

Catalisadores de MoO₃ suportados em Alfa-Alumina

Alpha-Alumina supported MoO₃ catalysts

DOI:10.34117/bjdv7n7-399

Recebimento dos originais: 16/06/2021

Aceitação para publicação: 16/07/2021

Rondinele Nunes de Araujo

Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEMat/UFCG)

Instituição: Laboratório de Tecnologia dos Materiais

Endereço: R. Aprígio Veloso, 882 - Universitário, Campina Grande - PB, 58428-830.

E-mail: rondinele_nunes@hotmail.com

Fabiana Medeiros do Nascimento Silva

Doutora em Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande (UFCG)

Instituição: LABNOV - UFCG

Endereço: R. Aprígio Veloso, 882 - Universitário, Campina Grande - PB, 58428-830.

E-mail: fabymedeirosquimica@hotmail.com

Erivaldo Genuino Lima

DOUTOR em Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande
(UFCG)

Instituição: INSA

Endereço: Sitio Gravatá, 58475-000, Queimadas, Pb.

E-mail: dr.erivaldo.genuino@gmail.com

Tellys Lins Almeida Barbosa

DOUTOR em Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande
(UFCG)

Instituição: LABNOV – UFCG/INSA

Endereço: R. Aprígio Veloso, 882 - Universitário, Campina Grande - PB, 58428-830.

E-mail: tellyslins@hotmail.com

Joseane Damasceno Mota

Doutora em Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande (UFCG),

Endereço: Docente da Faculdade Irecê (FAI), Rua Rio Iguaçu, 397, cep: 44900-000,

Bairro Recanto das Árvores, Irecê/BA.

E-mail: joseanemota2006@hotmail.com

Rochelia Silva Souza Cunha

DOUTORA em Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande
(UFCG)

Instituição: LABNOV - UFCG

Endereço: Rua João Quirino 845 Ap 102 Catolé, Campina Grande -PB cep. 58410-370

E-mail: rocheliachel@hotmail.com

Wellington Siqueira Lima

Doutor em Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande (UFCG),

Instituição de atuação atual: UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
Endereço: Rua Francisco Alves Ramalho, 997, Bairro: Itararé, Jardim Botânico II, Cep:
58408308
E-mail: wsl_20@yahoo.com.br

Meiry Gláucia Freire Rodrigues

Doutora em Chimie Appliqué – Université de Poitiers – France.

Instituição: LABNOV - UFCG

Endereço: R. Aprígio Veloso, 882 - Universitário, Campina Grande - PB, 58428-830.

E-mail: meirygfr@hotmail.com

RESUMO

Os catalisadores de MoO₃ foram suportados em alfa-alumina, com dois teores do óxido metálico. A deposição do MoO₃ sobre o suporte alfa-alumina foi realizada por impregnação via úmida a partir de uma solução aquosa do sal heptamolibdato de amônio, com teores de 10 % e 15 % para o óxido de molibdênio com posterior calcinação a 550 °C por 4 horas. As propriedades estruturais do suporte e catalisadores foram examinadas por Difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do Infravermelho (IV) e adsorção física de N₂. A calcinação realizada a temperatura de 550 °C ocasionou um aumento no tamanho dos cristais do suporte alfa-alumina. Para as amostras com 10 e 15 % do óxido de molibdênio verificou-se a presença da fase do MoO₃, sem indícios de deslocamentos nos picos característicos da alfa-alumina.

Palavras-Chave: Alfa-Alumina, MoO₃, Impregnação Via Úmida.

ABSTRACT

MoO₃ catalysts were supported on alpha-alumina, with two levels of the metal oxide. The deposition of MoO₃ on alpha-alumina support was performed by wet impregnation from an aqueous solution of ammonium heptamolybdate salt, with contents of 10 % and 15 % for molybdenum oxide with subsequent calcination at 550 °C for 4 hours. The structural properties of the support and catalysts were examined by X-ray diffraction (XRD), IR spectroscopy and physical N₂ adsorption. The calcination performed at 550 °C caused an increase in the crystal size of the alpha-alumina support. For the samples with 10 and 15 % of molybdenum oxide the presence of MoO₃ phase was verified, without evidence of displacements in the characteristic peaks of alpha-alumina.

Keywords: Alpha-Alumina, MoO₃, Wet Impregnation.

1 INTRODUÇÃO

A catálise heterogênea é amplamente aplicada na indústria devido às importantes vantagens que ela oferece aos processos químicos, tais como a melhoria da seletividade e da fácil separação do catalisador a partir da mistura reacional, reduzindo etapas e resíduos do processo [1]. Catalisadores heterogêneos são desenvolvidos para a aplicação nas mais diferentes reações catalíticas, uma destas aplicações é na reação de transesterificação do óleo de soja, para produção do biodiesel. A presença do catalisador

é necessária para aumentar a velocidade da reação e o rendimento da reação de transesterificação.

Um dos materiais cerâmicos que mais se destacam industrialmente, diz respeito à alumina, por apresentar características como alta resistência elétrica e estabilidade térmica. Essas características proporcionam às aluminas aplicações em áreas diversificadas, as quais são utilizadas como coberturas protetoras antioxidativas, membranas, catalisadores ou suportes catalíticos [2]. A alumina pode ser obtida a partir da desidratação de determinados hidróxidos, que quando convertida termicamente pode apresentar-se em aluminas de transição e em sua fase mais estável a alfa-alumina [3].

A alumina é utilizada na catálise como catalisadores ou suportes catalíticos [4], por possuir propriedades favoráveis para esta área, como exemplo, área específica entre 150 e 250 m².g⁻¹, diâmetro de poros de 7,5 a 25 nm, volume de poros de 0,5 a 1,0 cm³.g⁻¹, o que favorece a seletividade e a reatividade em reações heterogêneas, sua acidez é considerada fraca e moderada e possui alta estabilidade térmica, em função destas propriedades a alumina é bastante explorada como catalisadores heterogêneos na reação de transesterificação na obtenção de biodiesel [5].

A alfa-alumina possui excelentes características quando utilizadas como catalisadores, no entanto, em função de sua fraca acidez [6], a alfa-alumina geralmente é impregnada com um determinado metal reativo para a reação desejada na catálise, como exemplo a deposição do MoO₃, aumentando seu potencial catalítico em função de sua versatilidade e suas propriedades redox. Os compostos de molibdênio são catalisadores ativos e seletivos em diversas reações envolvendo participação de hidrogênio e oxigênio. Os catalisadores de MoO₃ possuem um elevado potencial catalítico devido principalmente aos seus diversos estados de oxidação do Mo. Normalmente os catalisadores de molibdênio suportados por alfa-alumina são preparados via impregnação úmida de soluções de heptamolibdato de amônio [7].

Catalisadores de alumina impregnados com heptamolibdato de amônio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄), por umidade incipiente em longos tempos de contato óxido/água (envelhecimento) favorecem a dissolução na alumina e, conseqüentemente, aumentam a formação e cristalização o composto resultante, (NH₄)₃[Al(OH)₆Mo₆O₁₈] em Al₂O₃. A precipitação deste composto conduz à formação de MoO₃ após a calcinação [8].

Catalisadores de MoO₃/gama-alumina foram preparados [9] com diferentes teores de MoO₃ (8, 12 e 16 % em peso) calcinadas a diferentes temperaturas (527, 677 e 827 °C), estes catalisadores foram utilizados na transesterificação de óleo de girassol com

metanol. A atividade reacional foi maior quando as amostras foram calcinadas a 827 °C, sendo o catalisador mais ativo 16% MoO₃/gama-alumina, evidenciando que os catalisadores de MoO₃ suportados em alumina são propícios a aplicação na reação de transesterificação para produção de biodiesel.

Catalisadores de Mo suportados em gama-alumina e alfa-alumina para síntese de Fischer Tropsch [10], foram preparados observando-se maiores conversões em metano e produtos C₅⁺ para os catalisadores suportados em alfa-alumina, quando comparados com o suporte gama-alumina para os mesmos teores e tamanhos de cristalitos do metal, comprovando a eficácia do suporte alfa-alumina, como também, o interesse no desenvolvimento e pesquisa de catalisadores suportados sobre alfa-alumina.

Nosso grupo de pesquisa (LABNOV - Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, UFCG, Brasil) tem trabalhos desenvolvidos com sucesso no desenvolvimento e caracterização de catalisadores [11 - 35]. Portanto, o objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar os catalisadores suportados em alfa-alumina, utilizando o método de impregnação por via úmida com diferentes percentuais de MoO₃, a fim de avaliar as características estruturais, para futura aplicação em reações de transesterificação.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), localizado na Unidade Acadêmica de Engenharia Química, no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG).

Materiais

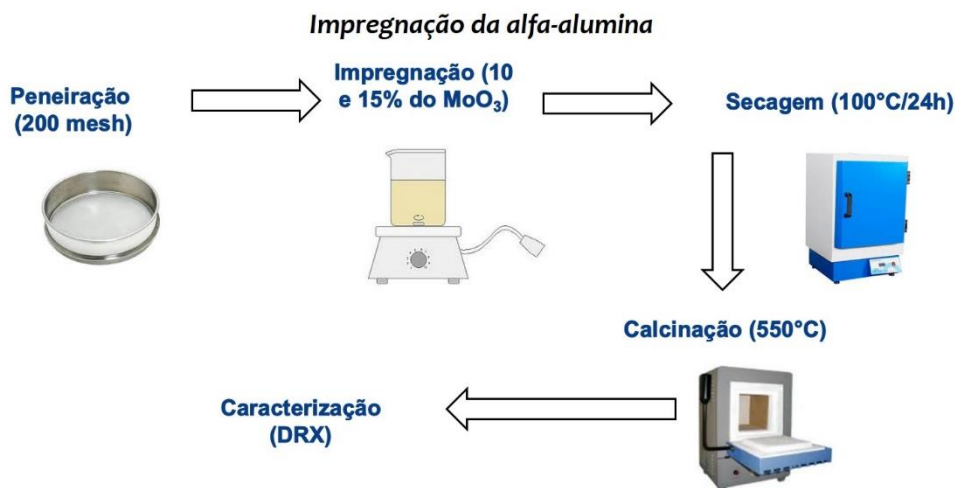
Alfa-alumina fornecida pela (ALMATIS), heptamolibdato de amônio (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4 H₂O (VETEC), água destilada.

Preparação dos catalisadores de MoO₃/alfa-alumina

Para o preparo dos catalisadores foi adotada a metodologia de impregnação úmida, utilizando uma solução 0,1 mol.L⁻¹ do sal heptamolibdato de amônio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) para garantir a presença de 8 % de óxido de Molibdênio no suporte [36, 37]. Para tal finalidade 10,0 g (alfa-alumina) foram colocados em contato com um volume necessário da solução do sal, utilizando temperatura de 100 °C, sob

agitação magnética contínua durante 4 horas, em seguida, o material obtido foi submetido à secagem em estufa com temperatura de 100 °C durante 24 horas. Após esse período o sólido foi submetido à calcinação em forno mufla, com uma rampa de aquecimento de 5 °C/min até atingir a temperatura de 550 °C permanecendo essa temperatura por 4 horas.

Figura 1. Esquema do sistema de preparação dos catalisadores.



Caracterização

Difração de raios X

A alfa-alumina comercial e os catalisadores (10%MoO₃/alfa-alumina e 15%MoO₃/alfa-alumina), foram caracterizados por difração de raios X, onde foi utilizado o método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação CuK α , tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 2 θ e tempo por passo de 1,000 s, com velocidade de varredura de 2° (2 θ)/min, com ângulo 2 θ percorrido de 5 a 80°. O tamanho de cristalito da fase alfa alumina foi determinado a partir da equação de Scherrer, utilizando quatro picos mais intensos localizados em aproximadamente 2 θ = 25,6°, 35,1°, 43,4° e 57,5°.

Espectroscopia na região do Infravermelho

A análise de IV foi realizada utilizando um espectrofotômetro Agilent Cary-660, na região compreendida entre 4000 e 400 cm⁻¹.

Análise química

Foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva EDX-720 Shimadzu.

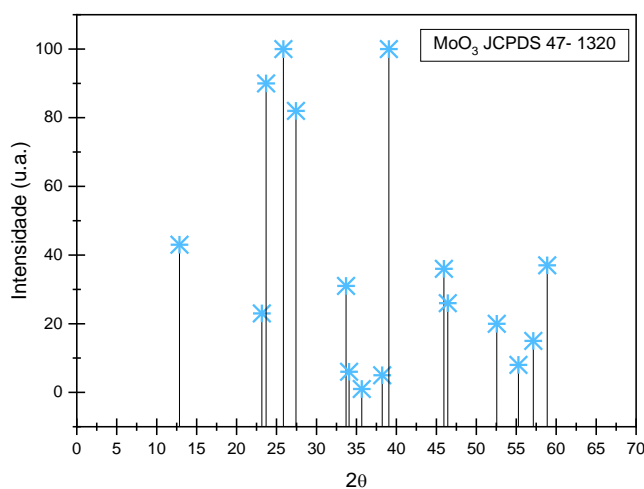
Adsorção Física de N₂

As análises de área específica foram realizadas no analisador de área específica por fisissorção de nitrogênio da marca Micromeritics modelo ASAP 2020 com uso de nitrogênio líquido em análises na temperatura de -196,15 °C. As amostras foram previamente tratadas sob vácuo a 300°C por uma noite antes da realização das análises.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As estruturas cristalinas da alfa-alumina comercial e catalisadores 10%MoO₃/alfa-alumina e 15%MoO₃/alfa-alumina foram identificadas a partir da análise por difratometria de raios X e apresentadas na Figura 3. A amostra de alfa-alumina comercial (Fig.3(a)) apresenta picos característicos do óxido de alumínio na região correspondente a $2\theta = 25 - 80^\circ$ de acordo com a ficha padrão JCPDS 46-1212. Para as amostras com teores de 10 e 15% de MoO₃ (Fig.3(b)(c)), induziu a formação da fase de MoO₃ com estrutura monoclinica em concordância com a ficha padrão JCPDS 47-1320, conforme verificado na Fig. 2.

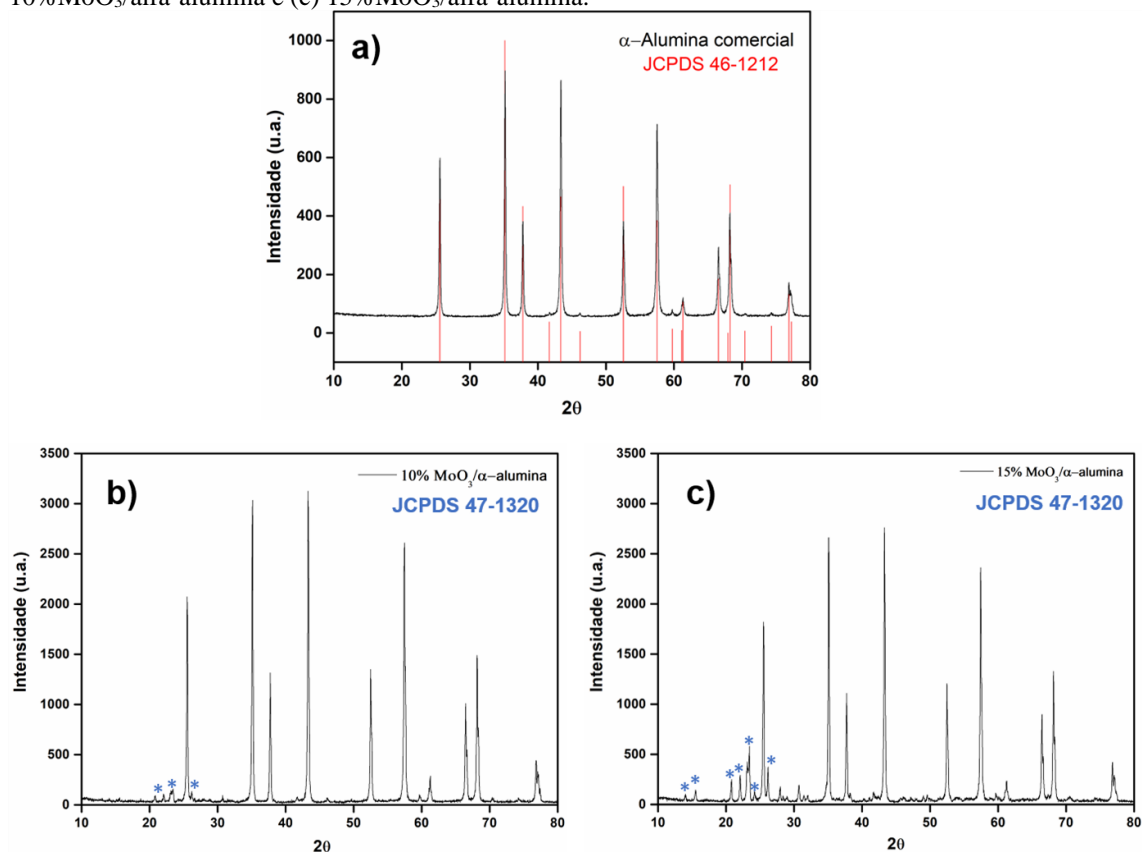
Figura 2. Picos característicos do MoO₃ conforme o Registro JCPDS: 47-1320.



A fase alfa alumina apresentou uma intensificação após o processo de calcinação devido ao aumento do grau de ordenação cristalina. O catalisador 15%MoO₃/alfa-alumina (Fig.3(c)) apresentou uma intensificação dos picos característicos da fase MoO₃ e uma discreta redução na intensidade dos picos característicos da alfa alumina em comparação ao catalisador 10%MoO₃/alfa-alumina (Fig.3(b)), indicando que a maior quantidade cristais formados da fase MoO₃ dificulta a cristalização da fase alfa alumina. O tamanho

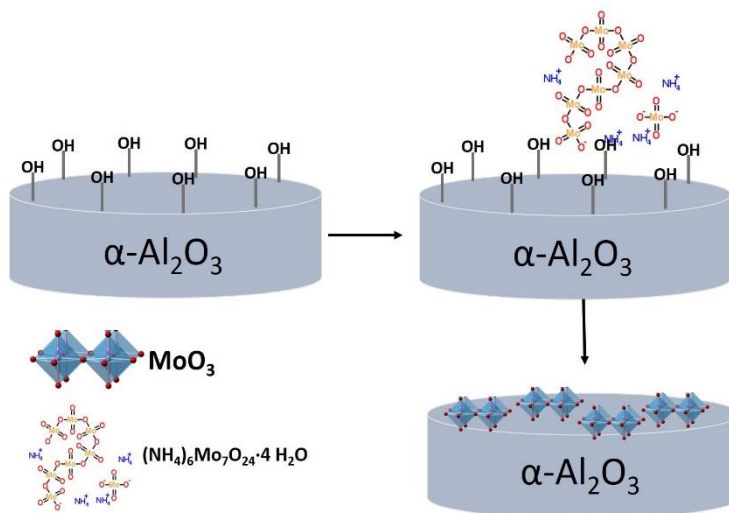
médio de cristalito da fase alfa-alumina foi estimado a partir da equação de Sherrer, apresentando valores de 32,8 nm, em níveis de dopagem com 10% e 15% de MoO₃ foi observado um acréscimo no tamanho médio de cristalito para a fase alfa alumina em 38,5 nm e 38,4 nm respectivamente, tal aumento pode ser resultando do processo de calcinação favorecendo a coalescência e crescimento dos cristais.

Figura 3. Difratogramas de raios X do suporte (a) alfa-alumina comercial e dos catalisadores (b) 10%MoO₃/alfa-alumina e (c) 15%MoO₃/alfa-alumina.



Na Figura 4 observa-se a representação esquemática dos fenômenos em escala molecular que ocorrem durante a impregnação via úmida do suporte alfa-alumina com o sal heptamolibdato de amônio e após a calcinação, para os catalisadores MoO₃ suportados em alfa-alumina.

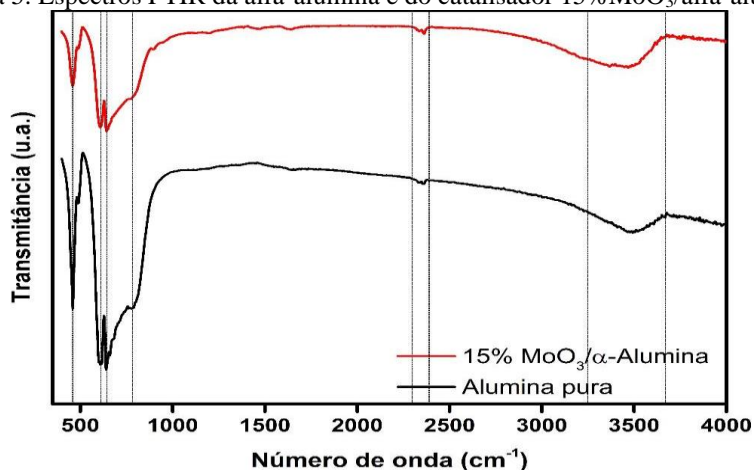
Figura 4. Representação esquemática dos fenômenos em escala molecular que ocorrem na impregnação e após a calcinação durante a preparação de catalisadores MoO₃ suportados em alfa-alumina.



A Figura 5 apresenta as curvas de FTIR da alfa-alumina e do catalisador 15 % MoO₃/alfa-alumina. O espectro vibracional da alfa-alumina mostra bandas bem definidas na região entre 500 e 1000 cm⁻¹. A banda vibracional presente em ~ 460 cm⁻¹ refere-se à deformação angular da ligação Al-O. A banda situada em ~778 cm⁻¹ corresponde ao alongamento das ligações Al-O. Além disso, foram identificadas bandas em ~2350 cm⁻¹ referentes ao estiramento simétrico do CO₂ do ar, sendo adsorvido na superfície das amostras. As bandas formadas nas regiões em torno de 3500 cm⁻¹ correspondem às vibrações de estiramento das moléculas da água adsorvidas (O-H).

Para o catalisador 15 % MoO₃/alfa-alumina, não foi observado deslocamentos das bandas vibracionais associadas às ligações M-O da alfa-alumina para regiões de número de onda superior ou inferior, reforçando o indicativo de que não houve substituição do alumínio por molibdênio na estrutura da alfa-alumina.

Figura 5. Espectros FTIR da alfa-alumina e do catalisador 15%MoO₃/alfa-alumina.



Na Tabela 1 estão apresentados os resultados da análise química das amostras em estudo e da literatura. Evidencia-se que o resultado da análise química para a alfa-alumina apresenta 99,8 % de Al_2O_3 , enquanto para o catalisador 10 % MoO_3 /alfa-alumina observa-se altos teores de óxido de alumina (Al_2O_3) 89,1%, assim como para a amostra 15 % MoO_3 /alfa-alumina com teor de 83,5 %. A presença do óxido de molibdênio (MoO_3) é resultado do procedimento de impregnação úmida e calcinação dos catalisadores. Após a impregnação, as análises realizadas por EDX revelaram que 10,8 % e 16,4 % de MoO_3 foram efetivamente incorporados na estrutura da alfa-alumina, corroborando com os resultados por difração de raios - X.

Os autores [38] estudaram a influência da incorporação de molibdênio na zeólita Mordenita pelo método de impregnação incipiente e encontraram um teor de MoO_3 de 8,8 %.

Ao comparar os resultados encontrados neste estudo e os resultados encontrados na literatura [38] constata-se que o comportamento foi muito semelhante, uma vez que a metodologia utilizada foi a mesma, diferenciando somente o suporte, neste caso do estudo foi a alfa-alumina e no caso da literatura [38] foi a zeólita mordenita. Os dois suportes se diferenciam pelas estruturas. A zeólita mordenita é um sólido cristalino de estrutura tridimensional formada pelos átomos de silício, alumínio, oxigênio e moléculas de água, apresentando uma composição ideal $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}24\text{H}_2\text{O}$, de geometria ortorrômbica pertencente ao grupo espacial Cmc, possui razão Si/Al maior ou igual a 5, valor que reflete em sua resistência a tratamentos térmicos e químicos [39]. A $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é a fase mais comum e termodinamicamente estável. Aplicações estruturais para a alumina são limitadas quase inteiramente a esta fase, também chamada córindon. Esta estrutura, é formada por um empacotamento hexagonal compacto de íons oxigênio com íons alumínio ocupando interstícios octaédricos, com número de coordenação igual a 6. Como a valência do alumínio é 3, cada íon oxigênio tem quatro íons de alumínio adjacentes, ou seja, apenas dois terços dos interstícios octaédricos são ocupados por íons alumínio, com as camadas subsequentes sendo empilhadas de modo a manter o maior distanciamento possível entre os íons alumínio [40].

Tabela 1. Composição química das amostras.

Catalisador	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	Fe_2O_3	MgO	CaO	MoO_3	Ref.
alfa-alumina	0,03	99,8	-	0,02	0,05	0,02	-	Este estudo
10% MoO_3 /alfa-alumina	0,02	89,1	-				10,8	Este estudo

15% MoO ₃ /alfa-alumina	0,02	83,5	-				16,4	Este estudo
NaMOR	76,4	14,9	7,6	-	-	-	-	[41]
MoO ₃ / NaMOR	68,2	12,0	5,8	-	-	-	8,8	[41]

Na Tabela 2, estão apresentados os resultados obtidos referentes as medidas de adsorção física de N₂.

Tabela 2. Características texturais das amostras.

Amostras	Processo de preparação Condições experimentais	ABET (m ² /g)	Ref.
alfa-alumina	-	8,2	Este estudo
10% MoO ₃ /alfa-alumina	Impregnação úmida 100 °C/ 4 h/agitação Calcinação: 550 °C	6,2	Este estudo
15% MoO ₃ /alfa-alumina	Impregnação úmida 100 °C/ 4 h/agitação Calcinação: 550 °C	4,9	Este estudo
alfa-alumina	-	6,8	[38]
NaMOR	-	343	[41]
MoO ₃ / NaMOR	Impregnação úmida 100 °C/ 4 h/agitação Calcinação: 550 °C	206	[41]

O valor apresentado na Tabela 2 da área superficial específica da alfa-alumina pura foi 8,2 m²/g e está próximo ao encontrado pelos autores [38] que foi de 6,8 m²/g.

Os valores encontrados para as amostras MoO₃/alfa-alumina foram 6,2 e 4,9 m²/g e demonstraram reduções no valor da área específica quando comparados ao valor alumina pura. Para as amostras 10 % MoO₃/alfa-alumina e 15 % MoO₃/alfa-alumina, os resultados de análise textural mostraram que as amostras apresentaram valores de áreas superficiais específicas de 6,2 e 4,9 m²/g, (calculadas pelo método de BET). Constatou-se que a inserção do MoO₃ ocasionou redução nas áreas superficiais específicas. Este fato pode ser atribuído a presença das fases do óxido sobre o suporte. A impregnação do molibdênio provocou uma redução considerável.

Comportamento semelhante é observado para as amostras NaMOR e MoO₃/NaMOR, onde o valor encontrado para a área superficial específica para a amostra NaMOR é de 343 m²/g e para a amostra MoO₃/NaMOR é de 206 m²/g [41].

4 CONCLUSÕES

Os catalisadores 10 % MoO₃/alfa-alumina e 15 % MoO₃/alfa-alumina foram obtidos com sucesso. A calcinação realizada a temperatura de 550 °C ocasionou um aumento no tamanho dos cristalitos do suporte, verificando-se uma excelente dispersão do MoO₃ sobre a alfa-alumina, sem indícios de mudanças significativas nos picos

característicos da alfa-alumina. Os catalisadores encontram-se aptos a serem avaliados em reações de transesterificação.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento) e a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior).

REFERÊNCIAS

- [1] M. Guisnet., F.R. Ribeiro., Zeólitos: Um Nanomundo ao Serviço da Catálise, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2004.
- [2] N. Salahudeen, A. S. Ahmed, Ala'a H. Al-Muhtase, M. Dauda, S. M. Waziri, B. Y. Jibril. Synthesis of gamma alumina from Kankara kaolin using a novel technique. *Applied Clay Science*. 105 –106 (2015) 170–177.
- [3] Silva, F.M.N.; Lima, E.G.; Rodrigues, M.G.F. Influência da calcinação nas transformações de fase da gibsitita-boemita-gama/alumina. 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Águas de Lindóia, SP, 2016.
- [4] Xu, G.; Li, J.; Cui, H.; He, Q.; Zhang, Z.; Zhan, X. Biotemplated fabrication of porous alumina ceramics with controllable pore size using bioactive yeast as pore-forming agent. *Ceramics International*, v.41, p.7042-7047, 2015.
- [5] Alvarenga, C. M. Alumina recoberta com carbono como suporte de catalisadores em reações de HDS. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro, p.120, 2013.
- [6] Braga, T. P.; Pinheiro, A. N.; Leite, E. R.; Santos, R. C. R. ; Valentini, A. Cu, Fe, or Ni doped molybdenum oxide supported on Al₂O₃ for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene. *Chinese Journal of Catalysis*, 36, 712-720, 2015.
- [7] Abello, M.C.; Gomez, M.F.; Ferretti, O. Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane.: Effect of Mo loading. *Applied Catalysis A General*, 207, 421-431, 2001.
- [8] Carrier, X.; Lambert, J-F.; Kuba, S.; Knözinger, H.; Che, M. Influence of ageing on MoO₃ formation in the preparation of alumina-supported Mo catalysts. *Journal of Molecular Structure*. 2003, 656, 231-238.
- [9] Sankaranarayanan, T.M., Pandurangan, A., Banu, M., Sivasanker, S. Transesterification of sunflower oil over MoO₃ supported on alumina. *Applied Catalysis A: General* 409– 410, 239– 247, 2011.
- [10] Rytter, E., Borg, Ø., Enger, B. C., Holmen, A. alfa-alumina as catalyst support in Co Fischer-Tropsch synthesis and the effect of added water; encompassing transient effects. *Journal of Catalysis*, 373, 13-24, 2019.
- [11] Silva, F. M. N.; Lima, E. G.; Barbosa, T. L. A.; Rodrigues, M. G. F. Evaluation Of Catalysts Mordenite And MoO₃/Mordenite in the Production of Biodiesel. *Materials Science Forum* (online), 958, 11-16, 2019.
- [12] Silva, F. M. N.; Lima, E. G.; Barbosa, T. L. A.; Rodrigues, M. G. F. Characterization And Application of Catalysts Hard Green Clay and MoO₃/Hard Green Clay In Transesterification Reaction of Soybean oil. *Materials Science Forum* (online), 958, 29-34, 2019.

- [13] Rodrigues, J. J. ; Fernandes, F. A. N. ; Rodrigues, M. G. F. . Co/Ru/Sba-15 Catalysts Synthesized With Rice Husk Ashes as Silica Source Applied in The Fischer-Tropsch Synthesis. *Brazilian Journal of Petroleum And Gas*, 12, 169-179, 2018.
- [14] Lima, E. G.; Barbosa, T. L. A.; Vasconcelos, P. N. M. ; Rodrigues, M. G. F. Comparação De Catalisadores (VD E MoO₃/VD) Na Transesterificação do Óleo de Soja para Produção de Biodiesel. *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, 5, 0158-0167, 2019.
- [15] Silva, F. M. N.; Lima, E. G.; Rodrigues, M. G. F.. Synthesis And Characterization Of Hmor And Catalyst Moo₃/Hmor, Nio/Hmor and Co₂O₃/HMOR. *Materials Science Forum (online)*, 912, 33-38, 2018.
- [16] Rodrigues, M. G. F., Barbosa, A. S., Coriolano, A. C. F. Silva, E. F. B. Araujo, A. S. Evaluation of the Acid Properties of Aluminossilicate MCM-22 Material Synthesized Under Static Conditions *Materials Science-Poland*.
- [17] Martins, G. S. V., Dos Santos, E. R. F., Rodrigues, M. G. F. Pecchi, G., Yoshioka, C. M. N., Cardoso, D. N-Hexane Isomerization on Ni-Pt/Catalysts Supported On Mordenite *Modern Research In Catalysis*, 2013, 2, 119-126.
- [18] Sousa, B. V., Rodrigues, M. G. F., Cano, L. A., Cagnoli, M. V., Bengoa, J. F., Marchetti, S. G., Pecchi, G. Study Of The Effect Of Cobalt Content In Obtaining Olefins and Paraffins Using The Fischer-Tropsch Reaction. *Catalysis Today* 172 (2011) 152-157.
- [19] M. G. F. Rodrigues. Physical And Catalytic Characterization of Smectites From Boa-Vista, Paraíba, Brazil. *Cerâmica* 49 (2003) 146-150.
- [20] M. G. F. Rodrigues, K. R. O. Pereira, F. R. Valenzuela-Diaz. Obtenção E Caracterização de Materiais Argilosos Quimicamente Ativados Para Utilização Em Catálise. *Cerâmica* 52 (2006) 260-263.
- [21] B.V. Sousa, K. D. Brito, J.J.N. Alves, M.G.F. Rodrigues, C.M.N. Yoshioka, D. Cardoso. N-Hexane Isomerization on Pt/HMOR: Effect of Platinum Content. *Reac Kinet Mech Cat* (2011) 102:473-485
- [22] A.S. Barbosa, A.S. Barbosa, E.R.F. Santos, R.C.N. Leite, M.G.F. Rodrigues, Obtención de la Zeolita MCM-22 A través de la Síntesis Hidrotermal Utilizando Diferentes Métodos. *Avances en Ciencias e Ingeniería - Issn: 0718-8706 Av. Cien. Ing.:* 3(3), 59-67 (Julio/Septiembre, 2012)
- [23] Lima, L. A., Mota, M. F., Menezes, V. M. R., Rodrigues, M. G. F. Síntese Da Peneira Molecular Mcm-41 E Sua Utilização Como Adsorvente Na Remoção Do Corante Azul Reativo Bf-5g. *Xx Congresso Brasileiro De Engenharia Química, Florianópolis, Santa Catarina*, 2014.
- [24] Lima, L. A., Paula, G. M., Rodrigues, M. G. F. Síntese Da Peneira Molecular Sba-15 E Sua Utilização Como Adsorvente Na Remoção De Corantes. *Xxiv Congresso Iberoamericano De Catálisis, Medellín, Colômbia*, 2014.

- [25] Paula, L. N. R.; Paula, G. M.; Rodrigues, M. G. F. Adsorption Of Reactive Blue Bf-5g Dye On Mcm-41 Synthesized From Chocolate Clay. *Cerâmica*, 2020 (Aceito).
- [26] Paula; L. N. R; Paula, G. M.; Clericuzzi, G.; Rodrigues, M. G. F. Preparação De Peneiras Moleculares Mcm-41: Influência Da Calcinção Na Remoção Corante Reativo Azul Bf-5g. *Xxvi Congresso Iberoamericano De Catálise*, Coimbra, Portugal, 2018.
- [27] Rodrigues M. G. F.; Tomaz, P. F.; Rodrigues, D. P. A.; Barbosa, T. L. A. Nova Rota De Síntese Da Estrutura Metalorgânica Zif E Argila Para Serem Utilizadas Na Remoção De Corante Rodamina B. *Xxi Congresso Argentino De Catálisis*, Santa Fé, Argentina, 2019.
- [28] Silva, F. M. N.; Alves, A. C.; Lima, E. G.; Rodrigues, M. G.F. Influencia Do Ph Na Adsorção Do Corante Vermelho Reativo BF-4B Utilizando a Zeólita Mordenita. *II Congresso Nacional De Pesquisa E Ensino Em Ciências*, Campina Grande, 2017.
- [29] Silva, F. M. N.; Silva, L. R. B.,Silva, E. T. S.; Rodrigues, M. G. F. Síntese Da Zeólita Mordenita E Modificação Com Ctmabr. Aplicação Na Remoção Do Corante Rodamina B. *XXI Congresso Argentino De Catálisis*, Santa Fé, Argentina, 2019.
- [30] Silva, F. N. M.; Barbosa, T. L. A.; R., D. P. A.; Rodrigues, M. G. F. Síntese Da Zeólita Sapó-34 E Aplicação Na Remoção Do Corante Reativo Amarelo BF-3R. *XXI Congresso Argentino De Catálisis*, Santa Fé, Argentina, 2019.
- [31] Silva, L. R. B.; Barbosa, T. L. A.; Bezerra, J. U. L.; Rodrigues, M. G. F. Zeólita ZSM-5 Não Modificada E Modificada Com Surfactante CTMABr: Aplicação na Remoção Do Corante Amarelo BF-3R. *63º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, Bonito, Mato Grosso Do Sul, 2019.
- [32] Silva, V. J.; Rodrigues, M. G. F. Synthesis and Characterization of ZSM-5 Zeolite Using Kaolin as Si and Al Source. *Materials Science Forum*, 805, 651-656, 2015.
- [33] Lima. L.A.; Menezes. V.M.R.; Rodrigues. M.G.F. Use Residue of Bagasse Sugar Canein Synthesis of Molecular Sieve Mcm-41. *Materials Science Forum*. 2014. 798-799. 95-99.
- [34] Santos. E.R.F.; Sousa. A.B.; Leite. R.C.N.; Laborde. H.M.; Menezes. R.R.; Rodrigues. M.G.F. Preparation of Zeolite MCM-22 Using the Rice Husk Ash As Silica Source. *Materials Science Forum*. 2015. 805. 646-650.
- [35] Silva. V.J.; Rodrigues. J.J.; Soares. R.R.; Napolitano. M.N.; Rodrigues. M. G. F. Cobalt Supported on ZSM-5 Zeolite Using Kaolin as Silicon and Aluminun Sources for Fischer-Tropsch Synthesis. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*. 2013. 7. 83-94.
- [36] Rodrigues, J. J.; Marinho, J. C.; Eduardo, R. S.; Lima, E. G.; Rodrigues, M. G. F. Study of the application of Mo/SBA-15 and Ni/SBA-15 Catalysts, prepared by microwave heating, in the synthesis of biodiesel. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, 9, 11, 2015.

[37] Velbná, K., Hornacek, M., Jorik, V., Hudec, P., Caplovicová, M., Caplovic, L., The influence of molybdenum loading on activity of ZSM-5 zeolite in dehydroaromatization of methane, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 212, p. 146, 2015.

[38] J. Cejka, N. Ziilkova, J. Rathousky, A. Zupal. High-Resolution Adsorption of Nitrogen on Mesoporous Alumina. *Langmuir* 2004, 20, 7532-7539.

[39] Sano, T., Wakabayashi, S., Oumi, Y., Uozumi, T., Synthesis of large mordenite crystals in the presence of aliphatic alcohol. *Microporous Mesoporous Materials*, v. 46, p. 67–74, 2001.

[40] Shekelford, J. F. Doremus, R. H. *Ceramic and Glass Materials – Structure, Properties and Processing*, Springer, 2008.

[41] Lima, E. G. Preparação e Aplicação dos Catalisadores (8 % MoO₃/VD, 8 % MoO₃/NaMOR e 8 % MoO₃/HMOR) na Reação de Transesterificação Metálica do Óleo de Soja para Produção de Biodiesel. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Campina Grande, 2017, 125p.