



Modificações de propriedades texturais em materiais mesoporos nanoestruturados do tipo SBA-15 com diferentes morfologias

Francisco Emanuel da Silva^{1*}. Sibele B. C. Pergher¹.

¹<u>fran.hemanuel22@gmail.com</u>. Laboratório de Peneiras Moleculares – LABPEMOL – Instituo de Química – UFRN. Av. Senador Salgado Filho, 3000. Bairro Lagoa Nova. Natal RN 59072-970, Brasil.

Resumo/Abstract (Helvética, tam. 12)

RESUMO – A morfologia dos materiais ocorre por meio de mudanças em sua síntese, através da alteração dos parâmetros de síntese, como acontece com o material SBA-15. O SBA-15 é um material mesoporoso nanoestruturado de simetria hexagonal, que é importante devido à possibilidade de modificar seus parâmetros texturais. A mudança de morfologia se apresenta como uma ótima opção para alterações nesse material. O objetivo deste trabalho é sintetizar diferentes morfologias (esférica, prismas hexagonais, grãos de arroz, hastes e fibra) para o material SBA-15 e avaliar as mudanças texturais existentes. Os materiais foram sintetizados por meio da variação da temperatura do gel de síntese, sendo elas, respectivamente, 25° , 30° , 40° , 55° e 35° C, com agitação de 500 rpm. Foram avaliados resultados de difração de raios X, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, adsorção e dessorção de N₂ e microscopia eletrônica de varredura. Os materiais foram sintetizados com sucesso e foi observado que todos apresentam diferentes características, como ordenamento, distância interplanar, parâmetro mesoporoso, além de área específica, volumes de microporos e mesoporos, área mesoporosa externa e espessura de parede.

Palavras-chave: SBA-15, Morfologia, Propriedades texturais.

ABSTRACT – The morphology of materials occurs through changes in their synthesis, by altering synthesis parameters, as is the case with the SBA-15 material. SBA-15 is a nanostructured mesoporous material with a hexagonal symmetry, which is significant due to its potential for modifying its textural parameters. Morphology change represents an excellent option for modifications in this material. The objective of this study is to synthesize different morphologies (spherical, hexagonal prisms, rice grains, rods, and fibers) for the SBA-15 material and evaluate the existing textural changes. The materials were synthesized by varying the synthesis gel temperature, namely 25°C, 30°C, 40°C, 55°C, and 35°C, with agitation at 500 rpm. X-ray diffraction results, Fourier-transform infrared spectroscopy, N2 adsorption and desorption, and scanning electron microscopy were evaluated. The materials were successfully synthesized, and it was observed that they all exhibit different characteristics, such as ordering, interplanar distance, mesoporous parameter, as well as specific surface area, micropore and mesopore volumes, external mesoporous area, and wall thickness.

Keywords: SBA-15, Morphology, Texture properties.

Introdução

Materiais mesoporosos nanoestruturados têm sido estudados há muito tempo desde sua descoberta, devido às suas importantes propriedades texturais em diversos processos, como suportes catalíticos. Entre esses materiais, destaca-se o SBA-15, um material mesoporoso ordenado de simetria hexagonal [1].

O material SBA-15 possui nanoestruturas mesoporosas com simetria hexagonal p6mm e diâmetros de poros altamente ajustáveis. Além disso, apresenta alta estabilidade térmica devido à presença de microporos que conectam seus mesoporos [2].

Embora o material seja comumente sintetizado com morfologia em fibras, ao longo dos anos tem sido observado que é possível alterar a morfologia desse material. Essa mudança de morfologia permite adaptar o uso desses suportes em diversos processos, como separação, catálise e adsorção [3].

Por exemplo, a morfologia de placas é utilizada como suporte de Paládio (Pd) para a hidrogenação de alquilantraquinona, um processo muito importante na produção de peróxido de hidrogênio [4]. Essa morfologia é escolhida devido à sua grande área superficial e à dispersão eficiente do catalisador quando ancorado em seus canais.

Outra aplicação das diferentes morfologias é o uso de SBA-15 esférico no processo de captura de oxigênio, tornando-o mais eficiente economicamente [5]. Isso ocorre devido à alta acessibilidade das moléculas de oxigênio a essa morfologia, além da capacidade de captura facilitada devido às alterações em seus sistemas de canais mesoporosos.

A possibilidade de utilizar diferentes morfologias do material em diversas aplicações se deve às modificações que



podem ocorrer em suas propriedades texturais, como diâmetro dos poros, área específica e volume poroso. Portanto, o objetivo deste trabalho é sintetizar o material SBA-15 em diferentes morfologias e avaliar as propriedades texturais presentes em cada uma delas.

Neste trabalho, o material mesoporoso SBA-15 foi sintetizado utilizando o método hidrotérmico. Para análise dos resultados foram observados os padrões de Difração de Raio X (DRX), Espectro de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), as imagens da morfologia vista pela Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e por fim foram discutidos os resultados da análise Textural obtida por dá Adsorção e Dessorção de N₂ a 77 K.

Experimental

Sintese Material SBA-15 em diferentes morfologias

As morfologias de Esferas (SB-ESF), Prismas Hexagonais (SB-HEX), Fibras (SB-FIB), Grãos de Arroz (SB-ARZ) e Hastes (SB-HAS) seguiram o método detalhado por Lee et al. (2010), que segue a seguinte proporção molar: 1 TEOS : 0,017 P123 : 6,2 HC1 : 162 H2O.

Cerca de 23,4 g de Pluronic P123 foram dissolvidos em 606,8 g de água deionizada e 146,4 g de ácido clorídrico (37% wt) em um Becker de vidro, as soluções foram colocadas em agitação com diferentes temperaturas de acordo com a morfologia de esferas, tubos hexagonais, grãos de arroz e hastes, respectivamente sendo 25°, 30°, 35°, 40° e 55° C. Esta solução ficou em agitação vigorosa de 500rpm por cerca de 3 h, para atingir o equilíbrio térmico. Em seguida, 50 g de tetraetil ortossilicato (TEOS, 98%) são adicionados sem que a agitação seja interrompida por cerca de 1 hora. Após este período de agitação a solução passou 24 horas no forno em estático na tempera de dissolução do polímero por 24 horas, em seguida mais 24h a 100 °C também em estático e logo após foi filtrada até atingir o pH de equilíbrio (pH=±7) e calcinado a 600 °C por 6 h em uma taxa de 2°C min-1.

Caracterização

O ordenamento das amostras foram determinadas por difração de raios X empregando o método do pó usando um difratômetro *Bruker D2 Phaser* utilizando radiação CuK α (λ =1,54Å) com filtro de Ni, com passo de 0,01° para baixo ângulo (0,5° - 5°) com fenda divergente de 0,1 nm, corrente de 10 mA, voltagem de 30 kV, utilizando um detector *Lynxeye*.

Foram determinados os valores da distância interplanar (d_{100}) e do parâmetro mesoporoso (a_0) para todas as amostras, utilizando as equações 01 e 02, respectivamente.

Equação 1. $\lambda Cuk\alpha = 2d_{hkl} \operatorname{sen} \theta$ Equação 2. $a_0 = 2d_{100} / 3^{1/2}$



Realizou-se análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para observar as bandas vibracionais presentes na estrutura de todos os materiais sintetizados. Os espectros de FTIR foram obtidos utilizando o equipamento Shimadzu IRAffinity1 -Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier, na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹, com uma resolução de 4 cm⁻¹.

A análise textural dos materiais sintetizados foi realizada utilizando adsorção e dessorção de N_2 com o uso do equipamento ASAP 2020 da Micromeritics. O método consiste na medida da quantidade de N_2 adsorvido sobre o material a uma temperatura de 77 K (temperatura de condensação do N_2). Os materiais foram submetidos a um pré-tratamento a 150 °C por 2 horas sob vácuo para remover a água adsorvida em sua superfície.

Com base nos dados obtidos das isotermas de adsorção e dessorção, foi aplicada a metodologia do t-plot para determinar o volume de microporos e a área externa, a regra de Gurvich para o volume de mesoporos, o método B.E.T. para a área superficial específica e o método BJH para a determinação da distribuição de mesoporos.

As imagens foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura TESCAN MIRA 4, utilizando detector de secundário in-Beam SE com energia de 10 KeV. As amostras foram cobertas com filme de ouro utilizando vaporizador Denton Vacuum modelo Desk V, utilizando voltagem de 30 kV por 60 segundos

Resultados e Discussão

Inicialmente, foram realizadas análises de difração de raios X, conforme apresentado na Figura 1, em todas as amostras para avaliar o grau de ordenamento dos materiais. Todos os padrões de difração exibem picos correspondentes aos planos característicos do material SBA-15, com índices de Miller de (100) sendo o pico mais intenso do material, e picos menos intensos em ângulos de 20 mais elevados, correspondentes aos planos (110) e (200).

No entanto, podemos observar que o material SB-ESF não apresenta um pico correspondente aos planos em ângulos maiores. Isso ocorre devido à diminuição do seu grau de ordenamento, indicando defeitos em sua estrutura. Além disso, esse material exibe um deslocamento em seu pico (100), indicando uma modificação em seu diâmetro de poros.

As amostras SB-HEX, SB-ARZ e SB-FIB apresentam picos nas mesmas posições em (110) e (200), porém há um leve deslocamento em seu pico principal (100). Isso indica que as amostras SB-ARZ e SB-FIB possuem diâmetros de poro semelhantes, enquanto a amostra SB-HEX apresenta um leve aumento em seu parâmetro mesoporoso.



Quanto à amostra SB-HAS, observa-se um deslocamento significativo em comparação com as outras amostras, deslocando todos os picos do material. Isso ocorre devido ao grande aumento do seu diâmetro de poros, o que modifica a distância entre planos do material e, consequentemente, sua posição no eixo 2θ .

Em relação à intensidade dos picos, podem ser observadas grandes diferenças, o que indica que todos os materiais possuem tamanhos diferentes de canais mesoporosos. Materiais com maior intensidade de difração, como SB-HAS, SB-HEX e SB-FIB, possuem canais de poros maiores, sendo que a amostra SB-FIB apresenta o maior número deles. Materiais com menor intensidade indicam a diminuição dos seus canais de poros, como as amostras SB-ARZ e SB-ESF, o que consequentemente pode indicar um aumento na área específica do material.



Figura 1. Difração de raios x para amostras SB-ESF, SB-HEX, SB-ARZ, SB-HAS e SB-FIB.

Foram calculados os valores de distância interplanar (d_{100}) e parâmetro mesoporoso de todas as amostras. Todas as amostras apresentem valores de d_{100} próximo do encontrado em SB-FIB, de 9,24 nm, morfologia normalmente encontrada para material SBA-15. Mas existem algumas diferenças, assim como é apresentado no resultado DRX, pois estes valores dependem da posição dos picos em 20.

Assim o material SB-ESF apresenta uma ligeira diminuição em sua distância interplanar, de 9,22 nm, esta diminuição pode ter sido indicada pela diminuição do diâmetro de poros, aproximando a distância entre os planos. O contrário é observado na amostra SB-HAS, um possível aumento em seu diâmetro de poros causou aumento de sua distância interplanar modificando sua posição observada na Figura 1.

Assim também ocorre com a amostra SB-ARZ, que apresenta uma leve modificação em sua posição, aumentando seu valor de distância interplanar, de 9,34 nm. Para amostra SB-HEX é observado um aumento de d_{100} , 9,61 nm, indicando uma modificação em sua estrutura. Este



valor é reflito em seu parâmetro mesoporoso, de 11,09, tonando este material menos compacto que material SB-FIB, que tem valor de a_0 de 10,70, deslocando o pico de (100) como mostrado na Figura 1.

O material SB-ESF apresenta o menor valor para parâmetro mesoporoso, o tornando o material de estrutura mais compacta, em sistema de pero e parede do material, com valor de 10,66 nm. A amostra SB-ARZ apresenta um valor um pouco acima do material em Fibras, como era esperado apontado pelo valor de distância interplanar.

Entre todas as amostras, o material SB-HAS apresenta maior valor para a₀, assim tornando este o material de estrutura mais espaçada, com valor de 11,70 nm. Isto acontece devido aumento do diâmetro de poros, dando uma maior estrutura hexagonal a este material.

Tabela 1 - Valores de d_{100} e a_0 para SB-ESF, SB-HEX, SB-ARZ, SB-HAS e SB-FIB.

AMOSTRA	d100 (nm)	a ₀ (nm)
SB-ESF	9,22	10,66
SB-HEX	9,61	11,09
SB-ARZ	9,34	10,79
SB-HAS	9,82	11,33
SB-FIB	9,24	10,70

 d_{100} = Distância interplanar; a_0 = valor para parâmetro mesoporoso.

Na Figura 2 temos o espectro de infravermelho com transformada de Furrier (FTIR) para todas as amostras sintetizadas. As amostras apresentam bandas presentes em 1046, 798 e 431 cm⁻¹ que são atribuídas, respectivamente, a vibração de alongamento assimétrico, vibrações de alongamento simétrico e vibrações de flexão das ligações Si-O-Si na rede condensada de sílica.

A banda presente em 961 cm⁻¹ é atribuída a vibrações de grupo silanol (Si-OH) presentes na superfície do material. Este grupo hidrofílico está presente na superfície dos poros do material, após a calcinação acontece a retirada do surfactante, fazendo com que os poros estejam livres, formando estes grupos importantes para a ancoragem de catalisadores a superfície.



Figura 2 - Espectro de infravermelho com transformada de Furrier para SB-ESF, SB-HEX, SB-ARZ, SB-HAS e SB-FIB

Na Figura 3, é possível observar as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para todas as morfologias sintetizadas. Todas as amostras apresentam isotermas do tipo IV, o que é atribuído a materiais com poros cilíndricos. Isso indica que a adsorção ocorre com a formação inicial de monocamadas nas paredes dos mesoporos, até que estejam totalmente preenchidos, formando um platô de saturação em pressões relativas mais altas.

Esses materiais mesoporosos ordenados apresentam uma histerese do tipo H1. Esse tipo de histerese é observado em materiais que possuem homogeneidade em seus diâmetros de mesoporos, onde os efeitos de rede são mínimos. O loop estreito e íngreme observado na curva de adsorção-dessorção é um sinal claro de condensação atrasada.

O material SB-ESF apresenta uma histerese peculiar quando comparado com os demais materiais sintetizados. Isso ocorre devido à perda de ordenamento do material, conforme observado na análise de difração de raios X anteriormente apresentada. Essa perda de ordenamento resulta em um certo impedimento nos poros, levando a uma retenção do gás adsorvido, e sua liberação completa ocorre apenas em pressões parciais menores.

Com relação à quantidade adsorvida, é possível observar que existem muitas diferenças entre os materiais. O material SB-ARZ possui o maior valor de quantidade adsorvida, o que ocorre devido à diminuição dos canais mesoporosos. Isso os torna mais acessíveis e resulta em um preenchimento completo dos poros. Por outro lado, o material SB-ESF apresenta poros menores e menos acessíveis devido à sua perda de ordenamento, o que torna os poros menos homogêneos.

A amostra SB-HEX apresenta uma quantidade adsorvida maior do que a amostra SB-FIB, mesmo sendo um material comumente sintetizado com morfologia semelhante. Isso ocorre porque a SB-HEX possui canais menores, assim como o material SB-ARZ, o que facilita o preenchimento dos poros.



O mesmo também é observado no material SB-HAS. No entanto, vale ressaltar que no final da isoterma, há um último ponto indicando uma quantidade adsorvida um pouco maior do que nas amostras com morfologia de prismas hexagonais e fibras. Isso ocorre porque o SB-HAS possui um diâmetro de poros maior. Quando os canais estão completamente preenchidos, esse material é capaz de adsorver uma quantidade maior quando submetido a pressões mais altas, alcancando seu platô de saturação.

No entanto, é possível observar que, devido ao aumento do diâmetro de seus poros, o preenchimento da monocamada e a saturação dos poros ocorrem em pressões mais elevadas, o que desloca a isoterma para a direita.



Figura 3 - Isotermas de Adsorção e Dessorção SB-ESF, SB-HEX, SB-ARZ, SB-HAS e SB-FIB

Foi calculada a distribuição média de poros para as amostras com diferentes morfologias. No caso do material SB-ESF, observou-se a presença de dois diâmetros de poros. Isso ocorre devido à perda de ordenamento que resulta em poros obstruídos, levando à formação de dois diâmetros distintos.

Por outro lado, a amostra SB-HEX apresenta poros ligeiramente menores em comparação com a amostra SB-FIB. Isso pode ser atribuído à temperatura de síntese utilizada, que causa a diminuição dos poros, tornando-os mais homogêneos em tamanho.

A amostra SB-ARZ possui um diâmetro de poros ligeiramente maior em comparação com a morfologia em fibras. Isso ocorre devido a um aumento da temperatura de síntese durante o processo, resultando em um aumento no diâmetro dos poros. No entanto, é importante ressaltar que a amostra SB-ARZ também demonstra uma grande homogeneidade em seus poros, ou seja, eles são uniformes em tamanho.

Esse mesmo comportamento é observado na amostra SB-HAS, que apresenta o maior diâmetro de poros entre todas as amostras. Nesse caso, o aumento do diâmetro de poros é atribuído à sua própria síntese, resultando em uma estrutura porosa com poros maiores e, mais uma vez, mantendo uma alta homogeneidade em seu tamanho de poros.



Figura 4 - Distribuição média de poros para SB-ESF, SB-HEX, SB-ARZ, SB-HAS e SB-FIB.

Na Tabela 2, podemos observar os valores de diâmetro de poros (DBJH), onde é possível verificar a variação de poros para a amostra SB-ESF, que varia de 4,3 nm a 5,7 nm. A amostra SB-HAS apresenta o maior valor de diâmetro de poros, enquanto SB-HEX e SB-ARZ possuem uma pequena variação em comparação com SB-FIB, sendo SB-HEX com um diâmetro menor e SB-ARZ com um diâmetro um pouco maior.

O valor do parâmetro (a_0) mesoporoso foi calculado anteriormente para avaliar a estrutura hexagonal do material. Ao subtrair o valor do diâmetro de poros, obtemos o valor da espessura da parede (W_0). Entre todas as amostras, SB-HAS apresenta a menor espessura de parede, causada pelo aumento do diâmetro de poros, indicando que esse material pode ter uma menor estabilidade térmica. Por outro lado, o material SB-HEX possui uma espessura de parede maior, enquanto SB-ESF, SB-FIB e SB-ARZ apresentam espessuras de parede próximas.

Tabela 2 - Dados de DBJH, Ao e Wo para todas as amostras.

AMOSTRA	D _{BJH} (nm)	a_{θ} (nm)	W_{θ} (nm)
SB-ESF	4,3-5,7	10,66	4,96
SB-HEX	5,6	11,09	5,49
SB-ARZ	6,1	10,79	4,78
SB-HAS	7,6	11,33	3,73
SB-FIB	5,8	10,7	4,9

Foram calculados os valores das propriedades texturais desses materiais, conforme apresentado na Tabela 3. Em relação à área específica (S_{BET}), o menor valor é observado para a amostra SB-FIB, enquanto o maior valor é obtido para SB-ARZ. Isso ocorre devido à diminuição dos canais mesoporosos do material SB-ARZ, que contribui para uma maior área superficial.

Esse mesmo fator também causa um aumento no volume mesoporoso (V_{meso}) da amostra SB-ARZ, além de resultar em um aumento significativo no valor da área externa (S_{EXT}), que está relacionada aos poros mesoporosos. Vale ressaltar que a amostra SB-ARZ não apresenta volume



microporoso (V_{micro}), ou seja, sua área específica está relacionada apenas aos poros mesoporosos.

Além disso, o volume microporoso desse material permanece o mesmo quando comparado com a morfologia em fibras. Esse fator é importante para a estabilidade térmica do material, pois a preservação do volume microporoso ajuda a manter suas propriedades térmicas.

O valor de SBET para a amostra SB-HEX é melhorado em relação à morfologia em fibras. Isso ocorre devido à mudança na morfologia, resultando em uma diminuição dos canais mesoporosos. Apesar da redução no diâmetro dos poros, o material apresenta um volume mesoporoso (V_{meso}) aprimorado. O aumento da área específica é proporcionado pelo aumento da área externa (S_{EXT}). Nesse caso, a amostra SB-HEX apresenta uma diminuição no volume microporoso (V_{micro}), que é afetado pelo aumento da espessura da parede, tornando-a mais densa.

O material SB-ESF apresenta um aumento na área específica (SBET) em comparação com a morfologia em fibras. No entanto, ocorre uma diminuição do volume mesoporoso (V_{meso}) devido às modificações em seu ordenamento, o que afeta o diâmetro dos poros desse material. Apesar dessa redução no volume mesoporoso, a área específica é aumentada devido ao aumento da área externa (S_{EXT}). Isso ocorre devido à melhor acessibilidade dos canais mesoporosos proporcionada pela morfologia esférica do material SB-ESF.

Além disso, a mudança na morfologia resulta em uma redução do volume de microporos (V_{micro}), o que pode afetar a estabilidade térmica do material. No entanto, é importante destacar que o material SB-ESF possui uma espessura de parede adequada, o que pode contribuir para a sua estabilidade térmica geral.

O material SB-HAS, assim como as outras morfologias, apresenta uma melhora na área específica (SBET), devido ao aumento do diâmetro dos poros, o que resulta em um aumento do volume mesoporoso (V_{meso}). No entanto, o valor do volume microporoso (V_{micro}) desse material aumenta, diferentemente dos outros materiais. Embora o valor da área externa (S_{EXT}) seja maior em comparação com o SB-FIB, o SB-HAS possui um valor menor em relação aos demais materiais. Isso ocorre devido ao aumento do volume microporoso desse material.

Tabela 3 - Valores de propriedades texturais para SB-ESF, SB-HEX, SB-ARZ, SB-HAS e SB-FIB.

Amostras	BET	<i>t-</i> plot Harkins-Jura-de-Boer			
	$\overline{S_{BET}(m^2/g)}$	V _{meso} (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	Sext(m ² /g)	
SB-ESF	736,6	0,692	0,021	678,31	
SB-HEX	774,3	0,882	0,068	630,51	
SB-ARZ	908,8	1,075	0,072	724,96	
SB-HAS	724,8	0,909	0,078	532,11	
SB-FIB	687,9	0,732	0,072	504,6	



Na Figura 5, é possível observar a microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos materiais sintetizados. A mudança na morfologia é resultado da variação da temperatura durante a síntese, pois isso leva a uma redução da energia livre de superfície (ΔG_{super} .). Na Figura 5a, podemos observar a morfologia esférica do material SB-ESF, que se apresenta em pequenos aglomerados, com um tamanho médio de partícula de 5,61 µm.

Na Figura 5b, é apresentado o material com morfologia de prismas hexagonais, formado a 30 °C. Esse material possui um tamanho médio de partículas de 2,51 μ m. Na Figura 5c, temos o material SB-ARZ, que se apresenta em aglomerados compactos, com poucas partículas dispersas. Esse material possui um tamanho médio de partículas de 0,85 μ m, sendo o menor entre todos os materiais.

Na Figura 5d, é exibido o material SB-HAS, que apresenta uma morfologia em hastes finas. No entanto, devido à formação desse material em alta temperatura durante a síntese do gel, a 55 °C, ocorreu uma aglomeração, tornando impossível o cálculo do tamanho médio das partículas. Já na Figura 5e, temos o material em forma de fibras (SB-FIB), comumente sintetizado a 35 °C, e possui um tamanho médio de partículas de 1,02 μ m.



Figura 5 – Microscopia eletrônica de varredura para SB-ESF (a), SB-HEX (b), SB-ARZ (c), SB-HAS (d) e SB-FIB (e)



Conclusões

Foram obtidas diferentes morfologias para o material SBA-15 a fim de observar suas modificações texturais. Essas variações permitiram melhorias em fatores como área específica, volume microporoso e mesoporoso, bem como área externa. Além disso, as mudanças morfológicas possibilitaram ajustes no diâmetro de poros e espessura das paredes, conferindo ao material características distintas.

Cada morfologia apresentou ajustes diferentes no tamanho dos canais mesoporosos, o que contribuiu para as propriedades singulares de cada amostra. Em particular, o material SB-ARZ chamou bastante atenção devido ao seu considerável aumento nos fatores texturais e à redução de seus canais, tornando-o um material promissor para estudos futuros.

Agradecimentos

Laboratorio de Peneiras Moleculares (LABPEMOL). Programa de Recursos Humanos da ANP (PRH 32). Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) e Instituo de Química da UFRN.

Referências

- 1. I. Rakngam et al., *Microporous Mesoporous*. *Mater.*, 2021, 317, 110999.
- H. Zhao; H. Han, J. Solid State Chem., 2019, 282, 121074.
- 3. C. Yu et al., Chem. Mater., 2004, 16, 889–898.
- 4. Y. Zhang et al., *Microporous Mesoporous Mater.*, 2021, 312, 110672.
- 5. T. Gong et al, *Microporous Mesoporou Mater.*, 2009, 296, 110001.
- 6 H. I. Lee et al, J. Mater. Chem., 2010, 20, 8483– 8487.