

INCORPORAÇÃO DO TiO_2 EM MATERIAIS MESOPOROSOS DO TIPO KIT-5 E KIT-6 PARA FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE RODAMINA B

Larissa G. Ribeiro¹, Aline E. B. Lima², Antony J. T. da Silva¹, Ronildo R de Souza^{1*}, Vinicius P. S. Caldeira¹, Geraldo E. L. Júnior³, Anne G. D. Santos¹

¹Laboratório de Catálise, Ambiente e Materiais, Universidade Estadual de Rio Grande do Norte (UERN), Mossoró-RN, 59.610-210, Brasil

²Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Tocantins (IFTO), Araguatins-TO, 77.950-000, Brasil.

³GrEEenTec, Universidade Estadual do Piauí-UESPI, Teresina-PI, 64018-030, Brasil.

*E-mail: ronildorsouza047@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO – O descarte de corantes pela indústria têxtil em recursos hídricos causa impacto negativo à natureza. A fotocatalise heterogênea é uma alternativa para o tratamento de poluentes. O TiO_2 se destaca como semicondutor dado suas propriedades como fotoestabilidade e insolubilidade. Contudo, possui algumas limitações, como sua recuperação, que podem ser amenizadas ao adicionar em suportes mesoporosos. O estudo visa avaliar o uso do KIT-5 e KIT-6 incorporados com TiO_2 pelo método de ancoragem *in situ* (ISA), na fotodegradação do corante Rodamina B. Os resultados de DRX indicaram que a estrutura dos materiais foi mantida com a inserção do TiO_2 . A adsorção e dessorção de N_2 mostrou que os poros e a superfície não estão preenchidos por titânia. A presença de titânia na fase anatase foi confirmada por FTIR e Raman. A fotodegradação do corante RhB mostrou que uso do TiO_2 nos suportes aumentou da eficiência. O KIT-6/ TiO_2 apresentou eficiência de 86,5% de degradação. Comparando com o TiO_2 , é mais economicamente viável o KIT-6/ TiO_2 pelo fato de ser recuperado e reusado. Os materiais foram obtidos com êxito pelo método ISA e apresentou melhoria na eficiência na fotodegradação.

Palavras chave: Fotocatálise heterogênea, Tratamento de água, Dióxido de titânio, corantes, Materiais mesoporosos.

ABSTRACT - The disposal of dyes by the textile industry into water resources has a negative impact on nature. Heterogeneous photocatalysis is an alternative for the treatment of pollutants. TiO_2 stands out as a semiconductor due to its properties such as photostability and insolubility. However, it has some limitations, such as its recovery, which can be mitigated by adding it to mesoporous supports. The study aims to evaluate the use of KIT-5 and KIT-6 incorporated with TiO_2 by the *in situ* anchoring method (ISA), in the photodegradation of the dye Rhodamine B. The XRD results indicated that the structure of the materials was maintained with the insertion of TiO_2 . The adsorption and desorption of N_2 showed that the pores and the surface are not filled with titania. The presence of titania in the anatase phase was confirmed by FTIR and Raman. The photodegradation of the dye RhB showed that the use of TiO_2 in the supports increased efficiency. KIT-6/ TiO_2 showed 86.5% degradation efficiency. Compared to TiO_2 , KIT-6/ TiO_2 is more economically viable because it can be recovered and reused. The materials were successfully obtained by the ISA method and showed improved photodegradation efficiency.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis, Water treatment, Titanium dioxide, dyes, Mesoporous materials.

Introdução

Corantes tóxicos, perigosos e não biodegradáveis, são utilizados frequentemente pela indústria têxtil. Porém, essas tinturas quando são descartadas no meio ambiente, causam um impacto negativo na fauna e flora, bem como aumenta a demanda bioquímica de oxigênio, causando a redução nos níveis de oxigênio^[1]. Com utilização na indústria têxtil, fotosensores, fogos de artifícios entre outros,

a rodamina B tem grande destaque. Porém, vale ressaltar que por causa dos seus efeitos cancerígenos, de irritação na pele e nos olhos, a rodamina B na água causa preocupações^[2]. Nesse contexto para os processos de tratamento de efluentes a fotocatalise heterogênea tem sido utilizada e o semicondutor que ganha relevância é o dióxido de titânio devido suas características, como estabilidade química, baixa toxicidade, baixo custo e boa atividade

fotocatalítica. Sendo a anatase considerada a fase mais fotoativa, o TiO_2 está presente na natureza em três diferentes fases^[3]. Porém, a utilização desse catalisador enfrenta algumas limitações, como a aglomeração das partículas e sua baixa taxa de recuperação^[4]. Em meio as dificuldades, os pesquisadores vêm elaborando métodos para potencializar a atividade fotocatalítica, ampliando a taxa de recuperação e dispersão dos sítios ativos do catalisador^{[5][6]}.

Devido suas características únicas, materiais mesoporosos surgem como uma boa alternativa. O tipo KIT-5 possui estrutura cúbica de face centrada, do tipo gaiola centralizada, no qual cada gaiola é conectada com outras 12 e apresenta simetria tridimensional $Fm3m$. Seu uso como suporte é vantajoso devido seus poros fornecerem acesso fácil e direto aos locais ativos, facilitando a inserção ou difusão de espécies em seu interior, além de possuir uma alta área de superfície^[7]. Bem como o material KIT-6, uma sílica mesoporosa 3D com simetria cúbica $Ia3d$, possui propriedades atrativas como suporte para materiais fotocatalíticos devido ao seu sistema de microporos e mesoporos interconectados, alta estabilidade térmica e área superficial específica^[8].

A incorporação de TiO_2 na estrutura de materiais mesoporosos pode ocorrer no método pós-síntese (6) e método direto. A síntese direta de sílicas mesoporosas com titânia pode ocorrer pela metodologia de ancoragem *in situ* (ISA), adicionando primeiramente o dióxido de titânio sobre o direcionador orgânico, o molde da estrutura do material mesoporoso, seguido pela inserção do precursor de sílica no gel de síntese, permitindo a ancoragem dos nanocristais^[9].

O trabalho objetiva a preparação de diferentes materiais mesoporosos padrão e modificados com TiO_2 pelo método de ancoragem *in situ* (ISA) para avaliação na fotodegradação do corante rodamina B.

Experimental

Síntese do material mesoporoso KIT-5

O KIT-5 padrão foi sintetizado em condições ácidas através do método hidrotérmico^[10], usando a seguinte proporção molar: 1,000 TEOS; 0,0035 F_{127} ; 0,88 HCl; 119 H_2O .

O procedimento consistiu em dissolver o direcionador orgânico do tipo F_{127} em água destilada e HCl, sob agitação até dissolução na temperatura de 45 °C. Posteriormente foi adicionado a fonte de sílica (TEOS) e deixado sob agitação a 45 °C por 24 horas. Em seguida o gel de síntese foi depositado em uma autoclave e colocado na estufa para o tratamento hidrotérmico em condições estáticas à temperatura de 100 °C por 24 h. Logo após o material foi separado por filtração, lavado com água e o sólido obtido foi seco à temperatura de 100 °C. Finalmente o material foi calcinado a 550 °C por 6 horas, em rampa de aquecimento de 0,5 °C/min para a remoção do direcionador orgânico.

Síntese do material mesoporoso KIT-6

O material mesoporoso do tipo KIT-6 foi sintetizado seguindo também a metodologia hidrotérmica^[10]. A síntese ocorreu em condições ácidas através do método hidrotérmico, usando a seguinte proporção molar: 1,000 TEOS; 0,017 P_{123} ; 1,83 HCl; 195 H_2O ; 1,31 Butanol.

A síntese consistiu em dissolver o direcionador orgânico do tipo P_{123} em água destilada e HCl, sob agitação por 6 horas na temperatura de 35 °C. Logo após, foi adicionado o butanol que permaneceu por uma hora na mesma temperatura, sob agitação constante. Em seguida foi adicionado a fonte de sílica (TEOS) e deixado sob agitação a 35 °C por 24 horas. Posteriormente, o gel de síntese foi depositado em uma autoclave e então colocado na estufa para o tratamento hidrotérmico em condições estáticas à temperatura de 100 °C por 24 h. Logo após o material foi separado por filtração, lavado com uma solução de etanol e 2% de HCl e o sólido obtido foi seco a temperatura ambiente. Por fim o material foi calcinado a 550 °C por 6 horas com uma rampa de aquecimento de 0,5 °C/min para a remoção do direcionador orgânico.

A incorporação de TiO_2 ocorreu durante a síntese do KIT-5 e KIT-6 é semelhante ao relatado para a síntese de ambos os materiais. A modificação ocorreu antes da adição da fonte de silício, sendo adicionando a solução coloidal de TiO_2 na razão molar de Si/Ti de 75 e mantido a agitação por 2 h. Em seguida, é adicionado o TEOS, e o procedimento seguinte seguiu a metodologia para a síntese do KIT-5 e KIT-6 padrão^[9].

Caracterizações

Os difratogramas de Raios-X (DRX) foram obtidos pelo método do pó em equipamento da Rigaku modelo Mini Flex II, usando radiação $\text{K}\alpha$ de Cu ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). As medidas foram realizadas pelo método de varredura, de 2 θ de 0,5-3° e de 10 a 80°, tempo de 1 s e 0,4 s respectivamente e passo de 0,02 graus/s. As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77K foram obtidas através de um equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2020 equipado com uma bomba turbo molecular. A área específica foi calculada pelo método BET, o volume e a distribuição de tamanho de poros foram determinados por BJH. As amostras foram aquecidas a 60 °C por 30 minutos, em seguida a temperatura foi elevada para 200 °C por 540 minutos a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Foi utilizado um equipamento Bruker Invenio no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} . As amostras foram misturadas com KBr para preparação de pastilhas com 0,09 g de KBr e 0,002 g dos catalisadores. Os espectros Raman foram obtidos em um equipamento SENTERRA (Bruker, Alemanha) equipado com laser He-Ne ($\lambda = 532 \text{ nm}$) operando de 100 cm^{-1} a 1000

cm⁻¹. A potência incidente do feixe de laser na amostra foi mantida em 20 mW. Uma lente de 50 µm foi usada para evitar o superaquecimento das amostras.

Testes fotocatalíticos

Os testes foram realizados seguindo a metodologia adaptada encontrada na literatura^[11]. A atividade fotocatalítica do material sintetizado foi testada na fotodegradação do corante Rodamina B, em solução aquosa, sob irradiação de luz UV-Vis. Para isso, 50 mg do catalisador foi adicionado a 50 mL de solução de Rodamina B (3.10⁻⁵ mol/L), em seguida a mistura foi posta sob agitação no escuro por meia hora, para atingir equilíbrio de adsorção/dessorção. Logo após, a solução foi irradiada com luz por 180 minutos. Durante os períodos de escuro e de irradiação, foram coletadas alíquotas em intervalos de 10, 20 e 30 minutos, que após centrifugadas, foram analisadas em um espectrofotômetro de UV-Vis (Shimadzu, modelo UV-2600 com duplo feixe). As absorvâncias medidas em 526 nm. A eficiência fotocatalítica (η) é dada pela equação:

$$\eta (\%) = (1 - C_t / C_0) \times 100$$

Onde C_0 é a concentração inicial do corante e C_t é a concentração do corante durante a irradiação em um determinado tempo "t".

Resultados e Discussão

Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 1 apresenta os difratogramas a baixo ângulo para a amostra a) KIT-5 e KIT-5/TiO₂ e b) KIT-6 e KIT-6/TiO₂. Na figura 1a) é possível visualizar o difratograma a baixo ângulo do KIT-5 e KIT-5/TiO₂, com picos característicos e índices de Miller (111) e (200) referentes à formação da estrutura do material do tipo KIT-5 que é um material mesoporoso de simetria $Fm3m$ ^{[7][10]}. Na figura 1b) os materiais apresentaram reflexões características de materiais do tipo KIT-6, apresentando índices de Miller (211), (220) e (332) característicos de estruturas mesoporosas tridimensionais com grupo espacial $Ia3d$, típico de estruturas ordenadas de forma cúbica^{[5][10]}. Dessa forma, a incorporação do dióxido de titânio através do método de ancoragem *in situ* (ISA) manteve a estrutura mesoporosa tanto para o KIT-5 como para o KIT-6.

Nas amostras incorporadas é possível observar um pequeno deslocamento para esquerda, do plano (111) para o KIT-5 e (211) para o KIT-6, o que sugere um aumento no valor do parâmetro de rede, em que o KIT-5 apresentou uma distância interplanar de 11,34 nm e o KIT-6 de 8,56 nm, enquanto que os materiais com a presença do TiO₂ mostraram distâncias interplanares maiores: KIT-5/TiO₂ (11,93 nm) e KIT-6/TiO₂ (11,93 nm) e bem como é visto também nos parâmetros de célula unitária, na qual seus valores também aumentaram com a presença do titânio sendo o KIT-5 foi de 19,6 nm e com o titânio foi de 20,63 nm e o KIT-6 foi de 20,99 nm e com o titânio foi de 25,19

nm. Essa relação se dá ao tamanho do raio atômico do titânio, que é maior que o do silício, causando uma maior distância interplanar e consequentemente o parâmetro de rede também aumenta assim como é relatado na literatura (11).

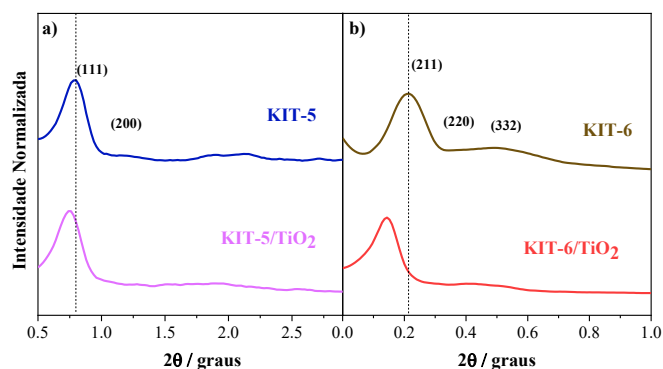


Figura 1. Difratogramas de Raio-X, em baixo ângulo, a) para o KIT-5 e o KIT-5/TiO₂ e b) para o KIT-6 e o KIT-6/TiO₂.

A Figura 2 apresenta o difratograma a alto ângulo para a amostra a) KIT-5/TiO₂ e b) KIT-6/TiO₂, no qual foi realizado o refinamento pelo método Le Bail^[12], observando um pico largo entre 15 e 35 (2θ) característico de materiais a base de sílica amorfa, que forma a parede porosa do KIT-5 e KIT-6. Já os demais picos de baixa intensidade, segundo os padrões da carta cristalográfica ICSD 9852, são referentes aos cristais de TiO₂ na fase anatase. É possível concluir que a incorporação do titânio manteve a estrutura de ambos os materiais como relatado na literatura.

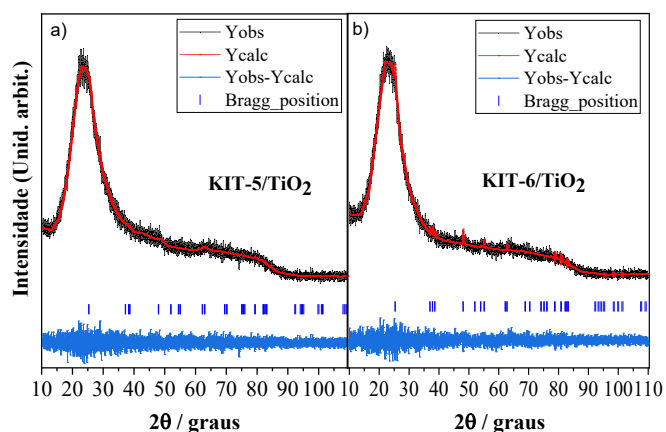


Figura 2. Difratogramas de Raio-X, a alto ângulo, a) para o KIT-5 e o KIT-5/TiO₂ e b) para o KIT-6 e o KIT-6/TiO₂

Adsorção e Dessorção de Nitrogênio

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio são apresentadas na Figura 3, sendo a) KIT-5, b) KIT-5/TiO₂, c) KIT-6 e d) KIT-6/TiO₂. O material KIT-5 exibe

uma isoterma do tipo IV com histerese do tipo H2 que é indicativo de uma grade uniforme, como a estrutura da peneira molecular do tipo KIT-5^{[10][13]}. O material KIT-5/TiO₂ (Figura 3b) apresentou isoterma do tipo IV e histerese H2, confirmando a incorporação bem sucedida do TiO₂ na estrutura do KIT-5.

A mudança na área de superfície do KIT-5/TiO₂ (254 m²/g) quando comparado com o KIT-5 (627 m²/g) confirma a incorporação das nanopartículas de TiO₂ no suporte mesoporoso. O diâmetro dos poro do material incorporado apresentou valores maiores, sendo para o KIT-5 de 4,6 nm e para o KIT-5/TiO₂ de 5,3 nm, isso ocorre devido a presença do titânio em sua estrutura, como o raio atômico do titânio é maior que o raio atômico do silício, acaba resultando na expansão da estrutura espacial dos poros (13). Já o volume de microporos diminuiu, sendo o KIT-5 0,12 cm³/g e KIT-5/TiO₂ 0,01cm³/g podendo estar relacionado com a presença de uma camada de titânio presente também no interior dos microporos.

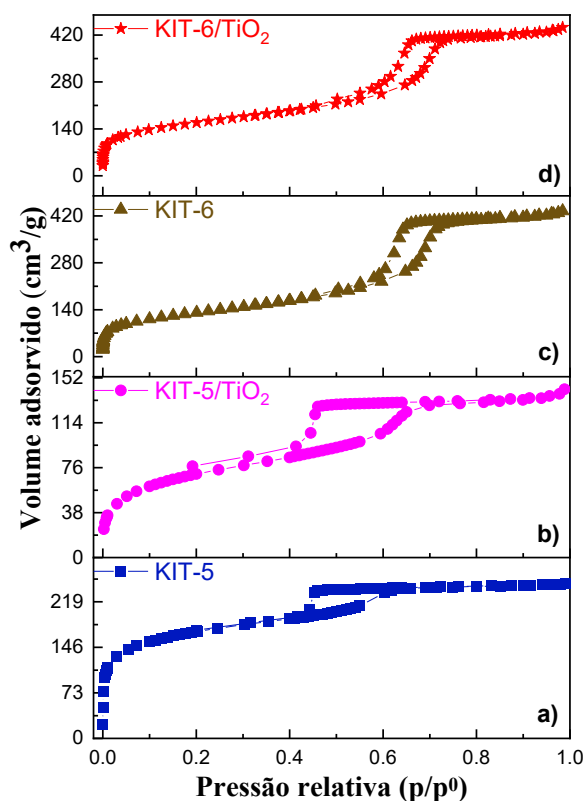


Figura 3. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos catalisadores a) KIT-5, b) KIT-5/TiO₂, c) KIT-6 e d) KIT-6/TiO₂.

Os materiais KIT-6 e KIT-6/TiO₂ apresentaram isotermas do tipo IV e histerese H1, indicando que ambos são materiais mesoporosos ordenados^{[13][14]}. A ancoragem de titânio aumenta a área superficial KIT-6/TiO₂ (569 m²/g) quando comparado com o KIT-5 (473 m²/g). E não

provocou alteração no diâmetro médio de poros, sendo igual a 6,6 nm. Já o volume de microporos aumentou, sendo o KIT-6 0,02 cm³/g e KIT-6/TiO₂ 0,05cm³/g indicando que as nanopartículas de titânio não estão aglomeradas nos poros.

Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A Figura 4 ilustra os espectros de FT-IR a) KIT-5 e do KIT-5/TiO₂ e b) KIT-6 e do KIT-6/TiO₂. Nos espectros do KIT-5 e KIT-6, as bandas em torno de 439, 794 e 1043 cm⁻¹ correspondem à vibração de flexão Si-O-Si, ao estiramento simétrico Si-O-Si e ao estiramento assimétrico Si-O-Si, respectivamente^[15]. Além disso, a banda em torno de 1631 cm⁻¹ pode ser atribuída à vibração de estiramento de grupos hidroxila (Si-OH) no material aquoso adsorvido na superfície. A incorporação de TiO₂ nos materiais é confirmada pela banda que apareceu em aproximadamente 964 cm⁻¹, atribuído à vibração de estiramento do Si-O-Ti^[16]. Esses resultados são consistentes com a análise de DRX, que indicou que o Si foi substituído pelo Ti na estrutura do material.

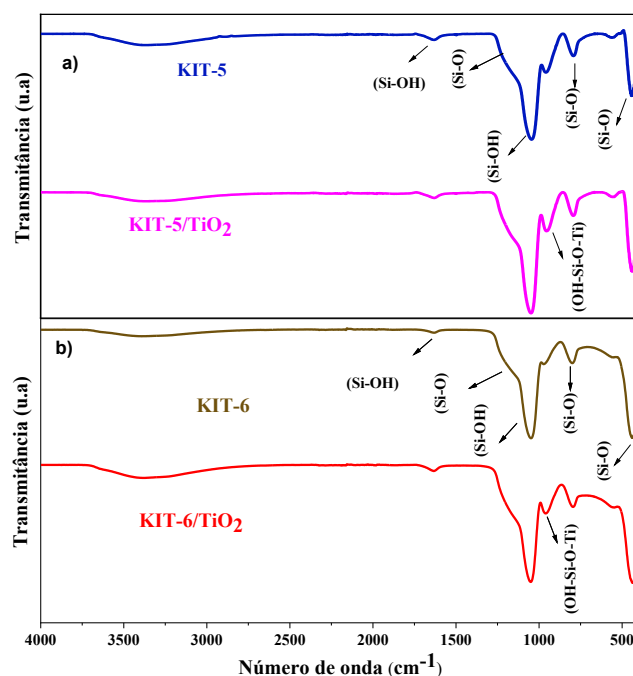


Figura 4. Espectros de FTIR do a) KIT-5 e KIT-5/TiO₂ e b) KIT-6 e KIT-6/TiO₂.

Espectroscopia Raman

Na Figura 5 foram observados modos ativos (E_g) em 149 cm⁻¹ tanto para as amostras de KIT-5 como para o KIT-6, ambas incorporadas com titânio, e um sinal em 641 cm⁻¹ apenas a amostra de KIT-6 incorporados com titânio.

Para estas amostras também foi identificado um modo B_{1g} em 396 cm^{-1} . Todos estes sinais estão associados aos nanocristais de TiO_2 anatase. O modo E_g é atribuído à vibração de alongamento simétrico de O-Ti-O em TiO_2 , o modo B_{1g} é atribuído à vibração de flexão simétrica de O-Ti-O, o que está de acordo com a literatura^{[9][17]}. Já no espectro para o KIT-5 e KIT-6 foi observado apenas um sinal na região de 482 cm^{-1} que está relacionado à vibração do alongamento assimétrico (Si-O-Si), isso porque esses materiais apresentam apenas silício em sua estrutura^[6].

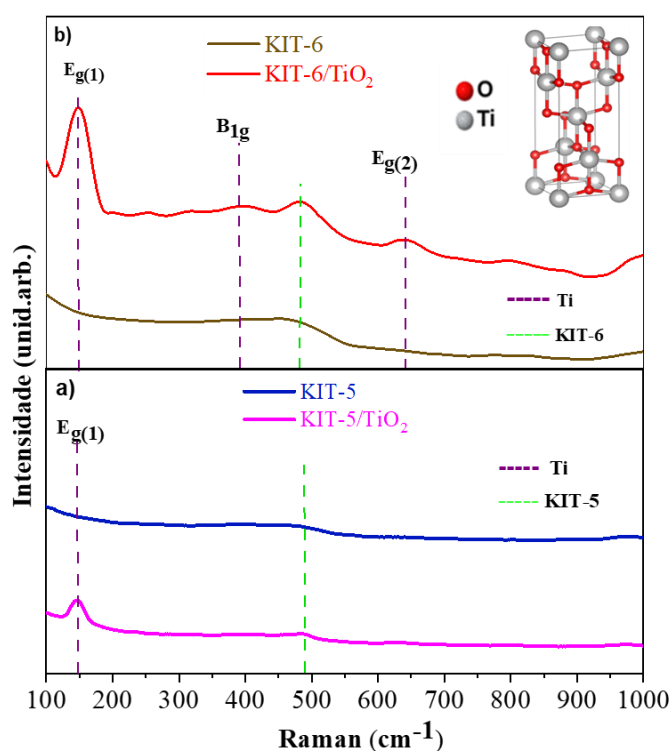


Figura 5. Espectro Raman das amostras do a) KIT-5 e KIT-5/ TiO_2 e b) KIT-6 e KIT-6/ TiO_2 .

Testes Fotocatalíticos

A atividade fotocatalítica do KIT-5 e KIT-6 foi investigada através da degradação do corante Rodamina B sob irradiação ultravioleta. A Figura 6 apresentam os espectros de concentração remanescente do corante RhB obtidos na ausência e presença de TiO_2 sob luz ultravioleta. Além disso, são apresentados os espectros de adsorção dos materiais KIT-5 e KIT-6 utilizados como suporte catalítico.

É possível perceber na Figura 6a) que o KIT-5 sem o óxido de titânio apresentou o mesmo comportamento durante a adsorção e quando irradiado, o mesmo aconteceu com o KIT-6. Esses dados informam a baixa atividade fotocatalítica. E a alta capacidade de adsorção desses materiais está de acordo com as propriedades texturais, pois ambos os materiais apresentam alta área superficial^{[18][19]}.

Ao utilizar os materiais com titânio, é possível perceber que houve uma melhora na fotodegradação da RhB, com eficiência de 57% para o KIT-5/ TiO_2 e de 86,5% para o KIT-6/ TiO_2 .

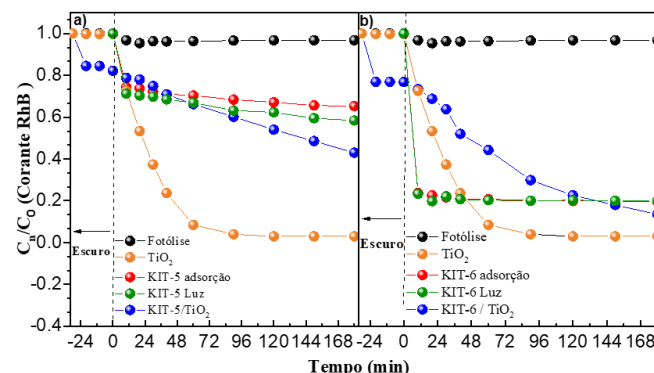


Figura 6. Curva de decaimento relativo da concentração do corante RhB no decorrer do tempo, C_n/C_0 na ausência de fotocatalisador e para as amostras utilizando KIT-5 e KIT-6 como suporte catalítico.

Assim, a combinação do suporte KIT-5 e KIT-6 com os nanocristais de TiO_2 levou a uma melhoria na eficiência da fotodegradação do corante RhB. Esses resultados são devido à alta dispersão e distribuição dos nanocristais, com a razão molar de Si/Ti de 75, em ambos os suportes, o que favoreceu a acessibilidade aos locais ativos para geração de espécies reativas durante o processo de degradação. Comparando a eficiência do teste utilizando o TiO_2 com os testes usando KIT-5 e KIT-6 incorporados com TiO_2 , o TiO_2 puro apresentou uma eficiência de 97% (Tabela 1), entretanto, a quantidade mássica de titânia utilizada foi maior e o processo de recuperação e reutilização do material é mais difícil e caro em escala industrial. Em contrapartida, a incorporação do óxido nos suportes pode ser facilmente recuperada e reutilizada em outros ciclos catalíticos, bem como a quantidade mássica de TiO_2 é menor. Nesse sentido, visto a diferença na eficiência quando comparado ao KIT-5 (57%), é economicamente mais viável a utilização do material mesoporoso do tipo KIT-6 incorporado com o TiO_2 (86,55), quando usando a razão molar de Si/Ti = 75.

Tabela 1. Eficiência da degradação da RhB com os fotocatalisadores utilizado.

Amostras	% de degradação
TiO_2	97,0
KIT-5/ TiO_2 (75)	57,0
KIT-6/ TiO_2 (75)	86,5

Conclusões

A síntese dos materiais mesoporosos KIT-5 e KIT-6 modificado com TiO₂ pelo método de síntese por ancoragem *in situ* foi realizada com sucesso. Os resultados de DRX mostraram que a incorporação do TiO₂ manteve a estrutura dos suportes mesoporosos, bem como o refinamento mostrou que a titânia incorporada está na fase anatase. A análise de adsorção e dessorção de N₂ comprovaram que houve a formação de materiais, bem como indicam que o TiO₂ se encontra incorporado na estrutura dos suportes, não na superfície e nem poros dos materiais. Os dados de FTIR e Raman comprovaram a incorporação do óxido de titânio na fase anatase nos materiais. A aplicação na fotodegradação do corante RhB revelou que a incorporação do TiO₂ nos suportes promoveu um aumento da eficiência. Entre dos dois tipos de materiais, o KIT-6/TiO₂ apresentou uma alta eficiência, 86,5%, sendo mais viável economicamente, quando comparado também com o TiO₂ puro devido ao fato de ser facilmente recuperado ao final do processo.

Agradecimentos

A CAPES, ao CNPQ, a Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, ao Laboratório de Análises Magnéticas e Ópticas (LAMOP) da UERN e ao Grupo de Estudos em Energias Renováveis e Tecnologias em Catálise (GrEEnTeC) da Universidade Estadual do Piauí.

Referências

- [1] A.K. Al-Buriah, A.A. Al-Gheethi, P. Senthil Kumar, R.M.S. Radin Mohamed, H. Yusof, A.F. Alsharif, N.A. Khalifa, *Chemosphere* **2022**, 287, 132162.
- [2] P.O. Oladoye, M. Kadhom, I. Khan, K.H. Hama Aziz, Y.A. Alli, *Green Chemical Engineering* **2024**, 5, 440.
- [3] N. Thakur, N. Thakur, A. Kumar, V.K. Thakur, S. Kalia, V. Arya, A. Kumar, S. Kumar, G.Z. Kyzas, *Science of The Total Environment* **2024**, 914, 169815.
- [4] G. Liao, Y. Zhong, T. Zhang, *J Environ Chem Eng* **2024**, 12, 113346.
- [5] L.G. Ribeiro, A.E.B. Lima, J.F. Cruz-Filho, R.Y.N. Reis, A.J.T. da Silva, R.M.P. da Silva, R.A. Antunes, G.E. Luz, V.P.S. Caldeira, A.G.D. Santos, *Environmental Science and Pollution Research* **2025**, 32, 4150.
- [6] G.S. Sales, A.A.C. França, J.F. Cruz-Filho, C.A.F. Moraes, A.R. Silva Neto, A.G.C. Sales, R.S. Santos, G.E. Luz Jr, *J Environ Chem Eng* **2023**, 11, 110335.
- [7] S. Chalupniczak, I. Nowak, A. Wawrzyńczak, *Int J Mol Sci* **2023**, 24, 2165.
- [8] J. Macêdo Guedes, F. Rodrigo Dantas Fernandes, A. Paula Batista dos Santos, M. Martins dos Santos Neto, A. Magno Rodrigues Teixeira, E. Silva Marinho, J. Eire Silva Alencar de Menezes, K. Gráculio Vieira Garcia, A. Gabriella Dias Santos, H. Silva dos Santos, *Mater Lett* **2023**, 345, 134512.
- [9] M.M. Araújo, L.K.R. Silva, J.C. Sczancoski, M.O. Orlandi, E. Longo, A.G.D. Santos, J.L.S. Sá, R.S. Santos, G.E. Luz, L.S. Cavalcante, *Appl Surf Sci* **2016**, 389, 1137.
- [10] F. Kleitz, S. Hei Choi, R. Ryoo, *Chemical Communications* **2003**, 2136.
- [11] S.B. Patil, B. Kishore, K. Manjunath, V. Reddy, G. Nagaraju, *Int J Hydrogen Energy* **2018**, 43, 4003.
- [12] A. Le Bail, H. Duroy, J.L. Fourquet, *Mater Res Bull* **1988**, 23, 447.
- [13] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Pure and Applied Chemistry* **2015**, 87, 1051.
- [14] K. Subramaniyan, P. Arumugam, *Journal of Porous Materials* **2016**, 23, 639.
- [15] Z. Navaei, M.A. Zanjanchi, *SN Appl Sci* **2020**, 2, 1037.
- [16] J.N. Appaturi, M.R. Johan, R.J. Ramalingam, H.A. Al-Lohedan, J.J. Vijaya, *RSC Adv* **2017**, 7, 55206.
- [17] D.S. Conceição, C.A.L. Graça, D.P. Ferreira, A.M. Ferrara, I.M. Fonseca, A.M. Botelho do Rego, A.C.S.C. Teixeira, L.F. Vieira Ferreira, *Microporous and Mesoporous Materials* **2017**, 253, 203.
- [18] A.H. Khalbas, T.M. Albayati, I.K. Salih, N.M.C. Saady, S. Zendejboudi, *Arab J Sci Eng* **2025**.
- [19] J.B.G. e Silva, E. Rigoti, S. Pergher, *Results in Materials* **2021**, 9, 100162.