

## AVALIAÇÃO DO EFEITO DO TRIÓXIDO DE ALUMÍNIO E DIÓXIDO DE CÉRIO NA ESTRUTURA DA SBA-15

Ruth Nóbrega Queiroz <sup>1</sup>  
Joyce Salviano Barros de Figueiredo <sup>2</sup>  
Bruno Taveira da Silva Alves <sup>3</sup>  
Bianca Viana de Sousa Barbosa <sup>4</sup>

### RESUMO

A peneira molecular SBA-15 tem sido utilizada como suporte catalítico para o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos. A incorporação de óxidos metálicos, como o trióxido de alumínio e o dióxido de cério, à estrutura da SBA-15 permite aumentar a atividade catalítica e a seletividade. Dentre as técnicas de incorporação de metais em materiais mesoporosos, a síntese direta destaca-se por permitir a incorporação do metal às paredes da peneira molecular, bem como a formação de sítios ativos no interior dos mesoporos. O presente trabalho visa avaliar o efeito do trióxido de alumínio e dióxido de cério na estrutura da SBA-15, por meio das propriedades térmicas, estruturais e texturais. O catalisador  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-SBA-15}$  sintetizado apresenta a seguinte composição molar: 1  $\text{SiO}_2$ : 0,017  $\text{P}_{123}$ : 0,390 CTAB: 0,054  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 0,434  $\text{CeO}_2$ : 4,961 HCl: 35,428 ETOH. O catalisador obtido foi caracterizado por meio da análise termogravimétrica, difratometria de raios-X e adsorção física de  $\text{N}_2$ . As propriedades estruturais e texturais, indicaram a obtenção de uma estrutura mesoporosa com ordenamento hexagonal bem definido, característico da SBA-15.

**Palavras-chave:** Materiais mesoporosos, Trióxido de alumínio, Dióxido de cério, SBA-15.

### INTRODUÇÃO

Materiais mesoporosos, a exemplo da peneira molecular SBA-15, têm sido utilizados como suporte catalítico para o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos (LAM *et al.*, 2010). A peneira molecular SBA-15 contém mesoporos com arranjos hexagonais uniformes e paredes espessas da ordem de 3,1 – 6,4 nm, o que proporcionam uma maior estabilidade térmica e hidrotérmica em relação a sílica mesoporosa MCM-41 (ZHAO *et al.*, 1998). Tais propriedades, aliadas à sua estrutura mesoporosa ordenada, são mais favoráveis à difusão dos reagentes e produtos, fazendo com que a mesma tenha uma vasta aplicabilidade na área de catálise heterogênea (MU *et al.*, 2008).

<sup>1</sup> Graduanda do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, [ruth.queiroz14@hotmail.com](mailto:ruth.queiroz14@hotmail.com);

<sup>2</sup> Graduanda do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, [joyce.barros24@hotmail.com](mailto:joyce.barros24@hotmail.com);

<sup>3</sup> Doutorando do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, [brunotds@gmail.com](mailto:brunotds@gmail.com);

<sup>4</sup> Professora orientadora: Doutora, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, [biancavianaeq@gmail.com](mailto:biancavianaeq@gmail.com).

A SBA-15 é composta por mesoporos ordenados interligados por microporos, permitindo o alojamento ou a difusão de grandes moléculas, o que lhe confere uma grande potencialidade na área de adsorção (LUZ JR, 2010). Sua síntese ocorre em meio fortemente ácido, utilizando o Tetraetilortosilicato (TEOS), como fonte de sílica e o copolímero tribloco Pluronic (P<sub>123</sub>), como agente direcionador estrutural (ZHAO *et al.*, 1998).

No entanto, a SBA-15 é uma sílica amorfa que não possui sítios catalíticos ativos, o que faz com que a mesma apresenta baixa atividade catalítica, dessa forma, faz-se necessário a incorporação de heteroátomos a sua estrutura (ARAÚJO, 2013). Na síntese direta, o precursor metálico é adicionado ao sistema de síntese juntamente com a fonte de sílica. Este procedimento, possibilita a incorporação do metal às paredes da peneira molecular, bem como a formação de sítios ativos no interior dos mesoporos (ARAÚJO, 2016).

Os óxidos de terras raras têm sido utilizados na catálise como promotores estruturais, para melhorar a atividade, seletividade e estabilidade térmica dos catalisadores. Dentre esses óxidos, o óxido de cério (CeO<sub>2</sub>) tem se destacado na catálise heterogênea, por ser empregado como promotor, com a finalidade de melhorar o armazenamento e liberação de oxigênio, e favorecer a dispersão do metal sobre os suportes catalíticos (TROVARELLI *et al.*, 1999).

Sílicas mesoporosas dopadas com trióxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) têm sido muito aplicadas na catálise ácida, pois as mesmas exibem forte acidez de Brønsted, além de contribuir para o aumento do tamanho de poro e a elevação da estabilidade térmica e hidrotérmica (KOEKKOEK *et al.*, 2012).

Portanto, este trabalho teve como objetivo a incorporação do trióxido de alumínio e dióxido de cério a estrutura da peneira molecular SBA-15, avaliando-se a influência dos mesmos nas propriedades térmicas, estruturais e texturais.

## METODOLOGIA

### Síntese direta do catalisador Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-SBA-15

O catalisador Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-SBA-15 foi sintetizado por meio da adaptação da metodologia descrita por Li *et al.* (2016) e ZHAO *et al.* (1998), apresentando a seguinte composição molar: 1 SiO<sub>2</sub>: 0,017 P<sub>123</sub>: 0,390 CTAB: 0,054 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0,434 CeO<sub>2</sub>: 4,961 HCl: 35,428 ETOH.

Inicialmente, foi preparada a solução 1, na qual, o CTABr, o precursor metálico do cério e do alumínio foram dissolvidos em etanol, sobre agitação contínua à 35 °C. Em seguida, a mesma foi transferida para um rotoevaporador, permanecendo sobre agitação à uma temperatura de 40 °C durante 24h. Ao fim desse período, o material obtido foi transferido para cadinhos de teflon e inseridos em autoclaves de aço inoxidável, os quais foram levados à estufa à 80 °C por 5h.

Paralelamente, foi preparada a solução 2, na qual, dissolveu-se o P<sub>123</sub> em uma solução de HCl (1,6 mol.L<sup>-1</sup>), sobre agitação contínua à 35 °C até a completa dissolução do P<sub>123</sub>. Em seguida, foi gotejada a fonte de sílica, o TEOS, mantendo-se a solução sobre agitação contínua à 35 °C. Logo, a solução obtida foi transferida para o rotoevaporador, a qual permaneceu sob agitação à uma temperatura constante de 40 °C durante 24h.

Após essa etapa, as soluções 1 e 2, foram misturadas e submetidas a agitação no rotoevaporador por 24h à 40 °C. Ao término desse período, o gel formado foi transferido para cadinhos de teflon e inserido em autoclaves de aço inoxidável, os quais foram levados à estufa para o processo de cristalização por 48h à 100°C. O material obtido foi resfriado à temperatura ambiente, lavado com água deionizada para a remoção do excesso de direcionador estrutural até atingir pH de 7 e seco em estufa à 100 °C por 24h. A ativação do catalisador foi realizada por meio de um processo de calcinação sob fluxo de ar sintético, da temperatura ambiente até 550 °C, com taxa de fluxo de 150 mL.min<sup>-1</sup> e rampa de aquecimento de 5 °C.min<sup>-1</sup>, permanecendo nestas condições por 6h.

### **Caracterização dos catalisadores**

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<sup>-1</sup> e uma taxa de fluxo de ar de 50 mL.min<sup>-1</sup>.

Difratometria de Raios-X: Foi realizada a partir do método de pó, utilizado o equipamento SHIMADZU XRD-6000® com radiação CuK $\alpha$ , 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° à 10° e 2 $\theta$ = 1,5° à 60°.

Adsorção física de N<sub>2</sub>: Os materiais sintetizados foram caracterizados a partir da adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> à aproximadamente 77 K, utilizando o equipamento

Quantachrome® version 3.01, a adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> foi analisada pelo método de BET.

## DESENVOLVIMENTO

Em 1998, Zhao e seus colaboradores relataram a síntese da peneira molecular SBA-15, utilizando copolímero tribloco Pluronic P<sub>123</sub>, como direcionador estrutural e o tetraetilortosilicato (TEOS) como fonte de sílica, em meio fortemente ácido (ZHAO *et al.*, 1998).

O direcionador estrutural (P<sub>123</sub>) é formado por um bloco central de poli (óxido de propileno) – PPO – e blocos laterais de poli (óxido de etileno) – PEO –, com fórmula molecular (PEO<sub>20</sub>PPO<sub>70</sub>PEO<sub>20</sub>), onde o grupo PEO é o grupo hidrofílico e o PPO é o grupo hidrofóbico (ZHAO *et al.*, 1998).

A ausência de sítios catalíticos ativos têm se apresentado como uma das maiores limitações para a aplicação de materiais de sílica pura na catálise, dessa forma, a incorporação de heteroátomos à rede de sílica surge da necessidade de se modificar as propriedades dos materiais mesoporosos (QUINTELLA, 2009).

A sílica pura SBA-15 não tem acidez de Brønsted, dessa forma, esforços consideráveis já foram aplicados para criar sítios ácidos nos materiais à base de sílica pela substituição isomórfica dos átomos de silício, que possuem carga formal 4<sup>+</sup>, por heteroátomos trivalentes (CORMA, 1997 *apud* ACUÑA *et al.*, 2013).

A presença dos grupos hidroxilas associados a um metal tetracoordenado, como o alumínio, favorece a acidez de Brønsted, melhorando a atividade catalítica dos materiais mesoporosos que possuem uma estrutura neutra, resultando num aumento das características ácidas do material (GALVÃO, 2012).

Na síntese de peneiras moleculares do tipo Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SBA-15, várias fontes de alumínio podem ser utilizadas, dentre as quais destacam-se: nitrato de alumínio nonahidratado, aluminato de sódio, pseudobohemita, sulfato de alumínio, isopropóxido de alumínio e cloreto de alumínio hexahidratado. A localização e coordenação do alumínio na estrutura dos aluminossilicatos mesoestruturados depende da fonte de alumínio escolhida para a síntese.

Os óxidos de terras raras tem sido utilizados na catálise como promotores estruturais, para melhorar a atividade, seletividade e estabilidade térmica dos catalisadores. Dentre esses

óxidos, o mais significativo é o dióxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ), também denominado de céria (TROVARELLI *et al.*, 1999).

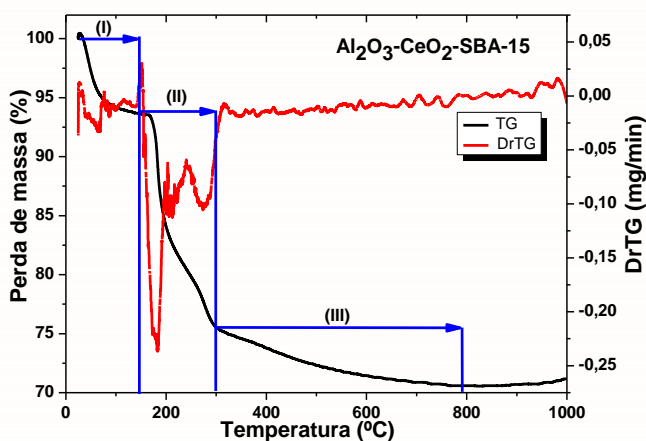
O cério pode ser encontrado nos estados de oxidação trivalente ou tetravalente, quando se encontram na forma de óxido, pode formar os compostos  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  (sesquióxido, trivalente) ou  $\text{CeO}_2$  (dióxido de cério ou céria, tetravalente) (MARTINS *et al.*, 2007). Quando na forma  $\text{CeO}_2$ , os átomos de Ce podem se apresentar tanto no seu estado mais estável, tetravalente ( $\text{Ce}^{4+}$ ), quanto no estado trivalente ( $\text{Ce}^{3+}$ ) (DUNNICK *et al.*, 2015).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Análise termogravimétrica (TG/DrTG)

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

**Figura 1.** Curva termogravimétrica do catalisador  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-SBA-15}$ .



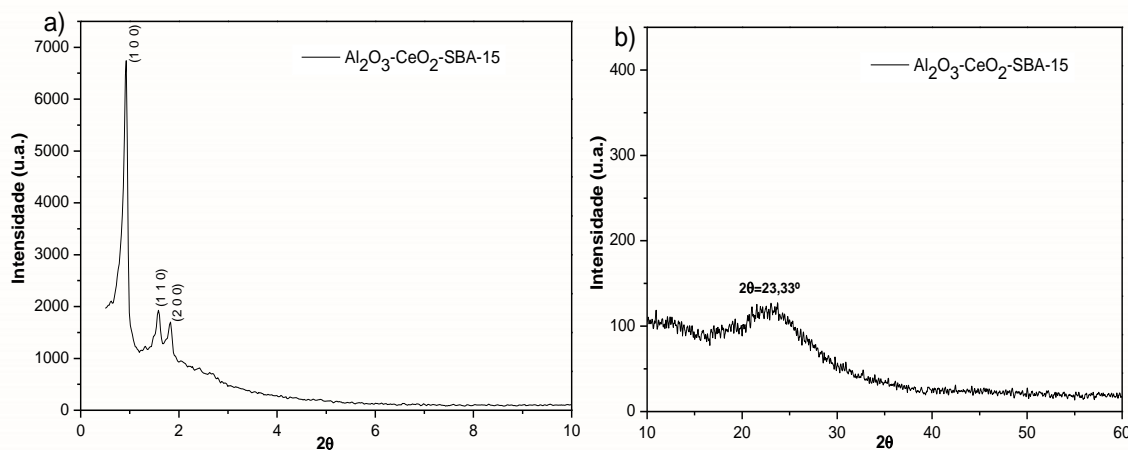
Através da curva termogravimétrica observa-se que a perda de massa ocorre por meio de três eventos distintos. O primeiro evento, ocorre na faixa de temperatura que vai de 29,4 à 146 °C, havendo uma perda de massa de 6,3%, referente a remoção da água fisissorvida na cavidade porosa da peneira molecular e substâncias voláteis, como o etanol (ARAÚJO, 2016). O segundo evento, ocorre na faixa de temperatura de 146 à 299,1 °C, havendo uma perda de massa de 18,2%, referente a decomposição inicial das moléculas do direcionador ( $\text{P}_{123}$ ), como também, a decomposição da amônia presente no sal precursor do cério; o terceiro evento,

ocorre na faixa de temperatura de 299,1 à 791,2 °C, com perda de massa de 4,8%, referente a decomposição residual do carbono presente na estrutura do direcionador (P<sub>123</sub>) e a decomposição dos sais precursores do alumínio e do cério.

## Difratometria de Raios-X

A Figura 2 apresenta os difratogramas do catalisador Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-SBA-15, para 2θ = 0 à 10° e 2θ = 10 à 60°.

**Figura 2.** Difratograma de raios-X do catalisador Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-SBA-15: a) 0-10° b) 10-60°.



A partir do difratograma de 0-10° da Figura 2 (a), pode-se observar a presença de três picos correspondentes às reflexões características de materiais mesoporosos com estrutura hexagonal ordenada do tipo SBA-15. Observa-se que o catalisador sintetizado apresenta a reflexão principal, referente ao índice de Miller (1 0 0), indicando assim, a obtenção de um material com uma estrutura hexagonal, os picos de menor intensidade são atribuídos à reflexões dos planos (1 1 0) e (2 0 0), descritos por Zhao *et al.* (1998) como picos característicos de uma estrutura com ordenamento bem definido.

A partir do difratograma de 10-60° da Figura 2 (b), observa-se que em 2θ= 23,28°, o catalisador apresenta uma região parcialmente amorfa característica de materiais de sílica amorfos, do tipo SBA-15. Além disso, não foi possível detectar os picos característicos do óxido de cério e do óxido de alumínio, sugerindo assim, que os mesmos estão incorporados na estrutura mesoporosa da SBA-15 (HAO *et al.*, 2018).

A Tabela 1 apresenta os parâmetros cristalográficos do catalisador, com informações sobre o índice de Miller (hkl), a distância interplanar ( $d_{100}(\text{Å})$ ) e parâmetro de célula unitária ( $a_0(\text{Å})$ ).

**Tabela 1.** Parâmetros cristalográficos do catalisador  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-SBA-15}$ .

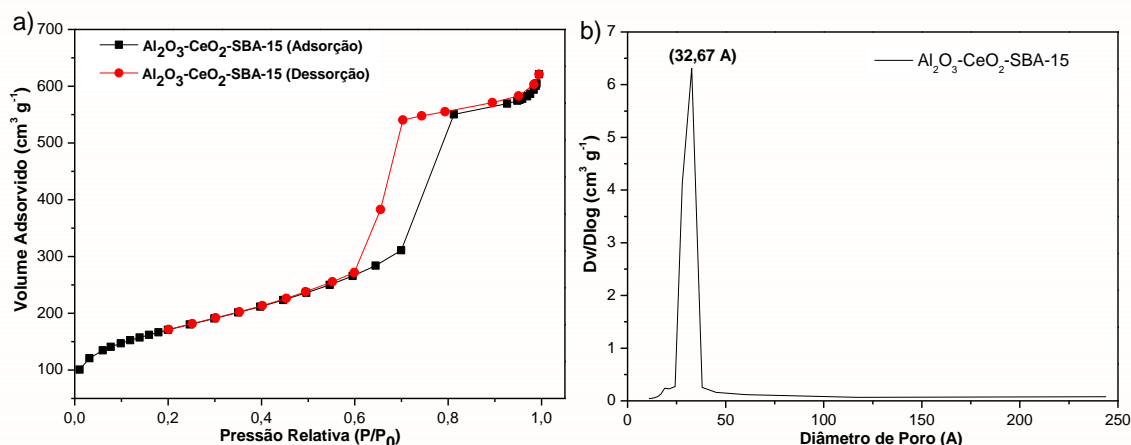
Catalisador	2 $\theta$	Hkl	$d_{100}(\text{Å})$	$a_0(\text{Å})$
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-SBA-15}$	0,898	1 0 0	98,29	113,50

Em sua pesquisa, Zhao *et al.* (1998) obtiveram uma distância interplanar ( $d_{100}$ )= 95,7Å e um parâmetro de célula unitária ( $a_0$ )= 110Å, comparando esses valores com os apresentados na Tabela 1, é possível perceber que o parâmetro de célula unitária é maior do que o obtido por Zhao *et al.* (1998), o que indica que o cério e o alumínio estão incorporados no interior das paredes da SBA-15 (ARAÚJO, 2016). Segundo Laha *et al.* (2002) e Zhan *et al.* (2008), o aumento do parâmetro de célula unitária, provavelmente, está associado ao tamanho do raio dos cátions  $\text{Ce}^{4+}$  que é maior que o de  $\text{Si}^{4+}$ , sugerindo que os cátions  $\text{Ce}^{4+}$  estão incorporados à estrutura da SBA-15 substituindo os cátions de  $\text{Si}^{4+}$ .

### Adsorção física de $\text{N}_2$

Os perfis das isotermas de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  e a distribuição do tamanho de poros do catalisador  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-SBA-15}$ , estão apresentados na Figura 3.

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



A partir da Figura 3 (a), observa-se que o catalisador apresenta isoterma do tipo IV, que são características de materiais mesoporosos, segundo a classificação de Brunauer *et al.* (1938), exibindo um “loop” de histerese do tipo H1, característico de materiais cujos poros são regulares, com geometria cilíndrica, de acordo com a *Internacional Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) (THOMMES *et al.*, 2015).

Na isoterma obtida, também pode-se observar a presença de três regiões distintas: a primeira região, a baixas pressões relativas, ou seja,  $(P/P_0) < 0,2$ , corresponde à adsorção de  $N_2$  na monocamada; a segunda região, dada entre  $(P/P_0) = 0,5 - 0,85$ , ocorre a condensação capilar característica dos materiais mesoporosos; a terceira, dada a  $(P/P_0) > 0,85$ , ocorre a adsorção nas multicamadas na superfície externa das partículas (SCHMIDT *et al.*, 1995).

A partir da Figura 3 (b), pode-se constatar que o catalisador  $Al_2O_3-CeO_2-SBA-15$  exibe uma distribuição de mesoporos uniformes, com diâmetro médio de 32,67Å, respectivamente, apresentando uma distribuição de tamanho de poro unimodal.

O catalisador apresentou os seguintes parâmetros texturais:  $S_{BET} = 613,12 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $S_{EXT} = 512,98 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $V_P^{Total} = 1,011 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $D_P = 69,56 \text{ Å}$ ;  $W_t = 43,94 \text{ Å}$ . 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.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por meio da análise termogravimétrica confirmou-se a completa remoção do direcionador orgânico ( $P_{123}$ ) dos poros dos catalisadores e a formação dos óxidos de alumínio e cério. A partir dos difratogramas de raios-X comprovou-se a obtenção de uma estrutura mesoporosa e a incorporação dos óxidos de alumínio e cério, na estrutura da peneira molecular SBA-15. Por meio da análise textural, pelo método BET, foi confirmado a formação da estrutura hexagonal mesoporosa característica da peneira molecular SBA-15, exibindo uma distribuição de poros uniformes do tipo unimodal.

## REFERÊNCIAS

ACUÑA, R.H.; NAVA, R.; LEDESMA, C. L. P.; ROMERO, J. L.; NÚÑEZ, G. A.; PAWELEC, B.; MUÑOZ, E. M. R. SBA-15 Mesoporous Silica as Catalytic Support for Hydrodesulfurization Catalysts – Review. *Materials*, v. 6, p. 4139-4167, 2013.



ARAÚJO, Larissa Cicianny Luz Ferreira. **Degradação termocatalítica do petróleo pesado utilizando SBA-15 contendo alumínio e cério.** 2016. Tese (Doutorado em Ciência e engenharia de petróleo) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

ARAÚJO, Nathalia Ferreira. **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, Rio de Janeiro, 2013.

DUNNICK, K. M.; PILLAI, R.; PISANE, K. L.; STEFANIAK, A. B.; SABOLSKY, E. M.; LEONARD, S. S. The effect of cerium oxide nanoparticle valence state on reactive oxygen species and toxicity. **Biol Trace Elem**, v. 166, n.1, p. 96-107, 2015.

GALVÃO, Luzia Patrícia Fernandes de Carvalho. **Síntese e caracterização de óxidos de zinco e de magnésio suportados em AISBA-15 para a produção de biodiesel.** 2012. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

HAO, M.; ZHU, W.; ZHANG, C.; NING, C.; ZHANG, Y.; BAO, Q.; YAN, J.; WANG, Z. Synthesis and characterization of Ce-SBA-15 supported cesium catalysts and their catalytic performance for synthesizing methyl acrylate. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v.125, n.1, p. 395-409, 2018.

KOEKKOEK, A. J. J.; ROB VAN VEEN, J. A; GERRTISEN, P. B.; GILTAY, P.; MAGUSIN, P. C. M. M.; HENSEN, E. J. M., Brønsted acidity of Al/SBA-15. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.151, p. 34-43, 2012.

LAHA, S.C.; MUKHERJEE, P.; SAINKAR, S. R.; KUMAR, R. Cerium Containing MCM-41-Type Mesoporous Materials and their Acidic and Redox Catalytic Properties. **Journal of Catalysis**, v. 207, n. 2, p. 213-223, 2002.

LAM, M.K.; LEE, K.T.; MOHAMED, A.R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterificação of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. **Biotechnology Advances**, v.28, p.500-518, 2010.

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. **Materials Letters**, v. 185, p. 85-88, 2016.

LUZ JR, Geraldo Eduardo da. **Obtenção do diesel verde por craqueamento termocatalítico de óleo de buriti (*Mauritia flexuosa L.*) sobre materiais nanoestruturados LaSBA-15.** 2010. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

MARTINS, T. S.; HEWER, T. L. R.; FREIRE, R. S. Cério: propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2001-2006, 2007.

MU, Z.; LI, J.J; HAO, Z.P.; QIAO, S.Z. Direct synthesis of lanthanide-containing SBA-15 under weak acidic conditions and its catalytic study. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.113, p.72-80, 2008.

QUINTELLA, Solange Assunção. **Síntese, caracterização e propriedades catalíticas da peneira molecular nanoestruturada modificada com lantânio.** 2009. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

SCHMIDT, R.; STOCKER, M.; HANSEN, E.; AKPORIAYE, D.; ELLESTAD, O. H. MCM-41: a model system for adsorption studies on mesoporous materials. **Microporous Materials**, v. 3, n. 4/5, p. 443-448, 1995.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; REINOSO, F. R.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9/10, p. 1051-1069, 2015.

TROVARELLI, A.; LEITENBURG, C.; BOARO, M.; DOLCETTI, G. The utilization of ceria in industrial catalysis. **Catalysis Today**, v. 50, n. 2, p. 353-367, 1999.

ZHAN, W.; LU, G.; GOU, Y.; GOU, Y.; WANG, Y.; WANG, Y.; ZHANG, Z.; LIU, X. Synthesis of cerium-doped MCM-48 molecular sieves and its catalytic performance for selective oxidation of cyclohexane. **Journal of Rare Earths**, v. 26, n. 4, p. 515-522, 2008.

ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, 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, n. 5350, p. 548-552, 1998.