



## **USO DO MCM-41 COMO SUPORTE MESOPOROSO E ENTRAVES PARA AMPLIAÇÃO DE ESCALA**

**Wallas Douglas de Macêdo Souza<sup>1</sup>,**

<sup>1</sup>Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, Brasil (wallassouzaeq@gmail.com)

**Resumo:** Devido às suas propriedades físico-químicas e estruturais, o MCM-41 tem sido amplamente investigado em processos catalíticos, de remediação e no transporte de fármacos. Nesse trabalho, investigou-se as oportunidades para a efetivação do seu uso comercial. Com isso, realizou-se um levantamento bibliográfico e discutiu-se aspectos como síntese, operação, custos e produtos gerados em paralelo. Finalmente, constatou-se que são necessários mais estudos piloto para consolidação dessa maximização.

*Palavras-chave:* Suporte mesoporoso; entraves; maximização da produção

## INTRODUÇÃO

O termo peneira molecular é utilizado para descrever materiais que tem sorção seletiva por determinadas moléculas. Dentre elas, estão as zeólicas, que foram descobertas em 1726, aplicadas no ano de 1926 e, apesar de tratar-se de um material atraente e com importância científica, possui limitações que estão intrinsecamente ligadas ao tamanho de seus poros, por serem materiais microporosos (COSTA et al., 2020). Face ao interesse crescente no desenvolvimento sintético de zeólicas com tamanho de poro ajustável para aplicações com fins industriais, de separação, adsorção e catálise, uma família de peneiras moleculares mesoporosas ordenadas (M41S) foi descoberta pelos pesquisadores da Mobil Corporation em 1992. Um dos membros dessa família que viria a se destacar é o MCM-41 (Mobile Composition of Matter) (LU et al., 2020; AHMED, RAMLI; YUSUP, 2017; BECK et al., 1992), por se tratar de um material constituído por sílica mesoporosa que possui elevada área superficial, elevado volume de poros, estreita distribuição de abertura de poros, boa estabilidade térmica e estrutura hexagonal 2D com sistema de poros unidimensionais (LIU et al., 2020; LU et al., 2020; SONG et al., 2019; CAMPOS; FERREIRA; CARDOSO, 2016; BECK et al., 1992).

Amplamente estudado na literatura, o processo de obtenção do MCM-41, normalmente, tem como base uma fonte de sílica (ex.: TEOS - tetraetilortosilicato), um reagente mineralizante (ex.: NaOH) e um surfactante (catiônico, aniónico ou neutro, ex.: CTMABr - brometo de cetiltrimetilamônio), sendo esses misturados em solução aquosa sob condições controladas. Durante a síntese, pode-se controlar o tamanho e a morfologia através das seguintes condições: a taxa de hidrólise; o nível de interação entre o template e a fonte de sílica; a condensação da fonte de sílica; a concentração do agente

mineralizante; o pH; o tipo de template utilizado e também o agente mineralizante (co-solvente) (DIAGBOYA; DIKIO, 2018; MEHMOOD et al., 2017; WAN; ZHAO, 2007; HUO, MARGOLESE; STUCKY, 1996). Na Figura 01, consta um diagrama representativo do processo de formação desse material.

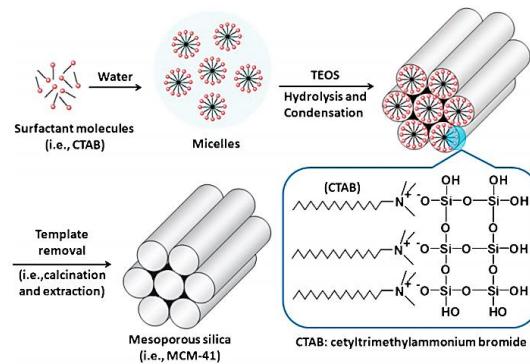


Figura 1. Representação do mecanismo de formação do MCM-41.

De modo geral, insere-se o surfactante em solução aquosa sob agitação até que ocorra a formação do sistema micelar. Logo em seguida, adiciona-se a fonte de sílica, que passa por reação de hidrólise e condensação até a formação da estrutura hexagonal e, por fim, calcina-se o material formado para remoção do direcionador orgânico (COSTA et al., 2020; SAMUDRALA; KANDASAMY; BHATTACHARYA, 2020; DIAGBOYA; DIKIO, 2018; CORMA et al., 1997). Na Tabela 01, pode-se observar algumas características desse material.



Tabela 1. Propriedades texturais do MCM-41.

Técnica	Parâmetro	Valor
Adsorção/dessorção de N <sub>2</sub>	Área superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	848
	Volume de poros (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0,84
DRX	Diâmetro de poros (nm)	3,2
	d <sub>100</sub> (nm)	4,39
MET	Distância entre poros (a <sub>0</sub> , nm)	5,07
	Espessura da parede (nm)	1,66
	Diâmetro de poros (nm)	2,28

Os espectros do MCM-41 são revelados pela técnica de Difração de Raios-X (DRX) realizada a baixo ângulo (20), fornecendo picos característicos apresentados nos planos (210), (200), (110) e (100), sendo esse último o pico de maior intensidade. A intensidade dos picos é, ligeiramente, deslocada e pode reduzir conforme alguns materiais são suportados sobre o MCM-41, visualizados com maior destaque para os picos de menor intensidade. De forma análoga, a área superficial e volume de poros desse material, investigadas pela técnica de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, possuem tendência de redução após sua aplicação como suporte. Tais fatos, têm sido atribuídos e justificados pelo bloqueio e preenchimento dos poros e da superfície do MCM-41, respectivamente, com as grandes moléculas do material suportado. Já as análises de MET (Microscopia eletrônica de transmissão) nos ajudam a identificar a formação e, consequentemente, organização da estrutura hexagonal do material formado. Cabe ressaltar que, com relação ao diâmetro de poros, a técnica de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> possui maior precisão que a análise de MET, o que pode culminar em desvios de valores obtidos na caracterização (ABBAS; ADAM; MUNIANDY, 2020; COSTA et al., 2020; GAMALLO; MACHADO JUNIOR; SALDANHA, 2019). Além disso, discretas alterações nos parâmetros do material podem ocorrer conforme a metodologia e reagentes utilizados na síntese.

Frente às suas características estruturais e texturais notáveis, o MCM-41 facilita que a reação ocorra na superfície (LIU et al, 2020; SONG et al., 2019; BECK et al., 1992), permitindo o desenvolvimento de uma gama de estudos que conduziram a aplicações em processos que envolvem catálise, separação, adsorção, microeletrônica, armazenado/liberação de drogas, entre outros (EDIATI et al., 2020; LU et al., 2020; MEHMOOD et al., 2017).

Diante do exposto, nesse trabalho realizou-se um levantamento das investigações desenvolvidas com o MCM-41, ponderando-se questões que ainda carecem de aprofundamento na busca pela

maximização da escala de produção do respectivo material.

## MATERIAL E MÉTODOS

Realizou-se um levantamento bibliográfico dos últimos 30 anos, com enfoque na base de dados *Science Direct*, buscando pela palavra MCM-41, *applications, macro scale*, bem como, uma combinação entre esses termos. Dos resultados obtidos foram selecionados 100 artigos e filtrados 25 deles para a elaboração desse trabalho.

## VANTAGENS DO MCM-41 E MÉTODOS PARA INSERÇÃO DO SUPORTE

Apesar de possuir elevada área superficial e um tamanho de mesoporo propício a interação com grandes moléculas, o MCM-41 possui baixa acidez devido à sua superfície conter sítios inertes, como silanol ≡Si-OH e grupos Si-O-Si, o que resulta em uma baixa atividade e, consequentemente, menor eficiência de aplicação. Nesse contexto, processos de impregnação de metais em sua estrutura, ou ainda, de utilização desse material como suporte, pode alterar as propriedades do material final obtido e torná-lo vantajoso (CHERIFI et al., 2020; EDIATI et al., 2020).

A imobilização de um ácido de Lewis, por exemplo, como o FeCl<sub>3</sub> (cloreto férrico) no MCM-41 fornece um catalisador alternativo com propriedades ácidas, reutilizável, estável, com potencial para superar as desvantagens de recuperação do catalisador ao final do processo, bem como, inibir problemas de corrosão e ambientais que, geralmente, estão associados aos catalisadores ácidos de Lewis convencionais (SAMUDRALA; KANDASAMY; BHATTACHARYA, 2020). Vários têm sido os trabalhos desenvolvidos dentro dessa perspectiva.

Propriedades como hidrofilicidade, hidrofobicidade, acidez, basicidade, alteração do volume, dentre outras, a fim de tornar o material mais estável e aumentar sua gama de aplicações, podem ser alcançadas com as modificações e inserção de materiais sobre a estrutura do MCM-41 (COSTA et al., 2020).

No que diz respeito à metodologia para sua aplicação como suporte, existem duas estratégias para inserção de materiais nessa matriz mesopora: pós-síntese e co-condensação, sendo este último, mais aplicado em casos de funcionalização da estrutura do material com metais (que pode ser uma das etapas de transformação do MCM-41 em um suporte). No processo de co-condensação, o material é funcionalizado simultaneamente ao processo de síntese, onde a fonte de sílica e o agente funcionalizante de interesse são adicionados lentamente ao meio de reação, passando por reação de hidrólise e condensando em torno da estrutura interna e externa do material (COSTA et al., 2020).



Algumas técnicas pós-síntese utilizadas são: sol-gel (LIU et al., 2020; ZANONI et al., 2019), impregnação úmida (umidade incipiente) (GLOTOV et al., 2020), dopagem hidrotérmica *in situ* (YANG et al., 2020), polimerização *in situ* (CHERIFI et al. (2020), dentre outras. O método de imobilização é comumente empregado devido a sua simplicidade e flexibilidade (COSTA et al., 2020).

### PROCESSOS CATALÍTICOS

Como uma peneira molecular, os principais processos aplicados para o MCM-41 são na área da catalise, onde há uma grande demanda por tecnologias que possam contribuir e inovar, considerando aquilo que já vem sendo abordado na literatura. De acordo com os resultados obtidos na base de dados Science Direct de 1997 a 2021 (Figura 3), o MCM-41 tem sido o material mesoporoso mais investigado da família M41S, uma vez que os demais membros possuem instabilidade térmica ou são de difícil obtenção.

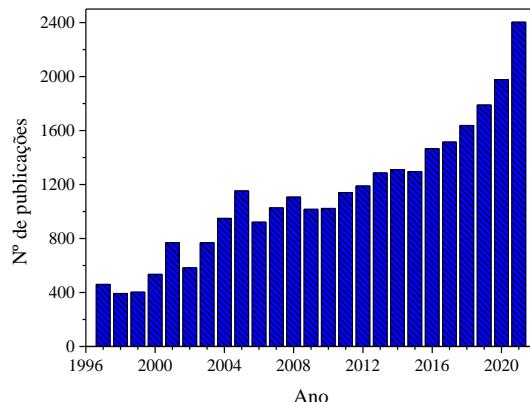


Figura 3. Evolução do número de publicações com o termo MCM-41 disponíveis no Science Direct

Dentre as aplicações da área, Liu et al. (2020) estudaram a produção de gás de síntese rico em H<sub>2</sub> na reforma a vapor de alcatrão de biomassa (pirólise da casca de arroz a 450°C) usando alcatrão de biomassa *in situ* em sistema de leito fixo com dupla camada. Para isso, o LaNiO<sub>3</sub>/MCM-41 foi aplicado sob diferentes proporções de LaNiO<sub>3</sub>. Nesse estudo, observaram um decréscimo da área superficial e volume de poros diretamente proporcional ao aumento na proporção de LaNiO<sub>3</sub> (perovskita), uma vez que a respectiva molécula ocupou parte dos mesoporos do MCM-41. De forma geral, observou-se que a perovskita é um material interessante para a referida aplicação, porém, quando suportada em MCM-41 promoveu um aumento de rendimento na síntese de H<sub>2</sub> (61,9 Nm<sup>3</sup>/kg a 800 °C e S/C (0,8). Nas condições avaliadas, o LaNiO<sub>3</sub>/MCM-41 apresentou boa estabilidade em cinco ciclos de aplicação, uma vez que mesmo frente a deposição de carbono amorfó no processo, acredita-se que oxigênio liberado da rede tenha agido na desobstrução do material.

Glotov et al. (2020) avaliaram o desempenho de um compósito formado por MCM-41/ZSM-5 suportado por Pt e Pd com carga de metal de, aproximadamente, 0,5% em peso (cada), a fim de aplicá-lo no processo de hidroisomerização da fração aromática C<sub>8</sub> em um reator de leito fixo com fluxo de H<sub>2</sub> na faixa de 280-420 °C. Os resultados foram comparados com o desempenho de um catalisador industrial e expressos como LHSV (taxa de fluxo de gás ou líquido (ml/h) / volume de catalisador (ml)), indicando que de 1-6 h<sup>-1</sup> com razão de alimentação de H<sub>2</sub> entre 1200-3600, o catalisador Pt é mais ativo que o catalisador industrial e fornece altas conversões de m-xileno e, predominantemente, etilbenzeno, como também, formação de p-xileno a 340 °C com LHSV de 1,0 h<sup>-1</sup> (H<sub>2</sub>/alimentação = 2400), bem como, para LHSV de 3,5 h<sup>-1</sup> (H<sub>2</sub>/alimentação = 1200). Além de também fornecer maior rendimento que o catalisador industrial comparado, notou-se que devido a maior acidez e razão de sítios fortes/fracos proveniente do catalisador à base de Pd, esse favorece a desalquilação de m-xileno para tolueno ou benzeno (confirmada pelo conteúdo de C<sub>1</sub> e C<sub>2</sub> nos produtos gasosos).

Yang et al. (2020) estudaram a metanação de CO<sub>2</sub> com H<sub>2</sub> sobre catalisadores à base de níquel suportados em MCM-41 com dopagem hidrotérmica *in situ* de zircônio e posterior inserção de Ni através da técnica de impregnação via ácido nítrico assistida. Perceberam que a adição de Zr promove uma redução da quantidade de sítios básicos fortes e um aumento na quantidade de espécies de oxigênio na superfície, levando a uma inibição da deposição de carbono, como também, permitiu que o carbono depositado fosse reoxidado e participasse da reação, conduzindo a uma ligeira melhoria na seletividade de CH<sub>4</sub>. Entretanto, há limites para adição de Zr, uma vez que em excesso, esse metal reduz a reatividade dos catalisadores, já que provoca certa desorganização na estrutura dos poros e geração de poros irregulares. O catalisador Ni@Zr (0,01)@MCM-41 apresentou uma alta conversão de CO<sub>2</sub> (88,6%) e uma seletividade para o CH<sub>4</sub> (96,5%, a 280 °C e 1 MPa). Resultados semelhantes foram obtidos por Wang et al. (2020), ao aplicar Ni/0,05Mg@MCM-41 a 320°C, com a mesma finalidade descrita no estudo acima.

### PROCESSOS DE REMEDIAÇÃO

A poluição dos corpos hídricos por compostos orgânicos e inorgânicos é uma preocupação emergente. Diante disso, várias tecnologias têm sido estudadas como possibilidade de remoção parcial ou completa desses contaminantes. Algumas características técnico-econômicas e ambientais, como a versatilidade do material, custos do tratamento e geração de compostos/resíduos paralelos, inviabilizam certas rotas de remediação. Frente a combinação de duas ou mais técnicas para



alcance desse objetivo, materiais mesoporosos baseado em sílica tem despertado interesse por suas propriedades em processos adsorptivos (ABUKHADRA et al., 2020; SALEH; ZOUARI; AL-GHOUTI, 2020; DIAGBOYA; DIKIO, 2018).

Para isso, Cherifi et al. (2020) avaliaram a aplicação de um novo nanocompósito baseado em Dimetacrilato de Glicerol reticulado (GDMA) suportado no MCM-41, buscando a remoção do corante azul de metileno (MB) em meio aquoso. Através das análises, identificou-se que o polímero foi imobilizado na superfície interna e externa do material. A eficiência para adsorção do corante MB aumentou com o aumento do teor de poli (GDMA), tendo sua quantidade máxima adsorvida de corante MB ( $111,11 \text{ mg g}^{-1}$ ) na mistura com 70% de polímero.

### PROCESSOS BIOLÓGICOS

Um dos maiores desafios no campo da medicina é a entrega eficaz e eficiente de medicamentos às células, de modo a causar nenhum ou o menor efeito colateral tóxico, tendo em vista a grande quantidade de medicamento necessária para atingir o efeito terapêutico desejado, uma vez que as moléculas da droga possuem alta solubilidade. Buscando a superação dessa barreira, o uso de nanopartículas de sílica mesoporosa (MSNs), como o MCM-41, têm sido sugeridas, por serem consideradas biocompatíveis, além de, quimicamente e termicamente estáveis. Os primeiros estudos que propuseram a aplicação o MCM-41 com essa finalidade foram lançados em 2001. Desde então, esse material tem sido funcionalizado por grupos orgânicos e inorgânicos e, assim, utilizado como suporte para entrega do medicamento (MEHMOOD et al., 2017).

Nesse contexto, Zanoni et al. (2019) avaliaram o armazenamento e a liberação controlada dos feromônios acetato de octila ( $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ ) e 2-heptanona ( $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ ) suportado sob o MCM-41, a fim de se manter o controle no ataque de abelhas ao cultivo. Os feromônios foram inseridos após a síntese do material, mantendo a mistura sob agitação magnética a  $60^\circ\text{C}$  por 24 h até a completa adsorção. No estudo, os melhores resultados foram obtidos para o acetato de octila, que por ser uma molécula mais polar que a 2-heptanona, adsorveu melhor, justificada pela interação com os grupos silanois presentes na estrutura do material mesoporoso. Ao avaliar a cinética do processo, confirmou-se um retardamento significante na liberação do feromônio, permitindo uma liberação gradual que poderia chegar à escala de dias, a depender da carga aplicada no material.

Diversos estudos têm demonstrado o potencial de adsorção do MCM-41, atuando sob diferentes mecanismos de captura, quando se refere ao armazenamento de medicamentos, principalmente,

anticarcinogênicas (paclitaxel), antibióticos (vancomicina), antipsoriático (alendronato de sódio), uso de vitaminas, dentre outras (YANG; GAI; LIN, 2012).

### INVESTIGAÇÕES ATUAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

Considerações e sugestões baseadas nas oportunidades de investigações que vêm sendo desenvolvidas na área, sob uma visão direcionada à ampliação da escala, são elencadas abaixo com vistas a proposição de soluções. No que se refere à:

I) Síntese: As fontes de sílica comerciais possuem alto custo e pode tornar o custo do processo inviável, uma vez que há baixos rendimentos das peneiras moleculares. Todavia, estudos recentes têm mostrado que alguns resíduos de materiais, como cinzas volantes e casca de arroz, podem ser usadas como fontes alternativas de sílica (DIAGBOYA; DIKIO, 2018), o que reduziria drasticamente o custo da síntese. A descoberta de outros materiais que possam ser introduzidos com esse propósito e que sejam ambientalmente amigáveis, como por exemplo, que não necessitem passar por condições extremas de preparação (pH extremo, altas temperaturas) pode alavancar o interesse nessa maximização de produção e aplicação;

II) Resíduos gerados durante a síntese: Apesar de parecer inevitável, o processo de obtenção ainda produz um resíduo que não pode ser descartado no meio ambiente, uma vez que as sílicas possuem efeitos tóxicos, a depender do tipo e grau de exposição;

III) Compostos indesejados gerados na conversão/tratamento: Nos processos de conversão, seja em reações gasosas ou mesmo em fase líquida, há compostos e moléculas que são formados secundariamente e, alguns desses, por vezes, são indesejáveis. É necessário buscar formas de armazenamento, tratamento, reciclagem ou comercialização desses compostos paralelos. De tal forma, em um processo de síntese a nível industrial, deve-se considerar também nas possibilidades de aplicabilidade ou formas de lidar com eles. De modo análogo, quando as peneiras mesoporosas são utilizadas para fins de tratamento de efluentes também são gerados compostos indesejáveis;

IV) Custo: No cenário em que a maioria dos trabalhos são projetados em escala laboratorial, não tem sido abordadas estimativas dos custos do processo. Mesmo que, em alguns casos, sejam apresentados parâmetros correlacionados a rendimento da síntese (o que também não tem sido frequente), essa questão não tem sido mensurada. Ressalta-se que Arica, Ayas e Arica (2017) fez uma correlação comparando um material produzido com o MCM-41 versus o valor do adsorvente comercial;



Ainda nesse aspecto, tem-se aliado a técnica de calcinação para reduzir o tempo de remoção do *template*. Todavia, esse processo pode danificar a organização da estrutura do material. Por outro lado, há métodos alternativos de obtenção utilizando temperaturas mais amenas ou extração com solvente. Entretanto, esse procedimento exige uma etapa adicional de secagem para a remoção total dos solventes (COSTA et al., 2020).

V) Separação: Alguns processos de separação, na remoção de metais pesados, por exemplo, utilizam substâncias eluentes (ácidos ou bases fortes) para separação dos metais capturados do adsorvente. Por serem ácidos ou bases em concentrações mais elevadas, isso pode encarecer o processo, bem como, degradar a matriz adsorvente e/ou o material suportado. Sendo assim, necessita-se do desenvolvimento de estudos nessa perspectiva;

VI) Regeneração: Apesar de haver investigações que abordam essa questão, grande parte dos trabalhos publicados na literatura não realizam testes da estabilidade mecânica do material. Com o conhecimento de fator, é possível seguir na busca do dimensionamento de custo do processo;

VII) Operação: Muitos investigadores têm focado nas aplicações em lotes. Todavia, em processos industriais, preferencialmente, são empregados reatores/columnas em leito fixo, o que pode incidir em resultados distintos e desempenho inferior. Sendo assim, a execução de estudos pilotos poderiam fornecer informações essenciais acerca do melhor modo de operação para esse tipo de expansão;

VIII) Produção e aplicação em escala industrial: Apesar do potencial promissor da aplicação de suportes no MCM-41, a maximização da produção e aplicação ainda é um entrave para essa transgressão, uma vez que alguns métodos de depósito dos suportes são difíceis de controlar, não são ecologicamente corretos e resultam em baixos rendimentos. Além disso, as matrizes sintéticas de efluentes, por exemplo, não simulam a gama de componentes presentes em um efluente industrial, o que pode comprometer ou inviabilizar a aplicação de alguns materiais suportados.

## CONCLUSÃO

Diante dos apontamentos levantados, acredita-se que o desenvolvimento de processos mais versáteis para aplicação do MCM-41, baseados em tais concepções, ainda possam gerar novos desafios a pesquisadores, bem como, culminar na ampliação de escala e, finalmente, direcionar ao uso efetivo desse material promissor.

## REFERÊNCIAS

ABBAS, S. H.; ADAM, F.; MUNIANDY, L. Green synthesis of MCM-41 from rice husk and its

functionalization with nickel(II) salen complex for the rapid catalytic oxidation of benzyl alcohol. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 305, p. 110192, 2020.

ABUKHADRA, M. R. et al. Enhanced photocatalytic degradation of acephate pesticide over MCM-41/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite synthesized from rice husk silica gel and Peach leaves. *Journal of Hazardous Materials*, v. 389, p. 122129, 2020.

AHMED, S.; RAMLI, A.; YUSUP, S. Development of polyethylenimine-functionalized mesoporous Si-MCM-41 for CO<sub>2</sub> adsorption. *Fuel Processing Technology*, 167 p. 622-630, 2017.

ARICA, T. A.; AYAS, E.; ARICA, M. Y. Magnetic MCM-41 silica particles grafted with poly(glycidylmethacrylate) brush: Modification and application for removal of direct dyes. *Microporous Mesoporous Materials*, v. 243, p. 164-175, 2017.

BECK, J. S. et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society*, v. 114, n. 27, p. 10834-10843, 1992.

CAMPOS, A. F. P.; FERREIRA, A. R. O.; CARDOSO, D. Síntese e propriedades de sílicas híbridas contendo surfactantes cetiltrialquilâmônio. *Química Nova*, v. 39, n. 3, p. 279-285, 2016.

CHERIFI, Z. et al. Preparation of new nanocomposite poly(GDMA)/mesoporous silica and its adsorption behavior towards cationic dye. *Reactive and Functional Polymers*, v. 153, p. 104611, 2020.

CORMA, A. et al. Synthesis of MCM-41 with different pore diameters without addition of auxiliary organics. *Chemistry of Materials*, v. 9, p. 2123-2126, 1997.

COSTA, J. A. S. et al. Recent progresses in the adsorption of organic, inorganic, and gas compounds by MCM-41-based mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 291, p. 109698, 2020.

DIAGBOYA, P. N. E.; DIKIO, E. D. Silica-based mesoporous materials; emerging designer adsorbents for aqueous pollutants removal and water treatment. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 266 (2018) 252–267, 2018.

EDIATI, R. et. al. Synthesis of HKUST-1 with addition of Al-MCM-41 as adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solution. *Materials Today*, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.06.361>

GAMALLO, O. D.; MACHADO JUNIOR, H. F.; SALDANHA, T. Synthesis, characterization and



- evaluation of the heterogeneous basic catalyst daps-MCM-41 in the interesterification reaction of palm oil and palm kernel oil blends. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 36, n. 03, p. 1185-1194, 2019.
- GLOTOV, A. et al. Micro-mesoporous MCM-41/ZSM-5 supported Pt and Pd catalysts for hydroisomerization of C-8 aromatic fraction. *Applied Catalysis A, General*, v. 603, p. 117764, 2020.
- HUO, Q.; MARGOLESE, D. I.; STUCKY, G. D. Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials. *Chemistry of Materials*, v. 8, p. 1147-1160, 1996.
- LIU, C. et al. Catalytic steam reforming of in-situ tar from rice husk over MCM-41 supported LaNiO<sub>3</sub> to produce hydrogen rich syngas. *Renewable Energy*, v. 161, p. 408-418, 2020.
- LU, D. et al. Adsorption and desorption behaviors of antibiotic ciprofloxacin on functionalized spherical MCM-41 for water treatment. *Journal of Cleaner Production*, v. 264, p. 121644, 2020.
- MEHMOOD, A. et al. Mesoporous Silica Nanoparticles: A Review. *Journal of Developing Drugs*, v. 6, n. 2, p. 1000174, 2017.
- ROTH, W. J. VARTULI, J. C. Synthesis of mesoporous molecular sieves. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 157, p. 91-110, 2005.
- SALEH, I. A.; ZOUARI, N.; AL-GHOUTI, M. A. Removal of pesticides from water and wastewater: Chemical, physical and biological treatment approaches. *Environmental Technology & Innovation*, v. 19, p. 101026, 2020.
- SAMUDRALA, P. S.; KANDASAMY, S.; BHATTACHARYA, S. One-pot synthesis of bio-fuel additives from glycerol and benzyl alcohol: Mesoporous MCM-41 supported iron (III) chloride as a highly efficient tandem catalyst. *Renewable Energy*, v. 156, p. 883-892, 2020.
- SONG, X. et al. Facile in situ Encapsulation of Highly Dispersed Ni@MC-M-41 for the Trans-Decalin Production from Hydrogenation of Naphthalene at Low Temperature. *ChemCatChem*, v. 11, p. 1286-1294, 2019.
- WANG, X. L. CO<sub>2</sub> methanation over Ni/Mg@MCM-41 prepared by in-situ synthesis method. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, v. 48, n. 4, p. 456-465, 2020.
- WAN, Y.; ZHAO, D. On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates. *Chemical reviews*, v. 107, p. 2821-2860, 2007.
- YANG, M. et al. CO<sub>2</sub> methanation over nickel-based catalysts supported on MCM-41 with in situ doping of zirconium. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, v. 42, p. 101304, 2020.
- YANG, P.; GAI, S.; LIN, J. Functionalized mesoporous silica materials for controlled drug delivery. *Chemical Society Reviews*, v. 41, p. 3679-3698, 2012.
- ZANONI, E. T. et al. Síntese e avaliação de nanopartículas de sílica mesoporosas na liberação controlada de feromônios repelentes de abelha. *Cerâmica*, v. 65, n. 374, p. 200-206, 2019.