

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA UTILIZANDO O CATALISADOR Al₂O₃-SBA-15

AUTORES:

Ruth Nóbrega Queiroz; Joyce Salviano Barros de Figueiredo, Bruno Taveira da Silva Alves, Bianca Viana de Sousa Barbosa.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Campina Grande - UFCG

TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA UTILIZANDO O CATALISADOR Al_2O_3 -SBA-15

Abstract

The increase in energy demand has driven the development of new energy sources. In view of this, biodiesel emerges as an alternative to fossil fuels, as it is renewable, biodegradable and non-toxic. Industrially, biodiesel is produced by the methyl transesterification reaction of triglycerides, in the presence of a homogeneous catalyst. However, this process has disadvantages: high generation of effluents and waste and impossibility of recovering the catalyst. In view of this, heterogeneous catalysis arises in an attempt to overcome such limitations. The SBA-15 molecular sieve has been used as a catalytic support for the development of heterogeneous catalysts. The incorporation of metal oxides, such as aluminum trioxide, into the structure of the SBA-15 allows to increase catalytic activity and selectivity, thus improving its performance in the transesterification reaction. Therefore, this work aims to evaluate the catalytic potential of the molecular sieve SBA-15, incorporated with structural aluminum trioxide, in the soybean oil methyl transesterification reaction. The Al_2O_3 -SBA-15 catalyst, with 1:20 Si/Al molar ratio, was prepared by the direct synthesis method with the following molar composition: 1SiO_2 : 0.017P_{123} : 4.96HCl : $0.054\text{Al}_2\text{O}_3$: 35.42EtOH . The catalyst obtained was characterized by thermogravimetric analysis, X-ray diffraction and N_2 physical adsorption. The structural and textural properties indicated the obtainment of a well-defined hexoporous mesoporous structure characteristic of the SBA-15. The catalyst was applied in the soybean oil methyl transesterification reaction, with catalyst percentage of 3 and 5%, reaction time of 4h, temperature of 150°C and oil / alcohol ratio of 1:20. The obtained oils were evaluated by gas chromatography, density and acidity index techniques. The best yield was obtained by reaction with 3% catalyst, showing a conversion of methyl esters equal to 26.5%, with density of 911 kg.m^{-3} and acidity index of 0.0 mg.KOH.g^{-1} .

Introdução

A utilização de fontes de energia alternativas, surge da necessidade cada vez mais crescente de atender a demanda energética, bem como minimizar os impactos ambientais causados pelo uso de combustíveis fósseis. O biodiesel surge como um combustível biodegradável, não-tóxico e renovável, produzido a partir de óleos vegetais e gorduras animais, por possuir características semelhantes ao diesel de petróleo, o mesmo pode ser utilizado em motores de compressão (SABOYA, 2012).

O processo industrial de produção do biodiesel ocorre por meio da reação de transesterificação, na qual um óleo vegetal ou gordura animal reage com um álcool em excesso de cadeia curta, geralmente metanol ou etanol, a partir da utilização de um catalisador homogêneo. Embora a catálise homogênea seja mais utilizada industrialmente, a mesma apresenta algumas desvantagens, como a elevada geração de efluentes e resíduos, impossibilidade de reutilização do catalisador e custos elevados para o tratamento dos produtos formados na reação. A catálise heterogênea surge como uma alternativa frente as limitações apresentadas pelo processo industrial, tendo como vantagens a facilidade de separação e recuperação dos produtos (BERRIOS *et al.*, 2007).

Materiais mesoporosos, a exemplo da peneira molecular SBA-15, têm sido utilizados como suporte catalítico para o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos. A SBA-15 contém mesoporos com arranjos hexagonais uniformes e paredes espessas da ordem de $3,1 - 6,4\text{ nm}$, o que proporcionam uma maior estabilidade térmica e hidrotérmica quando comparada com a MCM-41. Tais características, permitem uma maior difusão dos reagentes e produtos, possibilitando assim, uma vasta aplicabilidade

na área da catálise heterogênea. No entanto, a SBA-15 é uma sílica amorfa que não possui sítios catalíticos ativos, o que faz com que a mesma apresente baixa atividade catalítica, dessa forma, faz-se necessário a incorporação de heteroátomos a sua estrutura (LI *et al.*, 2016).

As sílicas mesoporosas dopadas com alumínio exibem forte acidez de Brønsted, o que as tornam uma alternativa para a catálise ácida (KOEKKOEK *et al.*, 2012). Um estudo realizado por You (2014), apontou a viabilidade de se utilizar a peneira molecular mesoporosa Al_2O_3 -SBA-15 como um catalisador para o processo de produção de biodiesel, uma vez que a mesma tem um tamanho de poro grande e elevada estabilidade térmica e hidrotérmica. Além disso, apresenta mesoporos ordenados em forma hexagonal e estrutura unidirecional, o que pode facilitar a difusão molecular.

Diante deste no contexto, o trabalho tem como objetivo avaliar o potencial catalítico da peneira molecular SBA-15, incorporada com trióxido de alumínio estrutural, na reação de transesterificação metílica do óleo de soja.

Metodologia

Síntese direta do catalisador Al_2O_3 -SBA-15

A síntese do catalisador Al_2O_3 -SBA-15 foi realizada por meio da adaptação da metodologia descrita por Li *et al.* (2016) e Zhao *et al.* (1998). A amostra Al_2O_3 -SBA-15 preparada, apresenta a seguinte composição molar: 1 SiO_2 : 0,017 P_{123} : 0,054 Al_2O_3 : 4,961 HCl: 35,428 ETOH.

Inicialmente, foi preparada a solução 1, a qual, dissolveu-se o P_{123} em uma solução de HCl (1,6M), sobre agitação contínua à 35 °C, até a completa dissolução do P_{123} . Em seguida, gotejou-se o TEOS ao meio reacional sobre agitação contínua à 35 °C até obter uma mistura homogênea. Paralelamente, foi preparada a solução 2, a qual, dissolveu-se o precursor metálico do alumínio ($(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$) em etanol e em uma solução de HCl (1,6M), sobre agitação magnética à 35 °C, até a completa dissolução do precursor metálico do alumínio.

Após essa etapa, as soluções 1 e 2 foram misturadas e submetidas à agitação em um rotoevaporador por 24 horas à 40 °C. O material obtido foi transferido para cadinhos de teflon e inserido em autoclaves de aço inoxidável, os quais foram levados à estufa por 48 horas à 100 °C. Em seguida, o material foi resfriado até a temperatura ambiente, lavado com água deionizada até atingir pH=7 e seco em estufa à 100 °C. Após a síntese, o material obtido foi calcinado sob fluxo de ar, da temperatura ambiente até 550 °C com taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ e com fluxo de 150 mL.g.cat⁻¹.min⁻¹ permanecendo nestas condições por 6 horas.

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 25 a 1000 °C, a uma taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ e uma taxa de fluxo de ar de 50 mL.min⁻¹.

Difratometria de Raios-X: Foi realizada a partir do método de pó, utilizado o equipamento SHIMADZU XRD-6000® com radiação $\text{CuK}\alpha$, operando à uma tensão de 40 kV, uma de corrente 30 mA, tempo por passo de 0,60s e varredura de $2\theta = 0,5^\circ$ à 10° e $2\theta = 1,5^\circ$ à 60° .

Adsorção física de N₂: Os materiais sintetizados foram caracterizados a partir da adsorção e dessorção de N₂ à aproximadamente 77 K, utilizando o equipamento Quantachrome® version 3.01, a adsorção e dessorção de N₂ foi analisada pelo método de BET.

Avaliação catalítica

Os catalisadores foram aplicados na reação de transesterificação metílica do óleo de soja, utilizando a temperatura de 150 °C, percentual de catalisador na reação de 3% e 5%, razão óleo/álcool de 1:20 e tempo reacional de 4h como condições reacionais fixas.

Inicialmente, o catalisador, o óleo de soja e o álcool (metanol) foram adicionados ao reator, utilizando as condições operacionais fixas e as descritas na Tabela 2. Após o término da reação, a mistura foi colocada em um funil de decantação, por 24h para que houvesse a completa separação das fases. Posteriormente, removeu-se a glicerina e o catalisador e iniciou-se as etapas de lavagem do óleo obtido, a qual, primeiramente foi adicionado ao funil de decantação 15 mL de uma solução aquosa de ácido clorídrico à 10%, após 15 min removeu-se a fase aquosa e repetiu-se a lavagem. Este procedimento foi realizado, também, com água deionizada, até que o produto da reação atingisse pH 7. Em seguida, o produto foi submetido, à etapa de secagem com sulfato de magnésio (MgSO₄), após esta etapa, o mesmo foi centrifugado e em seguida, o óleo obtido foi caracterizado.

Caracterização do óleo obtido

Cromatografia gasosa: Foi realizada com intuito de determinar os percentuais de ésteres metílicos de ácidos graxos nas amostras de biodiesel. Para isso, utilizou o equipamento cromatógrafo a gás, da marca Shimadzu, modelo CG 2010 Plus, acoplado com detector de ionização em chama (FID), injetor split/splitless, autoinjeter AOC-20i e coluna RTX-WAX com dimensão de 30 m de comprimento, 0,32 µm de diâmetro e 0,25 µm de espessura do filme (Restek Corporation).

Massa específica (densidade): Foram determinados para todos os ensaios. Para isso, utilizou-se o equipamento da marca Anton Paar Density Master DMA 4100 M. O resultado de densidade foi feito com precisão de 5×10^{-5} g.cm⁻³ a temperatura de 20 °C.

Índice de acidez (IA): Em um erlenmeyer 2 gramas de Biodiesel e adicionou 25 mL de solução de éter etílico e álcool etílico (2:1). Agitou-se a mistura e adicionou-se duas gotas do indicador fenolftaleína. Titulou-se a amostra com NaOH 0,1 M até a mudança de coloração. A partir do volume de KOH gasto na titulação, calculou-se o índice de acidez pela Equação 1:

$$IA = ((V_a - V_b) \cdot C_b \cdot MM_{base}) \cdot P^{-1} \quad (1)$$

Em que: IA = índice de acidez (mg de KOH/g de óleo); V_a = volume de KOH gasto na titulação (mL); V_b = volume de KOH gasto na prova em branco (mL); C_b = concentração da base; MM_{base} = Massa molar da base (g.mol⁻¹); P = peso da amostra (g).

Resultados e Discussão

Análise termogravimétrica (TG/DrTG)

A Figura 1 apresenta a curva termogravimétrica do catalisador Al₂O₃-SBA-15, a partir da qual foi possível determinar a temperatura de decomposição do sal precursor do alumínio.

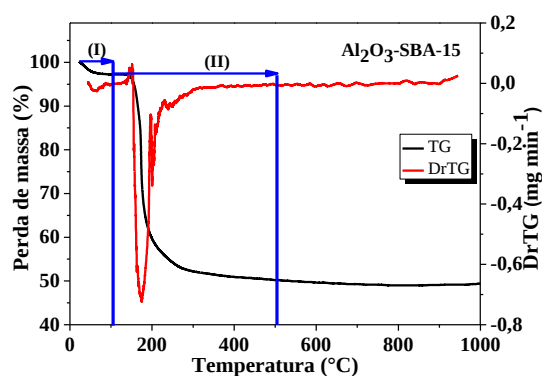


Figura 1 - Curva termogravimétrica do catalisador $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SBA-15}$.

Pela Figura 1 (a), é possível observar que a perda de massa ocorre por meio de dois eventos distintos. No primeiro evento, na faixa de temperatura entre 28 a 102°C há uma perda de massa de 2,93%, corresponde a perda de água fisissorvida e do etanol na cavidade porosa do material; no segundo evento que vai da faixa de 102 até 502°C ocorre uma perda de massa de 46,94%, corresponde a eliminação das moléculas do direcionador copolímero tribloco Pluronic P_{123} , como também a decomposição do sal precursor do alumínio (MARINHO, 2016).

Difratometria de raios-X (DRX)

A Figura 2 apresenta o difratograma do catalisador $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SBA-15}$.

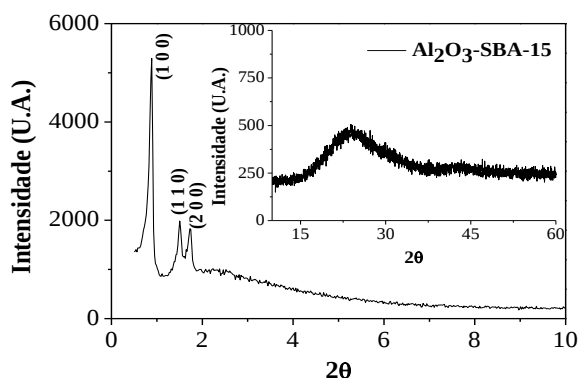


Figura 2 - Difratograma de raios-X do catalisador $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SBA-15}$.

A partir do difratograma de raios-X, pode-se confirmar a obtenção de um material mesoporoso $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SBA-15}$. No intervalo de $2\theta = 0$ a 10° 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 menores intensidades são atribuídos às 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 ampla região apresentada no intervalo de $2\theta = 20$ a 60° na Figura 2 é característica de materiais de sílica amorfo que é típica da SBA-15. É possível perceber a ausência de picos característicos do trióxido de alumínio. CABRERA-MUNGUÍA *et al.* (2017) obtiveram resultados similares ao deste trabalho ao sintetizarem $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SBA-15}$ onde verificaram que houve ausência de picos do trióxido de alumínio (Al_2O_3) indicando a incorporação dos átomos de alumínio na estrutura da SBA-15, substituindo os átomos de Si na rede cristalina da SBA-5. A Tabela 1 mostra os parâmetros cristalográficos do $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SBA-15}$.

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

Peneira Molecular	2θ	hkl ^a	$d_{100}(\text{\AA})^b$	$a_0(\text{\AA})^c$
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SBA-15}$	0,889	(1 0 0)	99,956	115,419

Zhao *et al.* (1998) obtiveram uma distância interplanar $d_{100} = 95,7 \text{ \AA}$ e um parâmetro de célula unitária (a_0) = 110 $\text{\AA}$. Comparando esses valores com os apresentados na Tabela 1, observa-se que estes são maiores que os obtidos por Zhao *et al.* (1998) o que indica que o alumínio pode estar incorporado no interior das paredes da SBA-15.

Adsorção física de N_2

O perfil da isoterma de adsorção e dessorção de N_2 e o diâmetro de poro do catalisador Al_2O_3 -SBA-15 estão apresentados na Figura 3.

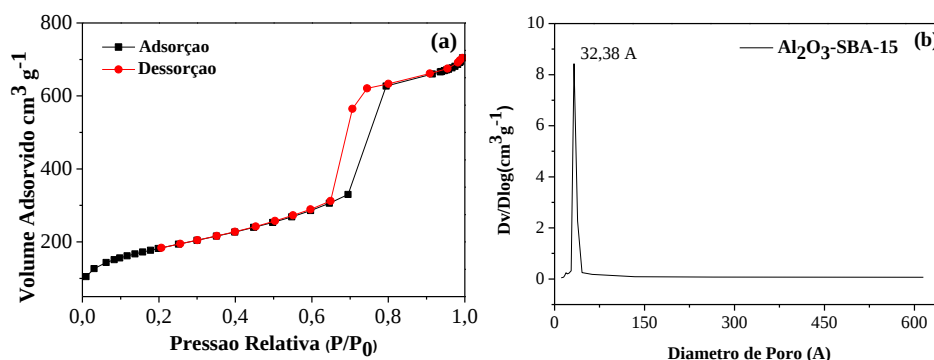


Figura 3 - (a) Isotermas de adsorção e dessorção do catalisador Al_2O_3 -SBA-15 e (b) Distribuição de volume de poro.

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). Por meio da análise da isoterma de adsorção, observou-se três regiões distintas. Na primeira, a baixas pressões, em $P/P_0 < 0,2$ corresponde à adsorção de N_2 na monocamada. A segunda região, corresponde ao intervalo $P/P_0 = 0,65 - 0,79$, ocorre a condensação capilar típica dos materiais mesoporosos, com “loop” de histerese. Na terceira região, em $P/P_0 > 0,79$ ocorre a adsorção nas multicamadas na superfície externa das partículas (ZHOU *et al.*, 2015).

A partir da Figura 3 (b), pode-se constatar que o catalisador Al_2O_3 -SBA-15 exibe uma distribuição de mesoporos uniformes, com diâmetro médio de 32,38 $\text{\AA}$, respectivamente, apresentando uma distribuição de tamanho de poro unimodal.

A Tabela 2 apresenta os parâmetros texturais do catalisador Al_2O_3 -SBA-15 calculados a partir das isotermas, usando o método de BJH, e a área específica, obtida pelo método de BET.

Tabela 2 - Parâmetros texturais do catalisador Al_2O_3 -SBA-15.

Peneira Molecular	$S_{BET} (m^2.g^{-1})$	$S_{EXT} (m^2.g^{-1})$	$V_{total} (cm^3/g)$	$Dp (\text{\AA})$
Al_2O_3 -SBA-15	655,48	566,67	1,058	36,181

Em sua pesquisa, ALVES (2018) obteve a peneira molecular SBA-15 com uma área superficial (S_{BET}) = 845,89 $m^2.g^{-1}$ e um volume de poro (V_P^{Total}) = 1,60 $cm^3.g^{-1}$, comparando tais resultados com os apresentados na Tabela 2, é possível observar que a área superficial obtida por ALVES *et al.* (2018) é maior do que a apresentada na Tabela 2. Segundo Alvarez *et al.* (2016), essa diminuição está associada a incorporação do alumínio à estrutura da SBA-15 e pode ser atribuída ao aumento da densidade do catalisador após a incorporação do alumínio. Alvarez *et al.* (2016), observaram também que a medida

em que a área superficial diminuiu, o parâmetro de célula unitária (A_0) aumentou, corroborando assim com os resultados obtidos através da difratometria de raios-X.

Caracterização dos ésteres metílicos

Os resultados de conversão dos triacilglicerídeos em ésteres metílicos, densidade e índice de acidez obtidos para os ensaios com 3% e 5% em massa de catalisador na reação, denominados Al_2O_3 -SBA-15 (3%) e Al_2O_3 -SBA-15 (5%), respectivamente, bem como os valores dos parâmetros estabelecido pela ANP N° 51 DE 25/11/2015 são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultados das análises por cromatografia gasosa, densidade e índice de acidez.

Catalisador (Percentual de catalisador na reação)	Conversão (%)	Densidade ($Kg \cdot m^{-3}$)	Índice de Acidez ($mg_{KOH} \cdot g^{-1}$)
Al_2O_3 -SBA-15 (3%)	26,5	911,0	0,0
Al_2O_3 -SBA-15 (5%)	14,8	911,0	0,0

Resolução ANP N° 51: Conversão de ésteres (%): >96,5; Massa específica ($Kg \cdot m^{-3}$): 850 – 900; Índice de acidez ($mg_{KOH} \cdot g^{-1}$): 0,50.

A partir dos dados apresentados na Tabela 3 pode-se observar que houve a formação de baixas concentrações em ésteres metílicos, que podem ser atribuídas à vários fatores, dentre os quais destacam-se: às condições reacionais adotadas, uma vez que o rendimento da reação de transesterificação pode ser diretamente afetado por tais fatores. A conversão de ésteres metílicos obtidos também pode estar associada a baixa concentração de sítios ácidos no catalisador, o que por sua vez, não foram suficientes para converter os triglicerídeos presentes no óleo de soja em ésteres. Segundo Marinho (2016), a concentração global de sítios ácidos refletem na atividade do catalisador na reação de transesterificação.

A partir da Tabela 3, verificou-se também que os dados de densidade obtidos encontram-se fora das especificações estabelecidas pela ANP, e estão em concordância com as conversões de ésteres metílicos. Lobo *et al.* (2009) afirma que a densidade do biodiesel está diretamente ligada com a estrutura das suas moléculas. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, maior será a densidade. Os ensaios apresentaram índice de acidez igual a zero, indicando que não houve modificação na acidez do óleo de soja, sugerindo que o óleo obtido não apresenta ácidos graxos livres.

Conclusões

A partir dos difratogramas de raios-X comprovou-se a obtenção de uma estrutura hexagonal típica da SBA-15 e a incorporação do óxido de alumínio, na estrutura da peneira molecular SBA-15. Por meio da análise textural, pelo método BET, foi confirmado a formação da estrutura mesoporosa característica da peneira molecular SBA-15, exibindo uma distribuição de poros uniformes do tipo unimodal. O óleo obtido apresentou baixas concentrações de ésteres metílicos. Verificou-se também que os valores de densidade e índice de acidez dos ésteres metílicos encontram-se fora das especificações estabelecidas ANP (2015).

Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem a CNPQ/ LACCBIO / UAEQ / UFCG.

Referências Bibliográficas

AGENCIA NACIONAL DE PETROLEO, GAS NATURAL E BIOCOMBUSTIVEIS (ANP). **Resolução ANP N°. 51, de 25 de novembro de 2015**. Disponível em: <<https://www legisweb.com.br/legislacao/?id=310514>>. Acessado em: 30 de agosto de 2019.

ALVAREZ, M. G.; CHIMENTAO, R. J.; TICHIT, D.; SANTOS, J. B. O.; DAFINOV, A.; MODESTO-LOPEZ, L. B.; ROSELL-LLOMPART, J.; GÜELL, E.J.; GISPERT-GUIRADO, F.; LLORCA, J.; MEDINA, F. Synthesis of tungsten carbide on Al-SBA-15 mesoporous materials by carburization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 219, p. 19-28, 2016.

ALVES, B. T. S.; ALVES, J. J. N.; SOUSA, B. V. **Trióxido de molibdênio (MoO₃) suportado na peneira molecular SBA-15 para aplicação na reação de transesterificação**. In: III Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2018, Salvador. Campina Grande: Realize Eventos e Editora, 2018.

BERRIOS, M.; SILES, J.; MARTÍN, M. A.; MARTÍN, A. A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil. **Fuel**, v. 86, n.15, p. 2383-2388, 2007.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

CABRERA-MUNGUÍA, D. A.; GONZÁLES, H.; GUTIÉRREZ-ALEJANDRE, A. G.; RICO, J. L.; ACUÑA, R. H.; MAYA-YESCAS, R.; RÍO, R.E. Heterogeneous acid conversion of a tricaprilyn-palmitic acid mixture over Al-SBA-15 catalysts: Reaction study for biodiesel synthesis. **Catalysis today**, v. 282, p.195 – 203, 2017.

KOEKKOEK, A. J. J.; ROB VAN VEEN, J. A.; GERRTSEN, 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.

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.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v.32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

MARINHO, Janaína Constantino. **Catalisadores do tipo SBA-15 e Al-SBA-15 usados na reação de Transesterificação do óleo de soja com etanol para produção do biodiesel em reator batelada sem agitação**. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2016.

SABOYA, R. M. A. **Produção de biodiesel empregando catalisadores nanoestruturados do tipo sba-15 modificada com lantânio**. 2012, 103p. Tese (doutorado em engenharia química) – UFC. Fortaleza – Ceará, Brasil.

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.

YOU, E. **Synthesis and Adsorption Studies of the Micro-Mesoporous Material SBA-15**. Masters Theses, p. 141, 2014.

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.

ZHOU, C.; GAO, Q.; LUO, W.; ZHOU, Q.; WANG, H.; YAN, C.; DUAN, P. Preparation, characterization and adsorption evaluation of spherical mesoporous Al-MCM-41 from coal fly ash. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, vol 52, p. 147-157, 2015.