Após obter a mistura homogênea, adicionou-se o tetraetilortosilicato (TEOS) de forma gotejada ao meio reacional. Em outro recipiente, dissolveu-se o nitrato de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$) em etanol e uma solução de HCl ($1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), onde manteve-se sob agitação à $35 \text{ }^\circ\text{C}$. Misturou-se as duas soluções e levou-se para o roto evaporador, onde permaneceu por 24 horas à $40 \text{ }^\circ\text{C}$. O gel obtido foi armazenado em cadinhos de teflon, que foram colocados em autoclaves de aço inoxidável e levados para a estufa para o processo de cristalização a uma temperatura de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 48 horas. Após este período, o material foi resfriado até a temperatura ambiente e em seguida foi lavado com água deionizada em uma bomba à vácuo, para remover o excesso de direcionador. A lavagem foi finalizada quando o filtrado atingiu o pH neutro. A secagem do material foi realizada em uma estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 24 horas.

Impregnação do trióxido de molibdênio na peneira molecular Al_2O_3 -SBA-15

A incorporação do sal heptamolíbato de amônio $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ à peneira molecular Al_2O_3 -SBA-15 foi realizada através do método de impregnação por saturação de volume de poro (impregnação seca). O percentuais de MoO_3 adotado para a incorporação foi de 15% em massa. Inicialmente, pesou-se a massa de sal requerida em relação ao percentual de óxido de molibdênio desejado e dissolveu-se em um volume de água deionizada. O volume de água utilizado na diluição do sal foi proporcional ao volume de poros do material mesoporoso. Em seguida, dispersou-se a solução no suporte até atingir a saturação dos poros do mesmo. Após a impregnação, o material foi seco em estufa na temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas. A ativação do catalisador foi realizada por meio de um processo de calcinação sob fluxo de ar sintético, da temperatura ambiente até $550 \text{ }^\circ\text{C}$, com taxa de fluxo de $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e rampa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, permanecendo nestas condições por 6 horas.

Caracterização da peneira molecular Al_2O_3 -SBA-15

Análise termogravimétrica (TG/DrTG): A análise térmica foi realizada utilizando um Thermogravimetric Analyzer TGA-51 Shimadzu acoplado a um computador monitorado pelo Software TA-60 WS Collection Monitor. As amostras foram analisadas na escala de 30 a 1000 °C, a uma taxa de aquecimento de 5 °C·min⁻¹ e uma taxa de fluxo de ar de 50 mL·min⁻¹.

Difratometria de Raios-X: Foi realizada a partir do método de pó, utilizado o equipamento SHIMADZU XRD-6000® com radiação CuK α , operando à uma tensão de 40 kV, uma de corrente 30 mA, tempo por passo de 0,60s e varredura de $2\theta= 0,5^\circ$ à 10° e $2\theta= 1,5^\circ$ à 60° .

Adsorção física de N₂: Os materiais sintetizados foram caracterizados a partir da adsorção e dessorção de N₂ à aproximadamente 77 K, utilizando o equipamento Quantachrome® version 3.01, a adsorção e dessorção de N₂ foi analisada pelo método de BET.

DESENVOLVIMENTO

Zhao *et al.* (1998b) relataram a síntese do material SBA-15 com uma estrutura hexagonal bem ordenada, que expande ainda mais os canais destes materiais para até 300 Å (30 nm), utilizando como agente direcionador estrutural o copolímero tribloco (Pluronic) poli (óxido de etileno) – poli (óxido de propileno) – poli (óxido de etileno), P123 (EO₂₀-PO₇₀-EO₂₀).

A estrutura mesoporosa da peneira molecular SBA-15 aliada à elevada área superficial, estabilidade térmica e hidrotérmica, bem como o seu diâmetro médio de poros, tornam este material muito promissor na área de catálise. Contudo, devido à ausência de sítios superficiais ativos, a SBA-15 apresenta uma baixa atividade catalítica. Em decorrência desse fato, diferentes metais têm sido incorporados nesta peneira molecular visando aumentar seu desempenho catalítico (KUMARAN *et al.*, 2008). A maior dificuldade na incorporação de metais na estrutura mesoporosa da SBA-15 está em manter as propriedades estruturais do material (SCHWANKE *et al.*, 2016).

As formas de incorporação são basicamente feitas por síntese direta durante o processo de síntese do material e pós-síntese no qual o material é primeiramente sintetizado na forma de silício e após pronto ocorre a impregnação do metal (SCHWANKE *et al.*, 2016).

O método da síntese direta ou método hidrotérmico é o processo no qual ocorre a condensação do precursor do íon metálico juntamente com o precursor da espécie de silício na

presença do surfactante antes da etapa de síntese hidrotérmica. Neste método, o objetivo que se pretende é substituir isomorficamente na rede da sílica os átomos de silício pelos respectivos íons metálicos (ARAÚJO, 2013).

Quando um cátion trivalente, como Al^{+3} , B^{+3} , Ga^{+3} , Fe^{+3} substitui o silício na parede de sílica mesoporosa, a estrutura é carregada negativamente podendo ser compensada com um próton, fazendo com que o sólido apresente grupos ácidos, o que permite a aplicação destes materiais em catálise ácida (ARAÚJO, 2013).

A presença dos grupos hidroxilas associados a um metal tetracoordenado, a exemplo do alumínio, promove a acidez de Brönsted, o que melhora a atividade catalítica dos materiais mesoporosos, já que estes materiais geralmente possuem uma estrutura neutra (BARBOSA, 2009).

No estudo realizado por Coriolano *et al.* (2015) utilizando a peneira molecular Al-SBA-15, relataram que a incorporação de heteroátomos de alumínio na estrutura do material resultou na geração de acidez de Bronsted, indispensável para promover a conversão catalítica.

As principais fontes de alumínio utilizadas na incorporação das peneiras mesoporosas são: sulfato de alumínio, alumina, aluminato de sódio, ortofosfato de alumínio, acetilacetonato de alumínio, isopropilato de alumínio, hidróxido de alumínio e nitrato de alumínio (BARBOSA, 2009).

Os óxidos de molibdênio têm sido alvo de estudos em diversos processos devido as suas inúmeras aplicações, diversificada estrutura química e por serem catalisadores com atividade apreciável nas reações de catálise.

Na maioria dos casos, os catalisadores de molibdênio mais convencionais, estão associados a processos de redução e oxidação, porém, os estudos mais recentes têm defendido que o alto estado de oxidação deste tipo de metal possibilita a sua atuação como um ácido de Lewis ou precursor de sítios ácidos de Bronsted-Lowry, dependendo das suas características físicoquímicas (BAIL, 2012), tornando-o promissor na área de catálise heterogênea.

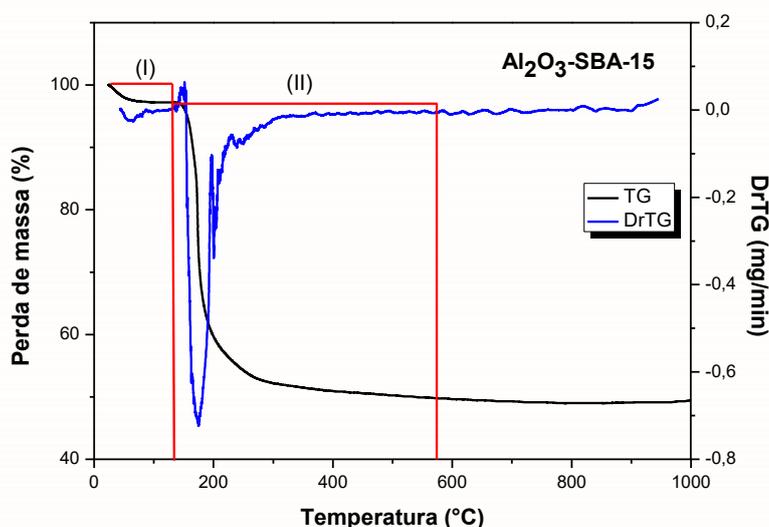
Sankaranarayanan (2011) avaliou a utilização de óxido de molibdênio suportado em alumina como catalisador sólido na produção de biodiesel, onde calcinou amostras com 8, 12 e 16% de MoO_3 . A reação foi realizada em um reator comercial por 2 horas com agitação. Em seus resultados concluiu que o catalisador heterogêneo contendo 16% de óxido de MoO_3 apresentou maior acidez e chegou a valores de rendimento acima de 90%, utilizando metanol como solvente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise termogravimétrica (TG/DrTG) da peneira molecular $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SBA-15}$

A Figura 1 apresenta a curva termogravimétrica da peneira molecular $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SBA-15}$, a partir da qual foi possível determinar a temperatura de decomposição dos sais precursores do alumínio.

Figura 1. Curva termogravimétrica da peneira molecular $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SBA-15}$.

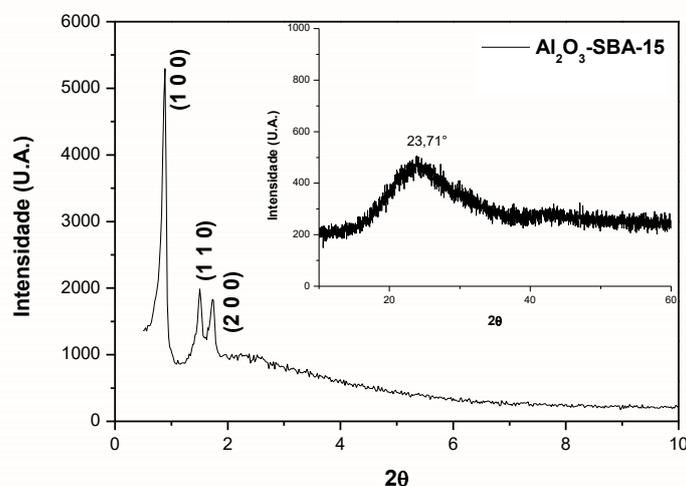


É possível observar duas faixas de temperatura onde ocorrem dois eventos que podem ser verificados pela perda de massa. No primeiro evento, na faixa de temperatura entre 28 °C e 131 °C há uma perda de massa de 2,72% e no segundo evento que vai da faixa de 131°C até 572°C ocorre uma perda de massa de 47,24%. Conforme a literatura apresentada por Marinho (2016), a perda de massa da peneira molecular $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SBA-15}$ referente ao primeiro evento (I) corresponde a perda de água fisissorvida e materiais voláteis na cavidade porosa do material. Já a perda de massa referente ao segundo evento (II) corresponde a eliminação das moléculas do direcionador copolímero tribloco Pluronic P123 e decomposição dos sais precursores e formação dos óxidos de alumínio.

Difratometria de Raios X da peneira molecular $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SBA-15}$

Na Figura 2 está apresentado o difratograma de raios X da peneira molecular $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SBA-15}$.

Figura 2. Difratoograma de raios X da peneira molecular Al_2O_3 -SBA-15.



A partir do difratograma de raios X, pode-se confirmar a obtenção da peneira molecular mesoporosa Al_2O_3 -SBA-15. Em $2\theta = 0$ à 10° é possível perceber que o pico apresentado no plano (1 0 0) refere-se a formação da estrutura mesoporosa e os picos apresentados no plano (1 1 0) e (2 0 0) referem-se a uma estrutura de simetria hexagonal, ou a presença de tubos de sílica organizados na forma hexagonal conforme descrito por Zhao *et al.* (1998a).

A ampla região ($23,71^\circ$) apresentada no intervalo de $2\theta = 20$ à 60° na Figura 2 é característica de materiais de sílica amorfo que é típica da SBA-15. Percebe-se a ausência de picos característicos do óxido de alumínio, isso pode ser explicado devido ao fato de que na síntese direta os átomos do alumínio se ligam diretamente na estrutura da peneira molecular SBA-15. CABRERA-MUNGUÍA *et al.* (2017) obtiveram resultados similares ao deste trabalho ao sintetizarem Al_2O_3 -SBA-15 onde verificaram que houve ausência de picos do trióxido de alumínio (Al_2O_3) indicando uma boa incorporação do alumínio na estrutura da SBA-15.

A Tabela 1 mostra os parâmetros cristalográficos da peneira molecular Al_2O_3 -SBA-15 obtidos por DRX.

Tabela 1. Parâmetros cristalográficos da peneira molecular Al_2O_3 -SBA-15.

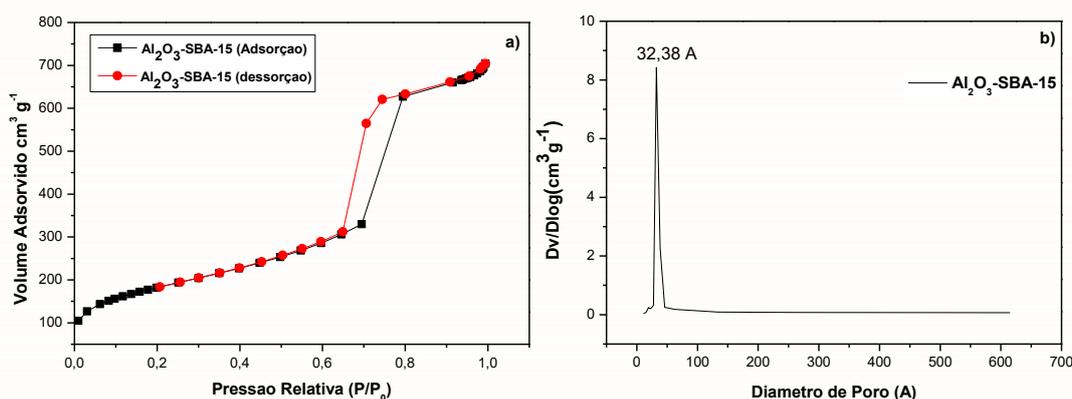
Peneira Molecular	2θ	hkl	$d_{100}(\text{Å})$	$a_0(\text{Å})$
Al_2O_3 -SBA-15	0,889	1 0 0	99,956	115,419

Zhao *et al.* (1998a) obtiveram uma distância interplanar $d_{100} = 95,7 \text{ \AA}$ e um parâmetro de célula unitária (a_0) = 110 \AA . Comparando esses valores com os apresentados na Tabela 1 são maiores que os valores obtidos por Zhao *et al.* (1998a) o que indica que o alumínio pode estar incorporado no interior das paredes da SBA-15.

Adsorção física de N_2 da peneira molecular Al_2O_3 -SBA-15

O perfil da isoterma de adsorção e dessorção de N_2 e o diâmetro de poro da peneira molecular Al_2O_3 -SBA-15 estão apresentados na Figura 3.

Figura 3. a) Isotermas de adsorção e dessorção; b) Gráfico de distribuição do tamanho de poros.



Na Figura 3 (a) observa-se que para a peneira molecular foi obtida uma isoterma do tipo IV, com “loop” de histerese do tipo H1. Leofanti *et al.* (1998) classificam a isoterma do tipo IV para materiais mesoporosos. A presença da histerese do tipo H1 resulta da condensação capilar que ocorre dentro dos mesoporos do material e é característica de materiais com sistema de poros cilíndricos ou feitos a partir de aglomerados de partículas esferoidais.

Por meio da análise da isoterma de adsorção, observou-se três regiões distintas. Na primeira, a baixas pressões, em $P/P_0 < 0,2$ corresponde à adsorção de N_2 na monocamada. A segunda região, corresponde ao intervalo $P/P_0 = 0,65 - 0,79$, ocorre a condensação capilar típica dos materiais mesoporosos, com “loop” de histerese. Na terceira região, em $P/P_0 > 0,79$ ocorre a adsorção nas multicamadas na superfície externa das partículas (ZHOU *et al.*, 2015).

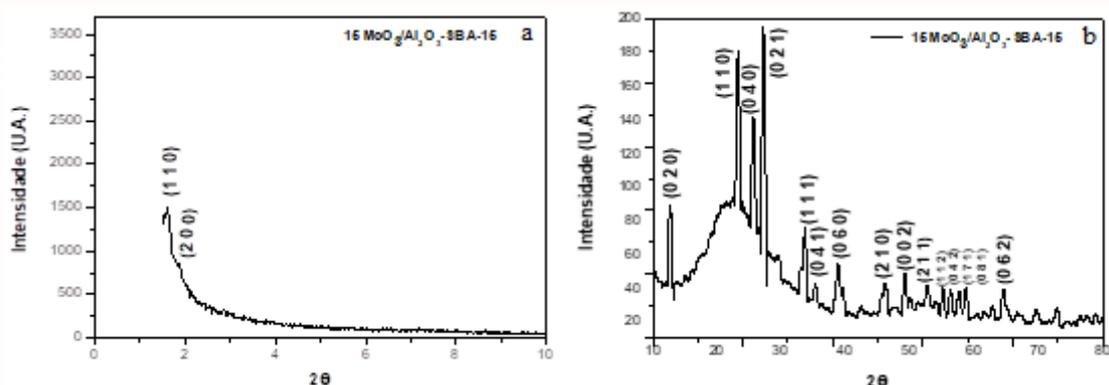
Na Figura 3 (b) observa-se a distribuição de diâmetro de poros, onde percebe-se um diâmetro médio de 32,38 Å, característico de um material mesoporoso uniforme do tipo unimodal.

A peneira molecular apresentou os seguintes parâmetros texturais: $S_{\text{BET}} = 655,48 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; $S_{\text{EXT}} = 566,67 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; $V_{\text{P}}^{\text{Total}} = 1,058 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$; $D_{\text{P}} = 72,36 \text{ Å}$; $W_{\text{t}} = 43,06 \text{ Å}$. Tais resultados foram calculados a partir das isotermas, usando o método de BJH (Barrett, Joyner, Holenda), e a área específica, obtida pelo método de BET.

Difratometria de Raios X da peneira molecular Al_2O_3 -SBA-15 impregnada com MoO_3

Na Figura 4 está apresentado o difratograma da peneira molecular Al_2O_3 -SBA-15 impregnada com 15% de MoO_3 em massa.

Figura 4. Difratograma de raios X da impregnação do MoO_3 na peneira Al_2O_3 -SBA-15.



A partir do difratograma de raios X da Figura 4 (a) verifica-se que os picos característicos referentes aos planos (1 1 0) e (2 0 0) foram deslocados para a direita após o processo de incorporação e ativação por calcinação do trióxido de molibdênio. Não foi possível identificar o pico referente ao plano (1 0 0) devido a varredura ter iniciado em $2\theta = 1,5^\circ$.

É possível perceber na Figura 4 (b) que foram identificadas as espécies de óxidos de molibdênio cristalinos. Os referentes picos que indicam as espécies de trióxido de molibdênio foram identificados de acordo com a biblioteca do International Center for Diffractional Data (JCPDS), com o auxílio da carta cristalográfica N° JCPDS 00-005-0508.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir da termogravimetria confirmou a completa remoção do direcionador orgânico (P123) dos poros dos catalisadores e indicou que a temperatura de calcinação deve ser até 550 °C para decomposição dos sais e formação dos óxidos de alumínio. As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ são características da estrutura mesoporosa Al₂O₃-SBA-15 e a distribuição de poros uniforme do tipo unimodal. Os difratogramas de raios X apresentados pode-se confirmar a obtenção da peneira molecular Al₂O₃-SBA-15 e a incorporação do trióxido de alumínio na estrutura da peneira, como também foram identificados picos característicos do trióxido de molibdênio na superfície da estrutura mesoporosa.

REFERÊNCIAS

ARAÚJO, N. F. **Estudo das variáveis operacionais na síntese da Peneira molecular mesoporosa Al-SBA-15**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, RJ. 2013.

BAIL, A. **Utilização de sólidos contendo molibdênio na catálise heterogênea para a obtenção de ésteres metílicos e etílicos a partir da esterificação de ácidos graxos e transesterificação de óleos vegetais**. Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR. 2012.

BARBOSA, M. N. **Síntese, caracterização e aplicação de MCM-41 funcionalizado com diisopropilamina no processo de adsorção do dióxido de carbono**. 2009. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN. 2009.

CABRERA-MUNGUÍA, D. A.; GONZÁLES, H.; GUTIÉRREZ-ALEJANDRE, A. G.; RICO, J. L.; ACUÑA, R. H.; MAYA-YESCAS, R.; RÍO, R.E. Heterogeneous acid conversion of a tricaprylin-palmitic acid mixture over Al-SBA-15 catalysts: Reaction study for biodiesel synthesis. **Catalysis today**, v. 282, p.195 – 203.

COROLANO, A. C. F.; MELO, P. M. G.; ARAUJO, A. S.; SILVA, C. G. C.; ARAÚJO L. C. L. F. Pirólise de resíduo de petróleo utilizando material mesoporoso do tipo Al-SBA-15. **Revista Eletrônica de Petróleo e Gás**. v. 1, p. 39-48, 2015.

CORMA, A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 97, p. 2373, 1997.

KOEKKOEK, A. J. J.; VEEN, J. A. R. V.; GERTISEN, P. B.; GILTAY, P.; MAGUSIN, P. C.M.M.; HENSEN, E. J. M. Bronsted acidity of Al/SBA-15. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 151, p. 34–43, 2012.

KUMARAN, G. M.; GARG, S.; SONI, K.; KUMAR, M.; GUPTA, J. K.; SHARMA, L. D.; RAO, K. S. R.; DHAR, G. M. Synthesis and characterization of acidic properties of Al-SBA-15 materials with varying Si/Al ratios. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 114, p. 103–109, 2008.

LEOFANTI, G; PADOVAN, M; TOZZOLA, G; VENTURELLI, B. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, v. 41, p. 207- 219, 1998.

LI, M.; LIU, N.; WU, Z.; LI, Y.; LI, S.; XU, W.; LUO, Z.; LIU, Y. A facile and novel route for dual-template method synthesis of mesoporous silica material Al-Ce-SBA-15. **Material Letters**, v.185, p.85-88, 2016.

MARINHO, J. C. **Catalisadores do tipo SBA-15 e Al-SBA-15 usados na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol para produção do biodiesel em reator batelada sem agitação.** 2016. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande. 2016.

MEYNEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E. F. Verified synthesis of mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 125, p.170-223, 2009.

SCHWANKE, A; SANTOS, A.; SANTOS, A. G.; BIESEKI, L.; SOUZA, L.; CAMPOS, P; PERGHER, S. **Materiais mesoporosos um caminho acessível.** Natal: Edufrn, 2016. 181p.

SILVA, A. S. **Avaliação de catalisadores de NiO e MoO₃, suportados em MCM-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão.** 2011. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2011.

ZHAO, D.; FENG, J.; HOU, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. **Science**, v. 279, p.548 - 552, 1998a.

ZHAO, D.; HOU, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. **Journal of the American Chemical Society**, v.120, p.6024-6036, 1998b.

ZHOU, C.; GAO, Q.; LUO, W.; ZHOU, Q.; WANG, H.; YAN, C.; DUAN, P. Preparation, characterization and adsorption evaluation of spherical mesoporous Al-MCM-41 from coal fly ash. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 52, p. 147-157, 2015.