

AVALIAÇÃO DO MoO_3 SUPORTADO EM MATERIAL MICRO- MESOPOROSO

Núbia Barbosa de Siqueira ¹
André Miranda da Silva ²
Vitória de Andrade Freire ³
Mário Gomes da Silva Júnior ⁴
Bianca Viana de Sousa Barbosa ⁵

RESUMO

Com a finalidade de aperfeiçoar as características dos catalisadores, são desenvolvidos materiais micro-mesoporosos que unem a elevada acidez e estabilidade térmica das zeólitas com maior tamanho de poros das peneiras moleculares mesoporosas que permite melhor difusão de moléculas de tamanhos maiores. Os metais podem ser utilizados para otimizar características relacionadas aos sítios ácidos quando são incorporados a materiais micro-mesoporosos (suporte), como por exemplo, o molibdênio devido a sua capacidade de formar sítios ácidos Lewis e de Bronsted ao suporte. O objetivo deste trabalho foi a síntese e caracterização do material micro-mesoporoso MCM-22/MCM-41 suportada com diferentes percentuais de trióxido de molibdênio. A zeólita MCM-22 foi sintetizada pelo método hidrotérmico estático e o material híbrido MCM-22/MCM-41 através de semente. A incorporação de diferentes percentuais (10, 15 e 20%) de MoO_3 foi realizada através da impregnação por saturação de poros. E foram avaliadas as propriedades térmicas, estruturais e texturais dos materiais sintetizados. Com base nos termogramas da MCM-22, do MCM-22/MCM-41 e do catalisador, foram obtidas as temperaturas de calcinação e de decomposição do sal e formação do MoO_3 . A partir dos difratogramas foi possível observar a formação da MCM-22, do MCM-22/MCM-41 e do trióxido de molibdênio no material MCM-22/MCM-41. Por meio da adsorção física de N_2 verificou-se o comportamento microporoso para a MCM-22 e o comportamento típico de materiais mesoporosos para o MCM-22/MCM-41.

Palavras-chave: Catalisadores híbridos, MCM-22/MCM-41, Molibdênio.

INTRODUÇÃO

Catalisador é uma substância que ao ser adicionada em pequena quantidade acelera uma reação química sem ser consumido por ela. A catálise tem importância vital para indústria

¹ Graduanda do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, nubiasiqueira93@gmail.com;

² Doutorando do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, andre.equfcg@gmail.com;

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

⁴ Mestrando do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, mario.engquimica@gmail.com;

⁵ Professora orientadora: Doutora, Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, biancavianaeg@gmail.com.

química, pois mais de 80% dos processos químicos possuem pelo menos uma etapa com processo catalítico em sua fabricação (BERNARDO-GUSMÃO *et al.*, 2017).

As zeólitas são peneiras moleculares microporosas que podem ser utilizadas em processos industriais como refino, petroquímica e química fina, devido às propriedades de atividade e seletividade (GIANETTO, 1990). A zeólita MCM-22 possui dois sistemas de poros, médios e grandes independentes que apresentam estabilidade térmica e hidrotérmica permitindo que a mesma seja utilizada a altas temperaturas em processos catalíticos, além de apresentar propriedades de acidez (BERLIER *et al.*, 2005). Porém este tipo de estrutura microporosa apresenta seletividade tanto para adsorção como para catálise devido à seletividade geométrica a reagentes e estados de transição provocada pelos impedimentos estéricos de moléculas volumosas ocasionado pelos espaços limitados que existem em torno dos sítios ativos.

Os materiais micro-mesoporosos são materiais que reúnem as propriedades ácidas dos materiais microporosos com a melhor difusão permitida pela estrutura dos materiais mesoporosos. Dentre as estruturas mesoporosas passíveis de formar híbridos com as zeólitas, se destaca a MCM-41 composta por mesoestruturas com arranjos hexagonais de poros uniformes e unidimensionais, apresentando boa estabilidade térmica, elevada área superficial específica (SANTANA *et al.*, 2015).

Os metais podem ser utilizados para otimizar características relacionadas a força dos sítios ativos presentes nos materiais micro-mesoporosos. Devido ao seu alto estado de oxidação o molibdênio pode atuar como promotor de sítios ácidos de Lewis ou de Bronsted-Lowry. Em virtude destas características, os catalisadores de molibdênio são uma opção viável para a indústria de biocombustíveis. (SILVA, 2011). Com isso, se torna fácil perceber que materiais híbridos, quando impregnados com trióxido de molibdênio, tornam-se um tipo de material promissor para catálise heterogênea ácida e básica.

Portanto, o desenvolvimento deste trabalho tem como objetivo a síntese de catalisadores heterogêneos micro-mesoporosos MCM-22/MCM-41 suportados com diferentes percentuais de óxido de molibdênio.

METODOLOGIA

Síntese do MCM-22P e obtenção da zeólita MCM-22 por calcinação

A síntese do precursor MCM-22P foi realizada por adaptações do método desenvolvido por Marques *et al.*, (2000). Inicialmente, o NaOH e o NaAlO₂ foram dissolvidos em H₂O. A

esta solução foi adicionado o direcionador e logo após foi adicionada a SiO_2 . Ao fim do envelhecimento, este gel foi levado a estufa a temperatura de $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 9 dias, após decorrido os 9 dias, o material foi lavado até atingir $\text{pH} = 7$ e seco a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas. O material obtido foi ativado por calcinação para obtenção da forma zeolítica MCM-22 e a calcinação foi realizada a $250\text{ }^\circ\text{C}$ por uma hora com uma rampa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e depois a $550\text{ }^\circ\text{C}$ por seis horas a $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Síntese do material micro-mesoporoso MCM-22/MCM-41

O material foi sintetizado conforme a metodologia adaptada por Xue (2010), inicialmente sintetizou-se o gel da peneira molecular MCM-41 e ao fim adicionou-se 1% em peso da zeólita MCM-22 ao gel de síntese da peneira molecular mesoporosa e deixou-se sob agitação por trinta minutos. O material foi levado a estufa por um período de 24 h a $30\text{ }^\circ\text{C}$. O material foi lavado com água deionizada para ajuste do $\text{pH} = 11$, e seco a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. A amostra foi calcinada a $200\text{ }^\circ\text{C}$ por uma hora com uma rampa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e depois a $550\text{ }^\circ\text{C}$ por seis horas a $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Incorporação do sal heptamolibdato de amônio por saturação de poros

Inicialmente, secaram-se os suportes a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas. Após esse tempo, pesou-se a massa do sal requerida em relação ao percentual de óxido de molibdênio desejado (10, 15 e 20% de MoO_3) 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 suporte. Com o auxílio de uma pipeta de Pasteur dispersou-se a solução no suporte até atingir a saturação dos poros do mesmo. A amostra impregnada foi seca a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas. A ativação foi realizada em uma única etapa sob fluxo de ar da temperatura ambiente até $550\text{ }^\circ\text{C}$, a uma taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, permanecendo nesta temperatura por 5 horas.

Caracterizações dos materiais sintetizados

A análise térmica foi realizada utilizando um Thermogravimetric Analyzer TGA51 Shimadzu. As amostras foram analisadas a uma faixa de temperatura de 30 a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (para a zeólita e o material micro-mesoporoso) e a $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para o suporte impregnado com sal e fluxo de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, sob atmosfera de ar sintético.

Na difratometria de Raios X (DRX) foi utilizado o método de varredura, que consiste na incidência dos raios X sobre uma amostra em forma de pó, compactada sobre um suporte. O aparelho utilizado foi XRD 6000 da marca Shimadzu, com radiação K do cobre, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 e tempo por passo de 1,000 s. A amostra foi varrida na faixa de 2θ de 1,5 a 50°.

As análises de adsorção física de N₂ foram realizadas através do equipamento Quantachrome Instruments version 3.01. A técnica de BET possibilita a construção de isotermas de adsorção e dessorção gasosa, das quais se extrai informações como a área superficial, volume poroso e distribuição do tamanho de poros. Os materiais sintetizados foram caracterizados por adsorção e dessorção de N₂ a aproximadamente 77 K.

DESENVOLVIMENTO

Em 1990 os pesquisadores da Mobil Oil Corporation sintetizaram primeiramente a zeólita MCM-22 que é membro da família MWW (Mobil tWenty tWo), possuindo como característica a formação de um precursor lamelar. Após a calcinação ocorre a degradação da matéria orgânica presentes na região interlamelar e a condensação dos grupos silanóis, formando-se as ligações Si-O-Si, unindo as lamelas e dando origem a estrutura tridimensional da MCM-22 (RUBIN; CHU, 1990; BERLIER *et al.*, 2005). Porém essas estruturas apresentam limitações difusionais com relação ao transporte de moléculas volumosas.

Com objetivo de superar estas limitações foram desenvolvidos materiais com maior diâmetro de poros. Os materiais mesoporosos tem reduzido significativamente essa barreira, como a família de peneiras mesoporas M41S, composta pela MCM-41, MCM-48 e a MCM-41, descoberta em 1992 pela Mobil Corporation. O membro de maior destaque desta família é a MCM-41 composta por mesoestruturas com arranjos hexagonais de poros uniformes e unidimensionais, apresentando boa estabilidade térmica, elevada área superficial específica e paredes amorfas (SANTANA *et al.*, 2015).

Os materiais micro-mesoporos são materiais que reúnem as características como a elevada acidez, estabilidade térmica e hidrotérmica dos materiais microporosos com a melhor difusão de moléculas volumosas devido ao tamanho dos poros dos materiais mesoporosos (SANTANA *et al.*, 2015).

A fase ativa do catalisador é um óxido incorporado ao suporte e o óxido de molibdênio pode ser incorporado aos suportes conferindo ao catalisador sítios ácidos de Lewis ou de

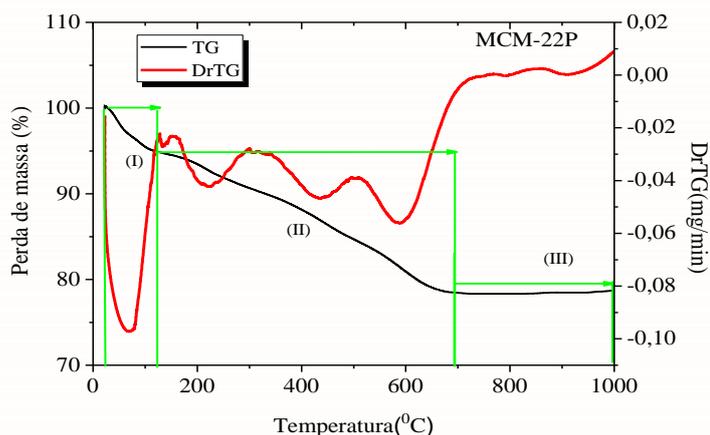
Bronsted-lowry. Sankaranarayanan *et al.* (2011) sintetizaram catalisadores heterogêneos do tipo $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, com diferentes percentuais de MoO_3 , com diferentes percentuais de MoO_3 (8, 12 e 16 % em peso), os mesmos foram calcinados com as temperaturas de 800, 950 e 1100 K e aplicados na reação de transesterificação metílica do óleo de girassol. Barros (2017) sintetizou o catalisador heterogêneo $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$ e foi avaliado cataliticamente através da reação de transesterificação metílica do óleo de soja.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do precursor e da zeólita MCM-22.

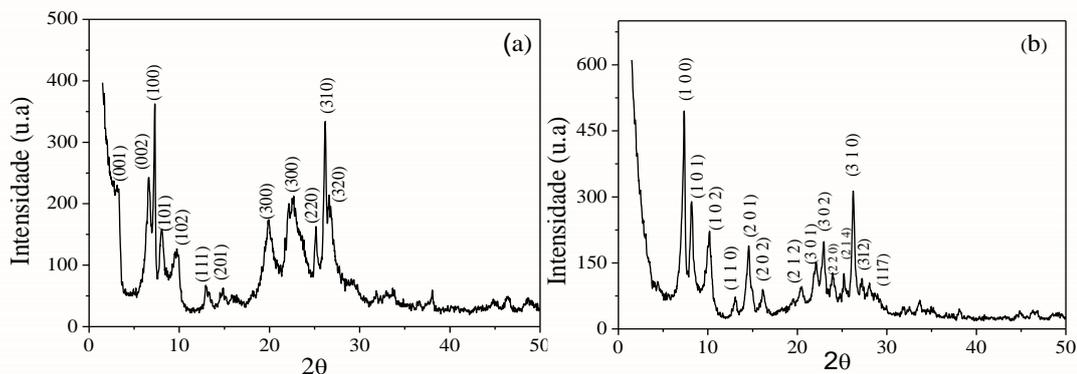
A Figura 1 apresenta o termograma do precursor zeolítico MCM-22 P.

Figura 1. Termograma do precursor MCM-22 P.



Observou-se no termograma, Figura 1, a presença de 3 eventos de perdas mássicas: o primeiro (I) entre 23 e 117 °C com perda de 5%, relacionada à dessorção de água presente no precursor; o segundo, (II) entre 117 e 693 °C com perda de 16% atribuída a decomposição do direcionador extrutural e a perda de água referentes a reações de dextridroxilação. O terceiro (III) entre 693°C e 1001,75 com ganho de massa de 0,25% relacionada ao processo de rehidroxilação. A Figura 2 apresenta os difratogramas para o precursor zeolítico (a) e a zeólita MCM-22 (b).

Figura 2. Difratogramas para o precursor zeolítico (a) e a zeólita MCM-22 (b).



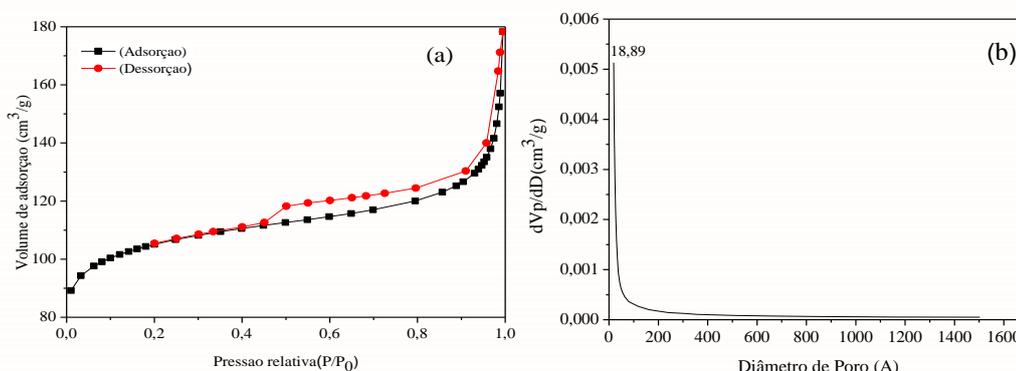
De acordo com o difratograma, Figura 2 (a), referente ao precursor zeolítico MCM-22 P notou-se a presença de picos nos planos (0 0 1) e (0 0 2) relacionados a estrutura da topologia MWW, caracterizada pela estrutura lamelar intercalada por moléculas de direcionador orgânico (HMI). Este fato foi evidenciado por Pergher *et al.*, (2003) e Díaz *et al.*, (2006). Pode-se observar na Figura 2 (b) que após calcinação os picos nos planos (0 0 1) e (0 0 2) se sobrepõem ao pico no plano (1 0 0) dando origem a estrutura da zeólita MCM-22, além do surgimento de novos picos na região em $2\Theta = 25,5 - 28,08^\circ$. Na Tabela 1, observam-se os parâmetros texturais da zeólita MCM-22.

Tabela 1. Parâmetros texturais para zeólita MCM-22.

Zeólita	SBET (m ² /g)	S _{micro} (m ² /g)	S _{ext} (m ² /g)	V _{total} (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	Dp (Å)
MCM-22	357	254	103	0,22	0,12	0,11	34,70
MCM-22 (MARQUES,2000)	-	319	193	0,36	0,13	0,23	-

A zeólita MCM-22 apresentou uma área superficial de 357 m²/g deste total 254 m²/g, pertence a região de microporosidade e 103 m²/g pertencente a região externa, esses dados apresentam semelhança com os dados obtidos por Marques (2000). Nota-se que a zeólita sintetizada obteve volume de microporos superior ao volume de mesoporos, fato não observado na zeólita sintetizada por Marques (2000). Marques *et al.*,(1999) atribui o fato do volume de microporos serem inferiores ao de mesoporos as condições de calcinação, pois espécies extras-estruturais podem ter sido geradas durante a calcinação e bloqueado os canais sinuosidais. A Figura 3 ilustra as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ e a curva de variação de diâmetro de poros.

Figura 3. Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ (a) e gráfico para diâmetro de poros (b) para a zeólita MCM-22.

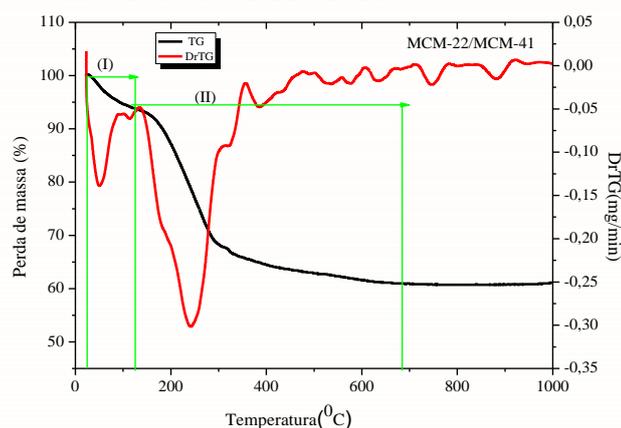


A isoterma presente na Figura 3 (a) é do tipo I, referente a materiais microporosos, há presença do loop de histerese do tipo H4, que são geralmente encontradas em sólidos constituídos por agregados ou aglomerados de partículas que formam poros em sua estrutura, características de alguns materiais zeolíticos, como a MCM-22. Na Figura 3 (b) notou-se uma distribuição uniforme de poros, fato confirmado pela presença de um único pico intenso com diâmetro médio de 18,89 Å, este valor refere-se ao diâmetro médio de microporos.

Caracterização do material híbrido micro-mesoporoso MCM-22/MCM-41

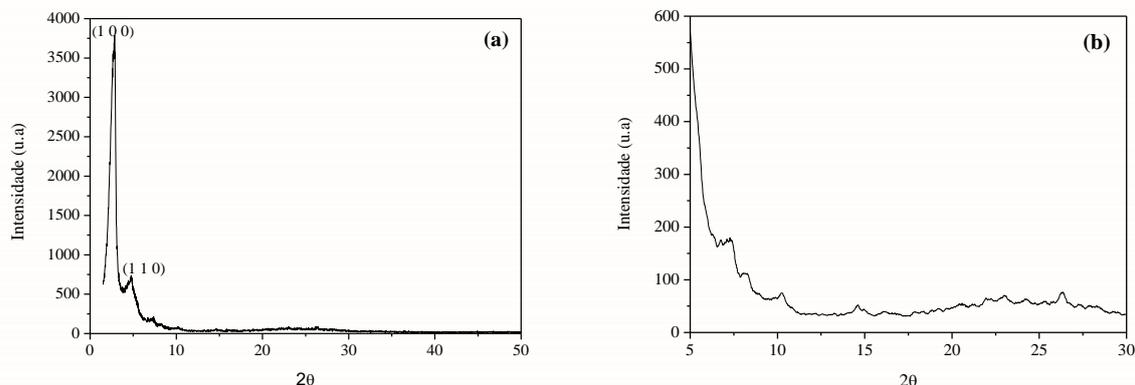
A Figura 4 apresenta o termograma do material micro-mesoporoso.

Figura 4. Termograma do material MCM-22/MCM-41.



Observou-se no termograma, Figura 16, a presença de 2 eventos de perdas mássicas, sendo o (I): 6% entre 31 e 121 °C, relacionado a dessorção da água fisissorvida no poros do material e o (II): 32,92 % entre 121 e 694 °C referente a remoção dos íons direcionadores (CTMA⁺). A Figura 5 apresenta o difratograma do material micro-mesoporoso do tipo MCM-22/MCM-41 e a fase microporosa do mesmo.

Figura 5. Difratograma do material micro-mesoporoso (a) e da fase microporosa (b).



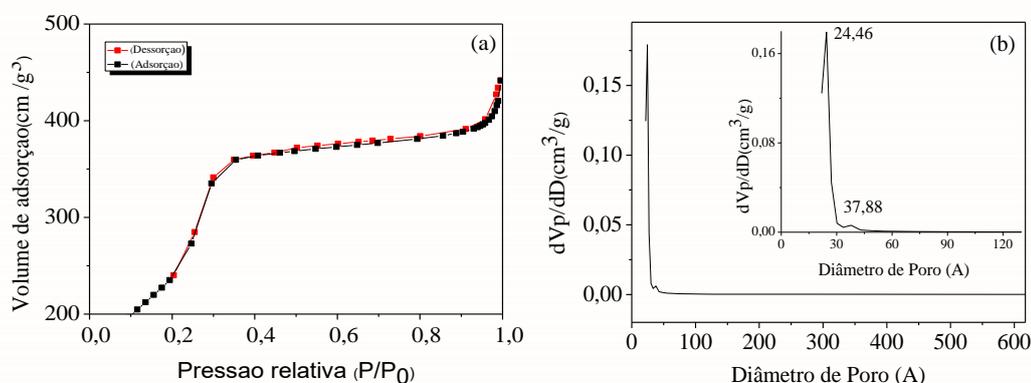
De acordo com os difratogramas, Figura 5, observou-se a presença de dois picos característicos da estrutura da peneira molecular MCM-41 no material micro-mesoporoso, o primeiro com alta intensidade em $2\theta = 2,78^\circ$, correspondente ao plano (1 0 0), relacionado a formação da estrutura hexagonal, e o segundo relacionado a organização estrutural com intensidade menor em $2\theta = 4,72^\circ$ correspondente ao plano (1 1 0), característicos da estrutura hexagonal como estudado por Beck *et al.* (1992). Notou-se a presença dos picos nos planos referentes à MCM-22 na faixa de $2\theta = 5^\circ - 30^\circ$. Na Tabela 2 observam-se os parâmetros textuais da zeólita MCM-22 e do material mesoporoso MCM-41 e do material micro-mesoporoso.

Tabela 2. Parâmetros texturais das peneiras moleculares e do material micro-mesoporoso.

Suportes	S_{BET} (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)	V_{total} (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	D_p (Å)
MCM-22	357	254	103	0,22	0,12	0,11	34,70
MCM-41 (PEREIRA, 2017)	1100	-	1039	1,71	0,005	1,62	62,08
MCM-22/MCM-41	825	-	1057	0,67	-	0,43	13,50

Através da análise dos parâmetros texturais, Tabela 2, observou-se que o material micro-mesoporoso possui uma área específica de BET de $825 m^2/g$ e volume total de poros de $0,67 cm^3/g$, propriedades superiores as da MCM-22 e próximas da MCM-41. Essas propriedades são referentes à contribuição da fase mesoporosa na estrutura do material micro-mesoporoso, as quais permitem uma maior difusão de moléculas com volumes grandes em processos catalíticos. A Figura 6 apresenta a isoterma de adsorção e dessorção de N_2 e a curva da variação de diâmetro de poros do material micro-mesoporoso MCM-22/MCM-41.

Figura 6. Isoterma de adsorção e dessorção de N₂ (a) e distribuição de poros (b) do material micro-mesoporoso.

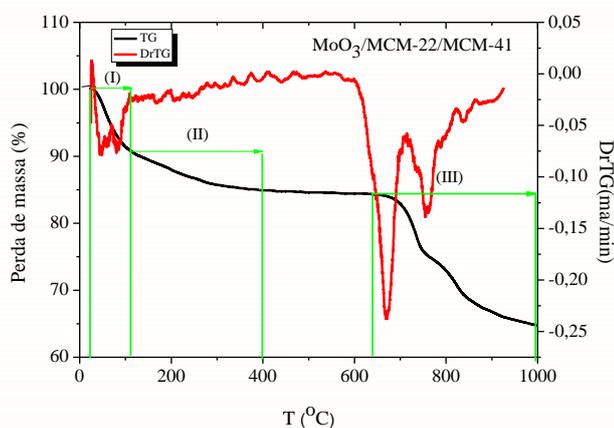


A Figura 6 (a) ilustra uma isoterma do tipo IV, característica de materiais mesoporosos, há presença do loop de histerese do tipo H3, normalmente encontradas em materiais sólidos compostos por agregados ou aglomerados de partículas formando poros em forma de fenda de tamanho ou forma não uniformes. Na Figura 6 (b) notou-se uma distribuição uniforme de poros, fato confirmado pela presença de dois picos, o primeiro de maior intensidade em $d = 24,46 \text{ \AA}$ e o segundo de menor intensidade em $37,88 \text{ \AA}$, caracterizando a região mesoporosa.

Caracterização do óxido de molibdênio suportado no material micro-mesoporoso MCM-22/MCM-41

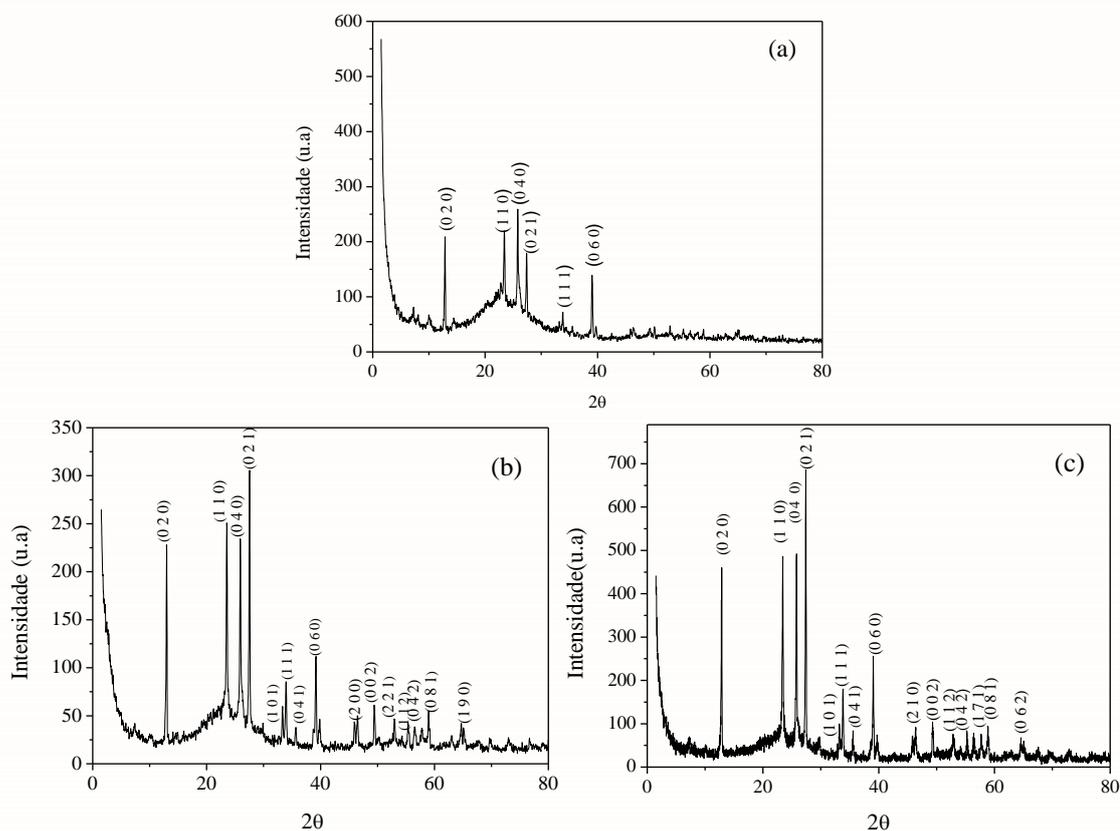
A Figura 7 apresenta o termograma referente ao óxido de molibdênio incorporado no material micro-mesoporoso MCM-22/MCM-41.

Figura 7. Termograma para o óxido de molibdênio incorporado no material micro-mesoporoso MCM-22/MCM-41.



Através da análise do termograma, Figura 7, verificou-se a presença de 3 eventos de perdas de massa: o primeiro (I) de 25 a 111 °C com perda de massa de 9%, associada a dessorção de água fisissorvida, o segundo (II) de 111 a 396 °C com perda de 6%, referente a decomposição do sal de molibdato de amônio tetrahidratado, o terceiro (III) entre 637 e 1000 °C, com perda de 19%, relacionada ao processo de fusão do trióxido de molibdênio. A Figura 8 apresenta os difratogramas do óxido de molibdênio suportado nos materiais híbridos micro-mesoporosos MCM-22/MCM-41.

Figura 8. Difratogramas do óxido de molibdênio suportado no material micro-mesoporoso para (a) 10 MoO₃/MCM-22/MCM-41, (b) 15 MoO₃/MCM-22/MCM-41 e (c) 20 MoO₃/MCM-22/MCM-41.



Através dos difratogramas, Figura 8 (a, b e c), foi detectado o trióxido de molibdênio cristalino formado após o processo de calcinação do material micro-mesoporoso impregnado com o sal precursor. Com auxílio da carta cristalográfica JCPDS padrão de No. 00-005-0508, os picos referentes ao trióxido do molibdênio foram indentificados nos catalisadores 10 MoO₃/MCM-22/MCM-41, 15 MoO₃/MCM-22/MCM-41 e 20 MoO₃/MCM-22/MCM-41 em $2\theta = 12,86 - 46,42^\circ$, $2\theta = 12,98 - 64,78^\circ$ e $2\theta = 12,86 - 64,52^\circ$, respectivamente. Verifica-se que

o aumento do percentual de trióxido de molibdênio na superfície dos suportes resulta em picos mais intensos. Este fato pode ser atribuído a dispersão de MoO_3 na superfície externa do material micro-mesoporoso.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A análise termogravimétrica indicou que a temperatura de calcinação para completa remoção do direcionador orgânico da estrutura micro-mesoporosa e decomposição do sal e formação do trióxido de molibdênio é de até 550 °C. Com base na difratometria de raios X foi possível identificar a formação da estrutura da zeólita MCM-22 e da peneira micro-mesoporosa, além da formação do trióxido de molibdênio. A partir da adsorção física de N_2 foi possível comprovar o comportamento microporoso para a MCM-22 e o comportamento típico de materiais mesoporosos para o material MCM-22/MCM-41.

AGRADECIMENTOS

Os autores do trabalho agradecem a CAPES / LACCBIO / UAEQ / UFCG.

REFERÊNCIAS

BARROS, Thiago Rodrigo Barbosa. **Produção de biodiesel a partir da transesterificação do óleo de soja utilizando o catalisador $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2/\text{MCM41}$** . 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2017.

BERLIER, G., POURNY, M., BORDIGA, S., SPOTO, G., ZECCHINA, A., LAMBERTI, C., Coordination and oxidation changes undergone by iron species in Fe-MCM-22 upon template removal, activation and red-ox treatments: an in situ IR, EXAFS and XANES study. **Journal of Catalysis**, v. 229, p. 45-54, 2005.

BERNARDO-GUSMÃO, K. ; PERGHER, S.B.C.; SANTOS, E. N. Um panorama da catálise no Brasil nos últimos 40 anos. **Química Nova**, v.40, p. 650-655, 2017.

DÍAZ, U.; FORNÉS, V.; CORMA, A. On the mechanism of zeolite growing: Crystallization by seeding with delayered zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 90, p. 73-80, 2006.

GIANETTO, G. **Zeólitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales**. 1. Ed., Caracas, Ed. Edit – Ediciones Innovación Tecnológica, 1990. 170 p. ISBN 98000-0392-4.

MARQUES, A. L. S.; MONTEIRO, J. L. F; PASTORE, H. O. Static Crystallization of zeolites MCM-22 and MCM-49. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 32, p. 131-145, 1999.

MARQUES, Ana Lúcia Santos. **Preparação de MCM-22 em sistemas estático e agitado. 2000.** Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

PEREIRA, Carlos Eduardo. **Incorporação da zircônia sulfatada a peneira molecular MCM-41 para ser utilizada na reação de transesterificação.** 2017. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2017.

PERGHER, S. B. C, FORNÉS, A.C. V. Preparación y caracterización de la zeolita mcm-22 y de su precursor laminar. **Química Nova**, v. 26, p.795-802, 2003.

SANKARANARAYANAN, T. M.; PANDURANGAN, A.; BANU, M.; SIVASANKER, S. Transesterification of sunflower oil over MoO₃ supported on alumina. **Applied Catalysis A: General**, v. 409-410, p. 239-247, 2011.

SANTANA, J. C.; MACHADO, S. W.; SOUZA, M. J.; PEDROSA, A. M. Desenvolvimento de materiais híbridos micro-mesoporosos do tipo ZSM-12/MCM41. **Química Nova**, v. 38, p. 321-327, 2015.

SILVA, Adriano Sant'ana. **Avaliação de catalisadores de NiO e MoO₃, suportados em MCM-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande, 2011.

RUBIN, M. K., CHU, P., **Composition of Synthetic Porous Crystalline Material, Its Synthesis and Use.** U.S. Patent v.4, p.959 - 325, 1990.

XUE, B.; XU, J.; XU, C.; WU, R.; LI, Y.; ZHANG, K. A novel shape-selective HMCM-22/MCM-41 composite catalyst: Synthesis, characterization and catalytic performance. **Catalysis Communications**, v. 12, p. 95-99, 2010.