

Efeito de diferentes fontes de sílica nos parâmetros texturais da peneira molecular MCM-41

(Effect of different silica sources on textural parameters of molecular sieve MCM-41)

M. S. B. Fontes¹, D. M. A. Melo², C. C. Costa³, R. M. Braga⁴,

M. A. F. Melo⁵, J. A. B. L. R. Alves⁶, M. L. P. Silva⁷

^{1a}PPGCEM, ^{2b}Instituto de Química, ^{3c}PPGCEP, ^{4d}EAJ, Macaíba, RN,

^{5e}Dep. Eng. Química, ^{6f}Instituto de Química

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brasil 59072-970

^{7g}Universidade Federal Rural do Semi-Árido, UFRSA, Dep. Agrot. e Ciênc. Sociais, DACS 59625-900

^asocorro.fontes@yahoo.com.br, ^bdaraujomelo@gmail.com, ^cnaticintia@gmail.com, ^drenatabraga.r@gmail.com,

^emaf.m.ufrn@gmail.com, ^fja.quimica@yahoo.com.br ^gmartaligia@ufersa.edu.br

Resumo

Nas últimas décadas, pesquisas estão sendo desenvolvidas para obtenção de materiais eficientes e economicamente viáveis para aplicação em diversos setores da indústria. Os materiais mesoporosos da família MCM-41 estão entre os candidatos eficazes pela facilidade de síntese e estrutura que favorece uma gama de aplicações. O objetivo desse trabalho foi apresentar uma abordagem crítica das características e propriedades dos materiais mesoporosos do tipo MCM-41, enfocando nos aspectos estruturais. Além disso, foram discutidas as vantagens e desvantagens do uso de sílica comerciais e alternativas. As fontes de sílica comerciais analisadas foram sílica gel e TEOS; já as fontes de sílica alternativas foram cinza da casca de arroz, quartzo e pó de vidro. Os materiais analisados foram sintetizados pelo método hidrotérmico e caracterizados por DRX, FTIR, BET e TG. Os resultados apresentados comprovam a eficiência das fontes de sílica alternativas na síntese do MCM-41, pois os materiais apresentaram propriedades texturais dentro dos padrões exigidos. Dessa forma, eles estão aptos a serem testados na indústria em substituição aos MCM-41 sintetizados com fonte de sílica comercial.

Palavras-chave: peneira molecular, síntese hidrotérmica, MCM-41, quartzo, pó de vidro, cinza da casca do arroz.

Abstract

In recent decades, research has been developed to achieve efficient and economically viable materials for application in various industry sectors. The mesoporous materials of MCM-41 family are among the effective candidates due to the facility of synthesis and structure that favors a range of applications. The aim of this study was to present a critical analysis of the characteristics and properties of mesoporous materials MCM-41 type, focusing on the structural aspects. In addition, the advantages and disadvantages of using commercial and alternative silica have been discussed. The commercial silica sources were TEOS and silica gel; the alternative silica sources were rice husk ash, quartz and glass powder. The analyzed materials were synthesized by hydrothermal method and characterized by XRD, FTIR, BET and TG. The results demonstrate the efficiency of alternative sources of silica in the synthesis of MCM-41, since the materials presented textural properties within the required standards. Therefore, they are able to be tested in the industry to replace the MCM-41 synthesized with commercial silica source.

Keywords: molecular sieve, hydrothermal synthesis, MCM-41, quartz, glass powder, rice husk ash.

INTRODUÇÃO

Os materiais mesoporosos da família M41S desde a sua descoberta pelos pesquisadores da Mobil, na década de 90, têm sido investigados extensivamente em diversas áreas de pesquisa como ambiental [1, 2] catálise [3-5], energia [6] e biomédica [7]. Dentre os materiais da família M41S, o MCM-41 (*Mobil Composition of Matter*) tornou-se o membro mais

popular devido às suas excelentes propriedades tais como elevada área específica, estabilidade térmica, elevado volume de poros, com diâmetros que podem variar entre 2 e 50 nm, além da facilidade de síntese [8, 9]. A síntese do MCM-41 é relativamente simples e pode ser realizada utilizando basicamente uma fonte de sílica, de sódio e um direcionador de estrutura. As fontes de sílica comumente utilizadas são sílica gel e TEOS [10-13]. No entanto, visando minimizar

os custos do MCM-41 e sintetizá-lo de forma sustentável, pesquisadores têm relatado o uso de sílicas alternativas, como a cinza da casca de arroz (CCA), pó de vidro (PV) e o quartzo (QZ) para síntese desses materiais. Utilizar matérias-primas naturais e/ou reutilizar subprodutos industriais na síntese de materiais mesoporosos minimiza a geração de resíduo e é uma forma econômica e ambientalmente viável de síntese [14-16]. Dentre os trabalhos que sintetizaram MCM-41 da forma convencional, podem-se citar os que utilizaram sílica gel (SG) [12] e tetraetilortossilicato (TEOS) [13] como fontes de sílica, nos quais obtiveram materiais com características texturais semelhantes, como alta área de superfície específica (~897 e 840 m²g⁻¹, respectivamente), volume de poros (~0,8 cm³g⁻¹) e diâmetro de poros por volta de 3 nm. O MCM-41 sintetizado com QZ apresentou uma parede mais espessa sugerindo uma melhor estabilidade térmica e hidrotérmica em relação ao MCM-41 sintetizado com CCA e o PV, aumentando assim o seu potencial de aplicação em catálise e em processos industriais [17].

As novas rotas de síntese usando sílicas alternativas visam produzir materiais mesoporosos de alto valor agregado e que apresentem características semelhantes aos materiais mesoporos sintetizados com as sílicas comerciais. Dentre os trabalhos que sintetizaram MCM-41 usando sílicas alternativas, pode-se citar o que utilizou esponja de água doce com rendimento de 45% de sílica branca, após lavagem e oxidação ácida da esponja para retirada do material orgânico remanescente; o MCM-41 obtido apresentou área específica entre 635 e 1080 m²g⁻¹ [18]. Em outro trabalho [19], empregando cinza de vulcão como fonte de sílica (56,5%), da qual se extraiu sílica por meio da fusão alcalina, obteve-se um Al-MCM-41 com estrutura hexagonal, porém não organizada, com área específica de 1060 m²g⁻¹. Recentemente foi sintetizado um MCM-41 oriundo de uma erva daninha (*Carex riparia*) como fonte de sílica (31%) que alcançou uma área específica de 1174 m²g⁻¹ [9]. No entanto, apesar de todos os trabalhos citados usarem fontes de sílica alternativas para obtenção do MCM-41, foi necessário realizar pré-tratamentos com lixiviação com soluções ácidas que torna o processo mais oneroso e não é ambientalmente viável. Nesse contexto esse artigo visa a utilização de fontes alternativas de sílica sem tratamento ácido para obtenção do MCM-41 de forma sustentável e economicamente viável, com estrutura altamente organizada e características texturais compatíveis com as estruturas do MCM-41 sintetizado com sílica comercial. Além disso, são discutidas as vantagens e desvantagens do uso de sílica comerciais e alternativas.

EXPERIMENTAL

Fontes de sílica

A sílica CCA foi extraída da casca do arroz originada da região Nordeste, RN, onde foi lavada com água destilada a 60 °C, sob agitação constante, por aproximadamente 30 min, seca e submetida à moagem em moinho de facas

(TECNAL TE 631), seguida de calcinação em um forno tipo mufla (TECNAL 3000) a 550 °C, sob taxa de 10 °C min⁻¹, durante 2 h. O material obtido foi utilizado como fonte de sílica na síntese do MCM-41(CCA).

O resíduo de pó de vidro foi fornecido por uma indústria de corte e polimento de vidro do Rio Grande do Norte. A composição química do pó analisado é semelhante à composição dos vidros sódio-cálcicos, que são vidros silicatos que possuem em sua composição mais de 70% de sílica (SiO₂), além de uma quantidade considerável de óxido de cálcio (CaO) [20]. Nesse trabalho, o resíduo, obtido dos processos de corte e polimento do vidro, foi fragmentado por moinho de bolas. O material resultante foi utilizado como fonte de sílica na síntese do MCM-41(PV).

O cristal de quartzo pode ser obtido na natureza (ocorrências ou jazidas) ou por crescimento hidrotérmico (*cultured quartz*) na indústria de cristais cultivados. Os recursos mundiais de grandes cristais naturais ocorrem quase exclusivamente no Brasil [14]. O quartzo, fornecido da jazida no município de Parelhas, foi moído e peneirado para a granulometria de 150 mesh e, então, utilizado como fonte de sílica na síntese do MCM-41(QZ).

Síntese do MCM-41

Os materiais mesoporosos do tipo MCM-41 foram obtidos através do método hidrotérmico, usando como fontes de sílica: a cinza da casca do arroz (CCA), resíduo da fabricação de vidro (PV), quartzo (QZ), sílica gel (SG) e TEOS. Os materiais foram sintetizados através da agitação constante de uma solução aquosa contendo a fonte de sílica, à temperatura de 60 °C. Após 2 h de agitação, uma solução contendo o brometo de cetiltrimetilamônio foi adicionada a esta mistura, em temperatura ambiente, sob agitação por 1 h. O gel resultante, de composição molar 1CTMABr: 4,0 SiO₂: Na₂O: 200,0 H₂O, foi introduzido em um frasco de teflon inserido em um autoclave de aço inoxidável, aquecido em estufa a 100 °C durante 120 h. A cada 24 h foi realizada a correção de pH, com solução 30% de ácido acético, ajustado entre 9-10 até sua estabilização. O sólido final foi separado do sobrenadante por filtração e o produto final foi lavado com uma solução de 2% HCl/etanol. Em seguida o material foi submetido à secagem em estufa a 100 °C durante 4 h.

Caracterização

A análise química dos materiais precursores de silício foi realizada através de espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX) em um equipamento Shimadzu EDX-820, com o objetivo de determinar o teor de SiO₂ presente nos materiais. Os espectros foram obtidos utilizando-se cerca de 500 mg do material na forma de um pó fino, depositado em um fundo do porta-amostra, constituído de um filme plástico de polietileno que apresenta baixa absorção de raios X, na faixa de energia de interesse.

A análise de espectroscopia na região do infravermelho foi realizada em um espectrofotômetro de infravermelho por

transformada de Fourier (FTIR) da Shimadzu, IRPrestige-21. As pastilhas foram preparadas utilizando as amostras calcinadas e não calcinadas. O material foi macerado utilizando KBr como agente dispersante em concentração de aproximadamente 2% em massa; em seguida foi prensado (prensa Carver) hidraulicamente com 5 ton e as pastilhas obtidas encaminhadas a um equipamento Bomem MB102, onde se obteve os espectros na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

Os difratogramas de raios X foram obtidos no difratômetro XRD-7000 da Shimadzu, utilizando fonte de radiação de Cu- α com voltagem de 30 kV, corrente de 30 mA e filtro de níquel. Os dados foram coletados na faixa 2θ de 1 a 10°. A área específica foi obtida através da adsorção de N_2 a 77 K usando o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [21] em um equipamento da Quantachrome, NOVA-2000. Antes da análise, a amostra previamente calcinada com cerca de 500 mg foi pré-tratada a 300 °C sob vácuo por 3 h afim de remover a umidade da superfície do material. As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas utilizando o equipamento da Shimadzu, SSX-550.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O conhecimento da composição química dos precursores de sílica é fundamental, pois influencia nos cálculos estequiométricos dos reagentes necessários para formação do MCM-41. Os resultados de FRX das cinzas da casca do arroz, resíduo do pó de vidro, do quartzo, sílica gel e do TEOS, materiais utilizados como fonte de sílica na síntese do MCM-41, são apresentados na Tabela I. Os resultados de FRX mostram que as matérias-primas alternativas possuem um percentual de SiO_2 próximo ao da sílica comercial (sílica gel e TEOS), sendo apropriadas para o uso como fonte de sílica na síntese da MCM-41.

Tabela I - Composição química dos precursores de sílica.

[Table I - Chemical composition of silica precursors.]

Óxido	PV (%)	CCA (%)	QZ (%)
SiO_2	70,50	95,9	97,82
Al_2O_3	1,23	n.d.	n.d.
CaO	19,67	0,5	n.d.
SO_3	4,23	n.d.	n.d.
MgO	3,38	n.d.	n.d.
K_2O	0,38	2,2	2,2
Outros	0,55	0,14	1,13

n.d. = não identificado

Na Fig. 1 são apresentados os resultados de difração de raios X, das amostras de MCM-41 calcinadas, onde observam-se três picos de reflexão, um com elevada intensidade, atribuída à linha de reflexão do plano (100) e dois outros com menor intensidade atribuídos às reflexões dos planos (110) e (200) e (210) característicos da estrutura hexagonal mesoporosa, que indicam o grau de organização do sistema de poros, como descrito pelos pesquisadores

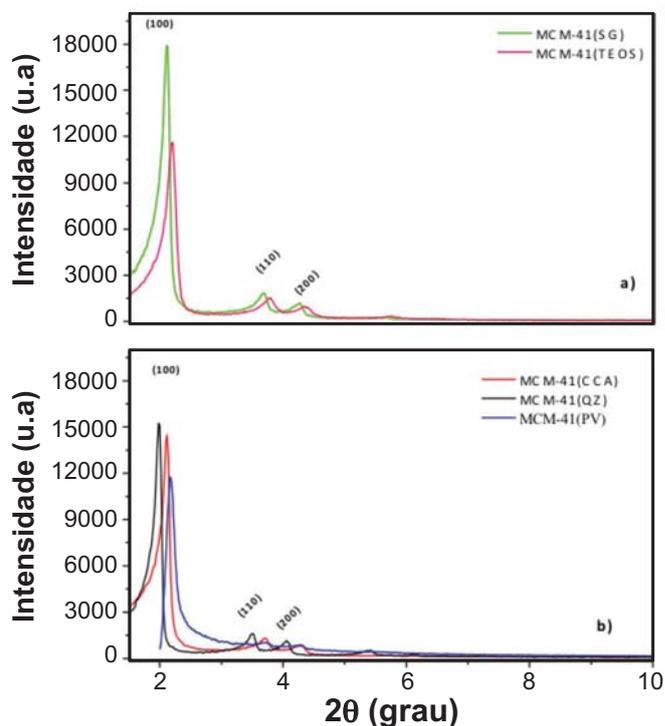


Figura 1: Difratogramas de raios X dos materiais MCM-41 sintetizados (a) com fonte de sílica comercial e (b) com fonte de sílica alternativa.

[Figure 1: X-ray diffraction patterns of the synthesized MCM-41 materials with (a) commercial silica source and (b) alternative source of silica.]

da Mobil Oil Research and Development Co. [10]. A ausência de reflexões em ângulos superiores indica que o material não é cristalino; no entanto, há um arranjo hexagonal, que pode ser observado pela alta intensidade do primeiro plano de reflexão d_{100} [22]. Comparando os difratogramas de raios X das amostras MCM-41 verificou-se que as estruturas apresentaram arranjo hexagonal de poros ordenados, uma vez que os materiais foram submetidos a calcinação a temperaturas máximas de 550 °C, e não houve destruição de sua estrutura. Em relação a estabilidade térmica, o quartzo destacou-se em relação aos demais, pois apresentou uma maior intensidade dos picos. O pó de vidro foi o que apresentou uma menor intensidade dos picos de reflexões dos planos (100), (110) e (200) e, conseqüentemente, o mais desordenado.

A Tabela II mostra os resultados das propriedades texturais dos materiais sintetizados. A espessura da parede (w) pode ser calculada pela diferença entre o parâmetro de rede ($a_0 = 2d_{100}/3^{1/2}$) determinado por difração de raios X e o diâmetro do poro obtido por análise de adsorção de nitrogênio. No entanto, deve-se ter em mente que os valores são só estimativas, porque não existe nenhum meio seguro para análise do tamanho de poro [23]. De acordo com esses resultados, verificou-se uma similaridade entre o parâmetro de rede, d_{100} , e o diâmetro de poros que estão dentro das especificações dos materiais mesoporosos

Tabela II - Comparação entre os parâmetros cristalográficos dos materiais sintetizados.
 [Table II - Crystallographic parameters crystallographic parameters of the synthesized materials.]

Amostras	Propriedades texturais					
	DpBJH (nm)	Vp (cm ³ g ⁻¹)	d ₁₀₀ (nm)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	w (nm)	a _o (nm)
MCM-41 (SG)	3,20	0,80	4,17	897	1,62	4,82
MCM-41 (TEOS)	3,21	0,87	4,13	840	1,47	4,76
MCM-41 (PV)	3,61	0,17	4,06	408	1,09	4,69
MCM-41 (QZ)	3,20	0,25	4,28	1087	1,74	4,95
MCM-41 (CCA)	3,61	0,62	4,17	757	1,06	4,81

(2 a 10 nm) de acordo com a IUPAC [8]. Comparando os valores de área específica dos materiais sintetizado com fontes de sílicas comerciais e alternativas, observaram-se variações significativas. O MCM-41 sintetizado com quartzo apresentou maior área específica (1087 m².g⁻¹) e em contrapartida o MCM-41 sintetizado com pó de vidro apresentou uma menor área específica (408 m².g⁻¹). Isso pode ser explicado pela existência de outros componentes no resíduo de pó de vidro que passam a ocupar espaço na estrutura do material [16].

A Fig. 2 ilustra as principais frequências vibracionais e suas respectivas atribuições encontradas nos materiais em estudo. Em todas as amostras foram observadas a presença de uma banda larga na faixa de 3250 - 3750 cm⁻¹ referente aos grupos hidroxilas internos e externos na estrutura mesoporosa. Pode-se observar também as bandas de absorção na faixa de 3000 e 2800 cm⁻¹ que são atribuídas à deformação axial assimétrica e simétrica, referentes aos estiramentos (-CH₂) presente no CTMABr, utilizado como direcionador da estrutura do MCM-41. Na região de 1000 a 1250 cm⁻¹ há uma banda larga referente aos estiramentos assimétrico e simétrico de Si-O-Si na rede [9]. Analisando o espectro de FTIR do MCM-41 (QZ) sintetizado em [14], observou-se uma banda em torno de 800 cm⁻¹ referente ao estiramento simétrico da ligação Si-O-Si na rede. No

espectro do material sintetizado com a cinza da casca do arroz foi identificada uma banda em torno de 1480 cm⁻¹, referente à deformação assimétrica do grupo de cabeça (CH₃-N⁺) do CTMABr [15]. No material sintetizado com o pó de vidro, foram verificadas através do espectro bandas vibracionais em torno de 1080 e 1229 cm⁻¹ referente ao estiramento assimétrico Si-O-Si [16].

A Fig. 3 mostra os resultados das análises termogravimétricas das amostras de MCM-41 sintetizadas. Os materiais apresentaram três eventos de perda de massa [19]. Foi identificada uma perda de massa semelhante em todas as amostras na faixa entre 25 e 134 °C, devido à perda de água adsorvida observada nas curvas TG. Percebe-se, ainda, outra grande perda de massa, que ocorre na faixa de temperatura entre 134 e 332 °C devido à decomposição do surfactante ocluído nos poros do MCM-41. Para essa faixa de temperatura, a amostra MCM-41(QZ) apresentou perda de massa 15% maior que a amostra MCM-41 (PV). Esse resultado sugere que a quantidade de surfactante ocluída nos poros do MCM-41 (QZ) foi superior e, por conseguinte, aumentou a formação de mesoporos, estando de acordo com as propriedades texturais presentes na Tabela II e com a difração de raios X (Fig. 1).

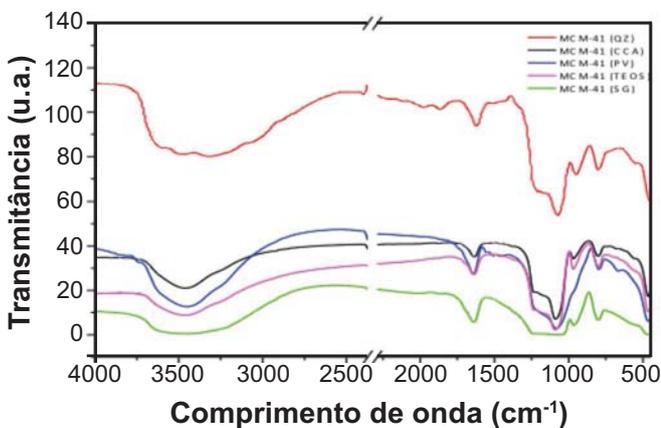


Figura 2: Espectros FTIR das fontes de sílica comercial e alternativas dos MCM-41 sintetizados.

[Figure 2: FTIR spectra of the commercial and alternative silica sources of synthesized MCM-41.]

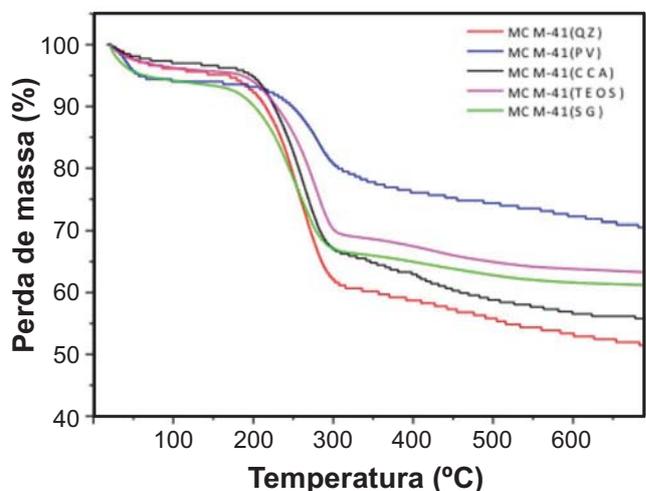


Figura 3: Curvas termogravimétricas das amostras sintetizadas com fontes de sílica comercial e alternativa.

[Figure 3: Thermogravimetric curves of the samples synthesized with commercial and alternative silica sources.]

A Fig. 4 mostra isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K obtidas pelo método de BET para as amostras de MCM-41 com fontes de sílica comercial e fontes de sílica alternativas. Todas as amostras apresentaram isotermas do tipo IV, segundo a classificação da IUPAC com baixa adsorção a pressões relativas $<0,1$ [8]. Este comportamento é característico de materiais mesoporosos. Pode-se observar um incremento na adsorção de N_2 da amostra com fontes de sílica comerciais em relação às amostras sintetizadas com fontes de sílica alternativas. Os valores de área superficial específica pelo método de BET foram calculados de acordo com a equação que está apresentada na Fig. 5.

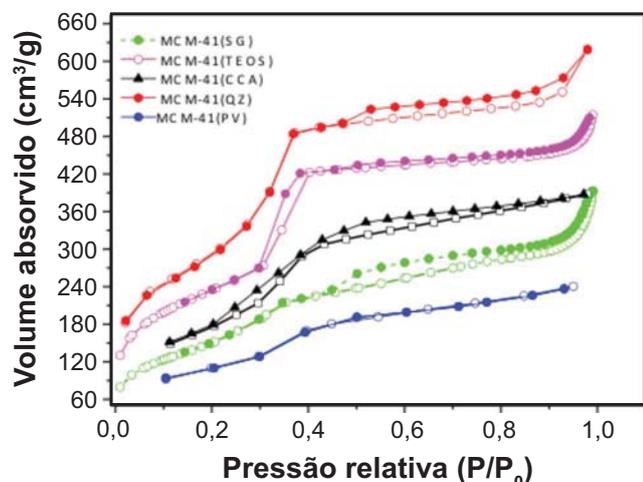


Figura 4: Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K das amostras sintetizadas com fontes de sílica comercial e alternativa.

[Figure 4: N_2 adsorption/desorption isotherm at 77 K of samples synthesized with commercial and alternative silica sources.]

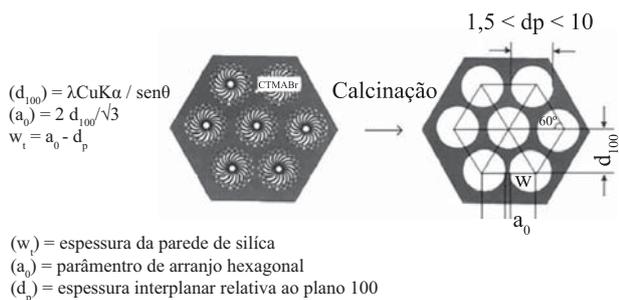


Figura 5: Representação esquemática do arranjo mesoporoso do MCM-41 antes e após calcinação (adaptado de [24]).

[Figure 5: Schematic representation of the arrangement of mesoporous MCM-41 before and after calcination (adapted from [24]).]

Todas as amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), e os resultados estão apresentados na Fig. 6. Observa-se que os materiais apresentaram aglomerados de partículas típicos da estrutura mesoporosa. O MCM-41 (PV) e MCM-41 (SG) apresentam morfologia com aspecto arredondado, enquanto os MCM-41 sintetizados com TEOS, CCA e QZ apresentam uma morfologia irregular de vermiformes [13, 14].

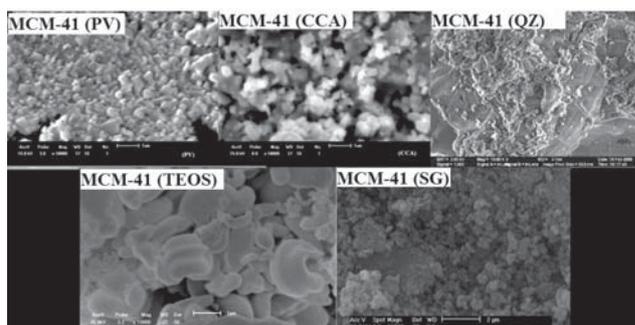


Figura 6: Imagens das MEV das amostras sintetizadas com fontes de sílica comercial e alternativa.

[Figure 6: SEM images of samples synthesized with commercial and alternative silica sources.]

CONCLUSÕES

Com base nas técnicas de caracterização empregadas para estudar as propriedades dos catalisadores dos materiais mesoporosos, pode-se concluir que a cinza da casca de arroz (CCA), pó de vidro (PV) e o quartzo (QZ) são fontes de sílica adequadas para síntese do MCM-41, uma vez que os materiais obtidos apresentaram propriedades intrínsecas de um material mesoporoso do tipo MCM-41. Os MCM-41 sintetizados com as sílicas alternativas apresentaram as seguintes características texturais: área superficial (~ 757 , 408 e $1087 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente), volume de poros ($\sim 0,62$, $0,17$ e $0,25 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), diâmetro de poros ($\sim 3,6$, $3,6$ e $3,2 \text{ nm}$) e espessura da parede ($1,1$, $1,1$ e $1,7 \text{ nm}$). Outro ponto que se destaca é a estabilidade térmica desses materiais, uma vez que foram submetidos ao processo de calcinação a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ e não houve alterações em suas organizações estruturais; além da permanência da estrutura mesoporosa, houve aumento na ordenação da mesofase hexagonal, conforme mostra as análises do DRX e FTIR. Os materiais podem ser aplicados como adsorventes e/ou catalisadores em processos petroquímicos, ou suportes catalíticos em processos que envolvam temperaturas de até $500 \text{ }^\circ\text{C}$. A utilização de subprodutos industriais, como a cinza da casca de arroz e pó de vidro, na síntese de novos materiais torna a produção sustentável e reduz os passivos ambientais causados por sua disposição e agrega valores econômicos aos resíduos.

AGRADECIMENTOS

Ao Programa (PPgCEM, PPGCEP-UFRN), CAPES, CNPq, Laboratórios LCR e LabTam da UFRN.

REFERÊNCIAS

- [1] Y. Belmabkhout, R.S. Guerrero, A. Sayari, Adsorption 17 (2011) 395-401.
- [2] D.O. Santos, M.L.N. Santos, J.A.S. Costa, R.A. Jesus, S. Navickiene, E.M. Sussuchi, M.E. Mesquita, Environ. Sci. Pollut. Res. 20 (2013) 5028-5035.
- [3] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, Nature 359 (1992) 710-712.

- [4] A.K. Aboul-Gheit, S.A. Abdel-Hamid, A.S. Mahmoud, R.A. El-Salamony, M.R. Valyon, J. Mihályi, A. Szegedi, J. Mater. Sci. **46** (2011) 3319-3329.
- [5] H. Ma, F. Baido, S. Fiorilli, C.V. Brovarone, B. Onida, J. Eur. Ceram. Soc. **33** (2013) 1535-1543.
- [6] W. Xu, L. Gao, S. Wang, G. Xiao, Bioresource Technol. **159** (2014) 286-291.
- [7] M. Popova, A. Szegedi, K. Yoncheva, S. Konstantinov, G.P. Petrova, H.A. Aleksandrov, G.N. Vayssilov, Shestakov. Micropor. Mesopor. Mater. **198** (2014) 247-255.
- [8] IUPAC Recommendations, Pure Appl. Chem. **57** (1985) 603.
- [9] F. Ghorbani, H. Younesi, Z. Mehraban, M.S. Celik, A.A. Ghoreyshi, M. Anbia, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. **44** (2013) 821-828.
- [10] J.S. Beck, K.D. Schmitt, J.B. Higgins, J.L. Schlenkert, J. Am. Chem. Soc. **114** (1992) 10834-10843.
- [11] V. Meynen, P. Cool, E.F. Vansant, Micropor. Mesopor. Mater. **125** (2009) 170-223.
- [12] M.S.B. Fontes, D.M.A. Melo, J.M.F. Barros, R.M. Braga, M.A.F. Melo, V.A. Fontes, J. Therm. Anal. Calorim. **119** (2015) 197-204.
- [13] C.C. Costa, D.M.A. Melo, M.A.F. Melo, M.E. Mendoza, J.C. Nascimento, J.M. Andrade, J.M.F. Barros, J. Porous Mater. **21** (2014) 1069-1077.
- [14] M.L.P. Silva, "Síntese e caracterização de peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 e AlMCM-41 a partir de fontes alternativas de sílica e de alumínio", Tese Dr., UFRN, Natal, RN (2009).
- [15] R.M. Braga, N.M. Teodoro, D.M.D.A. Melo, F.M. Aquino, J.M.F. Barros, J.C.O. Freitas, Holos **5** (2013) 40-49.
- [16] D.L. Montenegro, "Reforma a seco de metano com catalisadores Ni/Mcm-41 sintetizados a partir de fontes alternativas de sílica", Diss. Mestrado, UFRN, Natal, RN (2013).
- [17] S.T.F. Grecco, M.C. Rangel, E.A. Urquieta-González, Quím. Nova **36** (2013) 131-142.
- [18] O.S.L. Júnior, R.M. Cavalcanti, T.M. Matos, J.B. Venâncio, I.B. Barros, V.F.V. Júnior, I.C.L. Barros, Quím. Nova **36** (2013) 1348-1353.
- [19] M. Adjdir, T. Ali-Dahmane, F. Friedrich, T. Scherer, P.G. Weidler, Appl. Clay Sci. **46** (2009) 185-189.
- [20] J.A.B.L.R. Alves, E.R.S. Dantas, S.B.C. Pergher, D.M.A. Melo, M.A.F. Melo, Mater. Res. **17** (2014) 213-218.
- [21] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. **60** (1938) 309-315.
- [22] A.J. Schwanke, D.M.A. Melo, A.O. Silva, S.B.C. Pergher, Cerâmica **59** (2013) 181-185.
- [23] J.A.B.L.R. Alves, "Síntese e caracterização da peneira molecular MCM-41 contendo terras raras para dessulfurização do tiofeno", Diss. Mestrado, UFRN, Natal, RN (2010).
- [24] D.F. Shriver, P. Atkins, *Química Inorgânica*, 4ª Ed., Bookman, Porto Alegre (2008).
- (Rec. 11/08/2015, Rev. 27/10/2015, Ac. 13/11/2015)