

CARACTERIZACIÓN TEXTURAL POR ADSORCIÓN DE NITRÓGENO Y DIÓXIDO DE CARBONO DE CARBONES NANOPOROSOS A PARTIR DE LA ZEOLITA MCM-22

D. Barrera¹; J. Villarroel-Rocha¹; E. Basaldella²; J. Tara²; K. Sapag¹

1-Departamento de Física (Laboratorio de Sólidos Porosos) – Universidad Nacional de San Luis, Chacabuco N° 917, CP: 5700 – San Luis- SL – Argentina

Teléfono: (54) 2664-423789 – Fax: (54) 2664-436151 – Email: sapag@unsl.edu.ar

2-Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas – Universidad Nacional de La Plata, 47 N° 257, CP: 1900 – La Plata- LP – Argentina

Teléfono: (54) 221-4211353 – Fax: (54) 221-4254277 – Email: eib@quimica.unlp.edu.ar

RESUMEN: Se obtuvieron carbones nanoporosos templados a partir de la zeolita MCM-22. El estudio de la porosidad de estos materiales se llevó a cabo mediante adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K. Adicionalmente, se realizó adsorción de dióxido de carbono a 273 K con el fin de obtener información complementaria sobre la microporosidad estrecha. La evaluación de las propiedades texturales de estos materiales se realizó a partir de las mediciones de adsorción de dichos gases, entre las cuales se analizaron los resultados del volumen de microporos obtenido por diferentes métodos/modelos (Dubinin-Radushkevich, α_s -plot y la teoría del funcional de la densidad) para realizar un estudio completo de la microporosidad de estos materiales.

PALABRAS CLAVE: Carbones nanoporosos templados, MCM-22, caracterización textural

ABSTRACT: Nanoporous carbon template was obtained from the MCM-22 zeolite. The study about the porosity of these materials was carried out by means of nitrogen adsorption-desorption at 77 K. In addition, carbon dioxide adsorption at 273 K was carried out with the aim of obtaining complementary information about the narrow microporosity. Textural properties evaluation of these materials was made from the adsorption measurements of the mentioned gases, where one of them was the micropore volume obtained by different methods/models (Dubinin Radushkevich, α_s -plot and Density Functional Density) in order to obtain a comprehensive study about the microporosity of these materials.

KEYWORDS: Nanoporous carbon template, MCM-22, textural characterization

1. INTRODUCCIÓN.

Los materiales porosos son de gran interés científico y tecnológico debido principalmente a su capacidad para interactuar con átomos, iones y moléculas no sólo en la superficie sino también en el interior (*bulk*) del material (Davis, 20012). Diversos métodos de síntesis y un amplio rango de precursores han sido estudiados para la obtención de diferentes materiales porosos con interesantes propiedades texturales. Entre estos, se encuentran los materiales microporosos inorgánicos como las zeolitas o los tamices moleculares que están

frecuentemente en forma cristalina y presentan distribuciones de tamaño de poros estrechas (con tamaños de poro menores a 2 nm), altas superficies específicas, entre otras, haciendo de ellas materiales adecuados para aplicaciones en adsorción y catálisis. Sin embargo, el pequeño tamaño de poro de estos materiales limita sus futuros usos en otro tipo de aplicaciones tales como síntesis o separación de moléculas grandes.

Es así como los carbones micro-mesoporosos han cobrado gran interés, ya que además de presentar las mismas propiedades de otros materiales porosos tienen naturaleza



hidrofóbica y gran inercia química. Entre estos carbones se encuentran los carbones templados (CT) obtenidos mediante el uso de la técnica de *nanocasting* por medio de la cual es posible producir materiales novedosos en los cuales se puede tener un amplio control de la porosidad y de la estructura ordenada de los materiales finales. En esta técnica, un material poroso inorgánico es escogido como *template* y es impregnado con un precursor de carbón tal como la sacarosa, el alcohol furfurílico, el acetileno, etc. Una vez la mezcla pasa por una etapa de polimerización y pirólisis, el *template* se retira mediante el uso de HF o NaOH. Diferentes *templates* pueden ser utilizados para la obtención de carbones templados, entre ellos sílices porosas, zeolitas, arcillas pilareadas, entre otros. Es así, como debido a esta variedad de plantillas inorgánicas y diferentes fuentes de carbón es posible diseñar materiales con las estructuras carbonosas y tamaños de poro deseados.

Los carbones templados nanoporosos son entonces, una réplica negativa de la estructura porosa de los *templates*. Dependiendo de las condiciones de síntesis, los *templates* inorgánicos y los precursores orgánicos seleccionados, se obtendrán diferentes materiales de carbón microporosos (nanoporosos) con diversas geometrías, tamaños y espesores de pared de poro al igual que diferentes conectividades de los mismos (Dai *et al.*, 2010). Estos materiales presentan propiedades texturales notables, entre las que se destacan superficies específicas de hasta 3000 m²/g y tamaños de poro que van desde unos pocos Angstroms hasta cientos de nanómetros (Lu *et al.*, 2005). Dichas propiedades texturales son generalmente determinadas mediante técnicas de caracterización como la adsorción de gases, donde la adsorción – desorción de N₂ a 77 K es una de las más utilizadas, pero también se utiliza la adsorción de otros gases como el CO₂ a 273 K para complementar el estudio de la microporosidad estrecha de dichos materiales.

Diferentes materiales zeolíticos, han sido estudiados como *templates* por diferentes autores para el desarrollo de carbones nanoporosos. Entre ellos la zeolita Zeolite-β estudiada por Barata-Rodrigues y colaboradores (Barata-Rodrigues *et al.*, 2002), la zeolita Y utilizando la deposición de vapor de propileno estudiada por Kyotani y colaboradores (Ma *et al.*, 2000, 2001), una zeolita natural utilizando alcohol furfurílico como fuente de carbón (Sakintuna y Yürüm, 2006), entre otros.

Entonces, las zeolitas representan un interesante template en el proceso de réplica, debido a que las dimensiones de sus “cajas” y canales son muy similares al tamaño de las moléculas orgánicas que constituyen la réplica. Se ha encontrado que las zeolitas con estructura porosa tridimensional son adecuadas para ser usadas como templates (Kyotany *et al.*, 1997; Sakintuna y Yürüm, 2006). En cambio, las zeolitas con estructura porosa unidimensional no fueron efectivas (Johnson *et al.*, 1997). Es así, como diferentes carbones nanoporosos han sido obtenidos usando zeolitas con estructura porosa tridimensional y reteniendo la forma de la misma (Ma *et al.*, 2002; Barata-Rodrigues *et al.*, 2003; Garsuch y Klepel, 2005).

Dentro de este tipo de zeolitas se encuentra la MCM-22, que es una zeolita microporosa bi- y tridimensional con dos sistemas de poros independientes, uno de ellos tridimensional formado por grandes cavidades cilíndricas interconectadas por canales rectos y oblicuos, y otro bidimensional, formado por canales sinusoidales alrededor del anillo de seis miembros que conecta las cavidades. Este material, por sus características estructurales y químicas resulta de interés para ser utilizado como *template* en el desarrollo de carbones nanoporosos templados. Esta zeolita no ha sido ampliamente explorada como *template*, por lo tanto, los reportes presentados hasta el momento (Srinivasu *et al.*, 2007; Srinivasu *et al.*, 2008) pueden ser enriquecidos con estudios adicionales, principalmente en el estudio de la microporosidad y demás propiedades texturales de estos materiales.

En este trabajo se obtuvo una zeolita MCM-22 a partir de la cual se sintetizó un carbon nanoporoso templado (CNZ). Tanto la zeolita como el CNZ se caracterizaron estructuralmente, mediante difracción de rayos X, y texturalmente por adsorción-desorción de N₂ a 77 K y adsorción de CO₂ a 273 K. Con el fin de evaluar adecuadamente las propiedades texturales a partir de las mediciones de adsorción de los gases mencionados, y utilizando la información de la distribución de tamaño de poros, los resultados obtenidos de diferentes métodos (DR, α_s -plot y DFT) fueron analizados para realizar un estudio completo de la microporosidad de estos materiales.

2. EXPERIMENTAL

Se sintetizaron una zeolita tipo MCM-22 y un carbón nanoporoso templado (CNZ) utilizando como *template* dicho material zeolítico.

2.1. Zeolita MCM-22

Este material fue sintetizado basándose en el proceso descrito por Corma *et al.* (1995) y adaptado por Basaldella *et al.* (2008). En esta síntesis se utilizó una relación Si/Al igual a 30, donde 0.92 g de NaAlO₂ y 0.6 g de NaOH fueron disueltos en 124 g de H₂O. A esta solución se le adicionaron 7.6 g de hexametilenoimina y 9.2 g de SiO₂, agitando vigorosamente durante 0.5 h. Los geles resultantes se introdujeron en un autoclave de acero inoxidable agitado a 60 rpm, a una temperatura de 150 °C durante 7 días. Pasado este tiempo, las muestras fueron centrifugadas (a 10000 rpm), lavadas y secadas a 80 °C durante toda la noche. Finalmente el precursor de MCM-22 se calcinó en atmósfera de aire a 580 °C durante 6 h, obteniendo así la zeolita MCM-22.

2.2. Carbón CNZ

La síntesis del carbón CNZ se llevó a cabo basándose en lo reportado por Barrera *et al.* (2013) con algunas modificaciones. La zeolita MCM-22, previo al proceso de síntesis del carbón, se secó a 150 °C durante 12 h para eliminar la humedad presente en el material. El CNZ se obtuvo impregnando la zeolita en una relación en masa de 1:1.3:0.14:5 de MCM-22:sacarosa:H₂SO₄:H₂O la cual fue agitada previamente durante 0.5 h a temperatura ambiente. La zeolita MCM-22 permaneció en agitación con la solución durante 4 h a temperatura ambiente. Posteriormente se llevó a cabo una etapa de secado donde empieza el proceso de polimerización. La etapa de carbonización se llevó a cabo en flujo de nitrógeno, a 900 °C, con una rampa de calentamiento de 3 °C/min durante 4 h. Finalmente, la etapa de eliminación del *template* se realizó con una solución de HF durante 24 h, finalizando con una etapa de secado a 80 °C por 12 h, obteniendo así el CNZ.

3. CARACTERIZACIÓN Y CÁLCULOS

La zeolita MCM-22 y el carbón CNZ se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX) y por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS). Las propiedades texturales de los materiales se estudiaron mediante adsorción-desorción de N₂ y adsorción de CO₂ a 273 K en un equipo de adsorción volumétrico (Quantachrome – Autosorb iQ y Micromeritics – ASAP 2050). Las muestras se desgasaron previamente a una temperatura de 200 °C durante 10 h.

La superficie específica (S_{BET}) se estimó mediante el método de Brunauer, Emmet y Teller utilizando datos de adsorción de N₂ a 77 K a presiones relativas entre 0.03 y 0.1 para la MCM-22 y entre 0.01 y 0.03 para el CNZ; el valor utilizado de área molecular del N₂ fue de 0.162 nm² (Gregg y Sing, 1982). Para la determinación del volumen de microporos ($V_{\mu P}$) se utilizaron los métodos de Dubinin–Radushkevich (DR) (Dubinin, 1960), α_s -plot (Gregg y Sing, 1982) y el de la teoría funcional de la densidad (DFT) (Gor *et al.*, 2012). Para el método α_s -plot se utilizaron como materiales de referencia el carbón negro grafitizado GCB-1 (Nakai *et al.*, 2010) y la sílice hidroxilada no porosa Fransil-I, para el carbón CNZ y la zeolita MCM-22, respectivamente. El volumen total de poros (V_{TP}) se obtuvo mediante la regla de Gurvich (Rouquerol *et al.*, 1999) a una presión relativa de 0.98. Los volúmenes de poro fueron calculados utilizando un valor de densidad de N₂ líquido de 0.808 g/cm³ (Gregg y Sing, 1982). Las distribuciones de tamaño de poros de los materiales estudiados fueron obtenidas por el modelo de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), utilizando el software del Autosorb-iQ 2.0 (Quantachrome Instruments), donde los *Kernels* usados fueron: *i*) “N₂ at 77 K on carbon (slit/cylindr. pore, QSDFT adsorption branch)” y “CO₂ at 273 K on carbon” para el carbón CNZ; y *ii*) “N₂ at 77 K on silica (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch)” para la zeolita MCM-22.



4. RESULTADOS

4.1. Difracción de rayos X y Espectrometría de dispersión de energía de rayos X

En la Figura 1 se muestran los difractogramas del carbón *CNT* y el de la *MCM-22*. La muestra *CNZ* exhibe un amplio pico entre 22 y 25 ° (d_{002}) así como también uno con menor intensidad alrededor de 43° de 2θ , correspondiente al espaciado basal d_{100} del carbono tipo grafito.

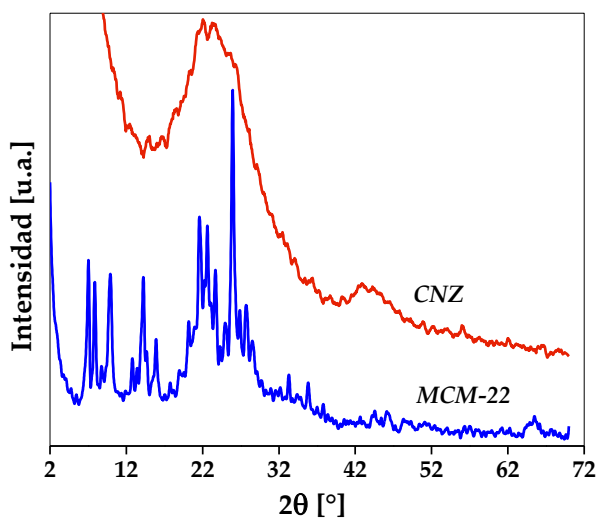


Figura 1. Difracción de rayos X de la zeolita *MCM-22* y el carbón *CNZ*.

Por otro lado, la desaparición de los picos característicos de la zeolita *MCM-22* indican que el proceso de eliminación del *template* fue efectivo y las condiciones de síntesis en general del *CNZ* fueron adecuadas. Lo anterior está en acuerdo con los resultados del análisis de la Tabla 1, donde se

encontró un alto contenido de carbono en el *CNZ* y un porcentaje bajo (o nulo) de impurezas (oxígeno, aluminio y silicio).

Tabla 1. Análisis con EDS de *CNZ* y *MCM-22*.

Muestra	C (%)	O (%)	Al (%)	Si (%)
<i>CNZ</i>	93	7	--	--
<i>MCM-22</i>	9	23	5	63

4.2. Adsorción de gases

En la Figura 2a se muestran las isotermas de adsorción – desorción de N_2 a 77 K de la *MCM-22* y del *CNZ*, y en la Figura 2b la isoterma de adsorción de CO_2 a 273 K del *CNZ*. Se puede observar que la isoterma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K del *CNZ* es una Tipo IIB con un bucle histéresis Tipo H3, según la clasificación de la IUPAC (Sing et al., 1985). En cambio, la isoterma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de la *MCM-22* es una Tipo I con un bucle de histéresis Tipo H3. En ambas isotermas se puede observar el rápido crecimiento del volumen adsorbido a bajas presiones relativas, indicando que dichos materiales son microporosos, de los cuales el *CNZ* es el que posee la mayor cantidad adsorbida en este rango de presiones relativas, lo cual indica un mayor volumen de microporos, tal como se puede observar en la Tabla 2. Adicionalmente, en estas isotermas (Figura 2a), se puede observar un crecimiento abrupto de la cantidad adsorbida a presiones relativas cercanas a 1, indicando que dichos materiales, además de poseer microporos, presentan mesoporos grandes y/o macroporos, de los cuales el que presenta un mayor crecimiento en la cantidad adsorbida es el *CNZ*, indicando que este material es micro-mesoporoso.

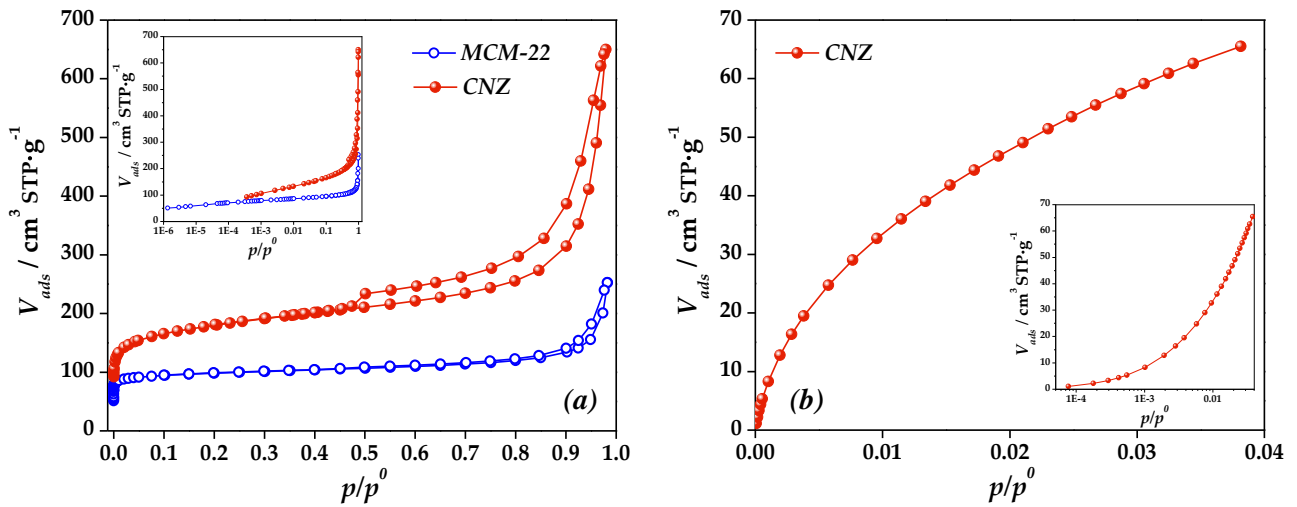


Figura 2. a) Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de la zeolita MCM-22 y el carbón CNZ; y b) Isotherma de adsorción de CO_2 a 273 K del carbón CNZ.

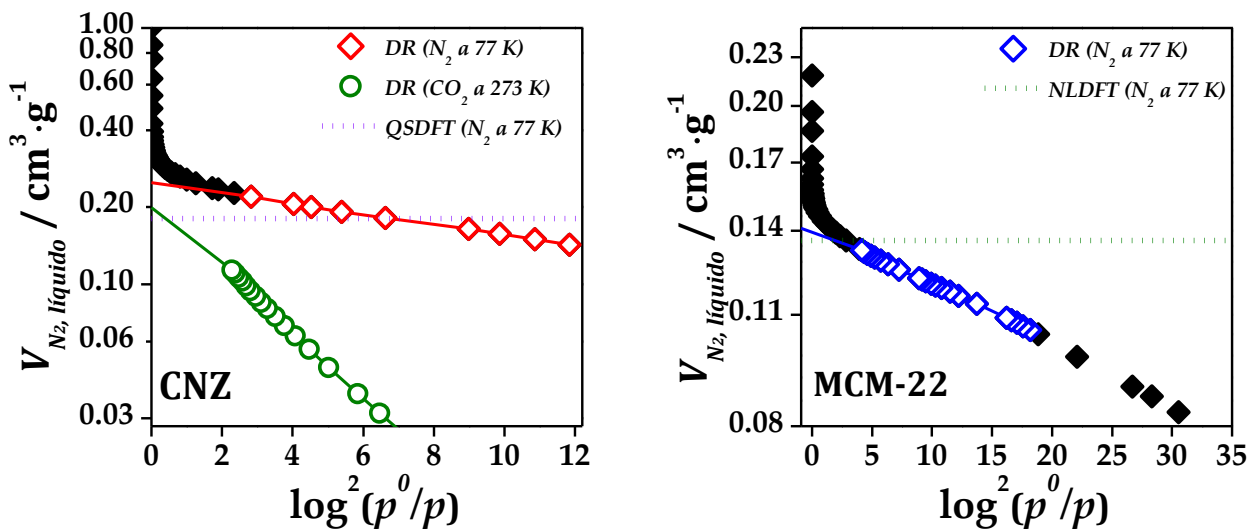


Figura 3. Gráfico de DR para la determinación del volumen de microporos del material: a) CNZ utilizando datos de adsorción de N_2 a 77 K y CO_2 a 273 K; y b) MCM-22 utilizando datos de adsorción de N_2 a 77 K. La línea punteada representa el volumen de microporos obtenido por el método DFT.

Por otro lado, en la Figura 2b, se observa que la isoterma de adsorción de CO_2 a 273 K de la CNZ presenta una importante cantidad adsorbida, y además, tiene una cierta curvatura lo cual indica que este material posee microporosidad estrecha.

Para realizar el estudio de la determinación del volumen de microporos, se muestra en las Figuras 3 y 4 las gráficas (o curvas) de los métodos de DR y α_s -plot, respectivamente, tanto de la zeolita como del CNZ, los cuales están comparados

con el volumen de microporos obtenido por el método DFT.

Analizando los resultados obtenidos con el método DR, en la Figura 3a (resaltando que el eje Y está en escala logarítmica), se puede observar que el $V_{\mu P}$ (que es el valor del intercepto a $\log^2(p^0/p) = 0$) del CNZ obtenido con N_2 a 77 K sobre estima el $V_{\mu P}$ con respecto a los obtenidos con el método DFT (N_2 a 77 K) y DR (CO_2 a 273 K). Este hecho es debido, como fue reportado previamente (Villarroel-Rocha et al., 2013), a que

el CNZ presenta una importante cantidad de mesoporos, tal como se mencionó anteriormente. En cambio, en la Figura 3b, se puede observar que el $V_{\mu P}$ de la MCM-22 está en acuerdo con el obtenido por el método DFT (N_2 a 77 K), debido a que este material es esencialmente microporoso.

Por otro lado, analizando los resultados obtenidos con el método α_s -plot (Figura 4), se puede observar que el $V_{\mu P}$ (que es el valor del intercepto a $\alpha_s = 0$) determinado por este método, para ambos materiales, esta en acuerdo con el obtenido por el método DFT (N_2 a 77 K), mostrando así la eficacia de este método.

En la Tabla 2 se presentan las propiedades texturales del carbón CNZ y de la zeolita MCM-22, donde el $V_{\mu P}$ reportado es el obtenido con α_s -plot.

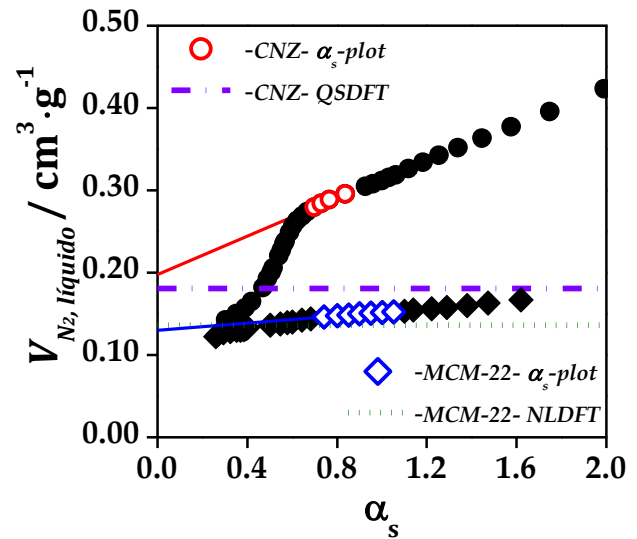


Figura 4. Curva α_s para la determinación del volumen de microporos del CNZ y de la MCM-22. Las líneas punteadas representan el $V_{\mu P}$ obtenidos por el método DFT.

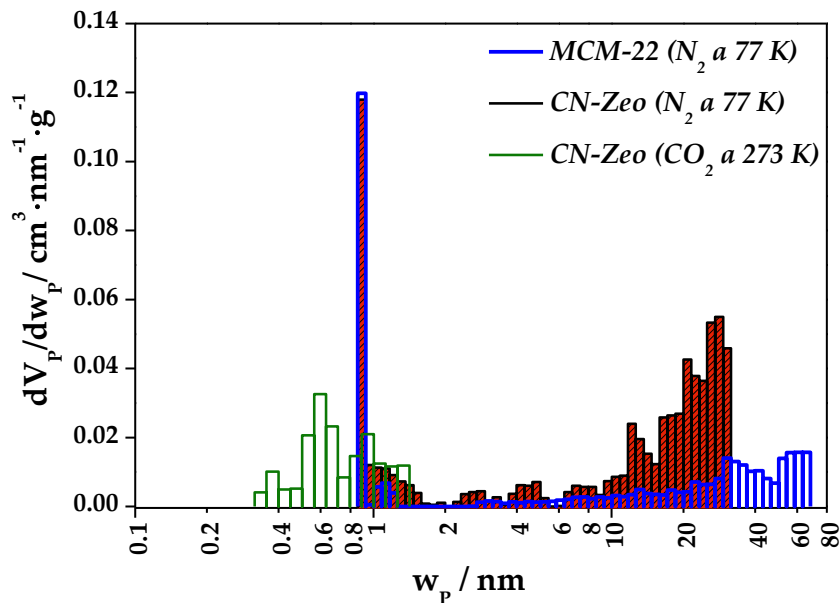
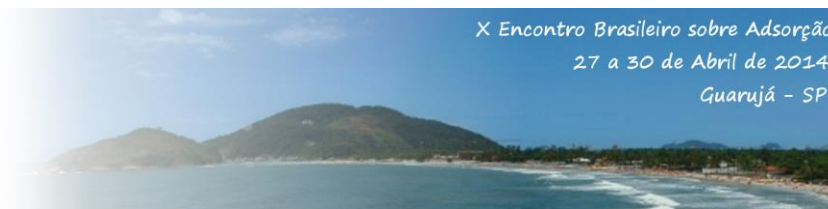


Figura 5. Histograma de la distribución de tamaño de poros de la zeolita MCM-22 y el carbón CNZ obtenidos con el método DFT utilizando datos de adsorción de N_2 a 77 K y CO_2 a 273 K.

Tabla 2. Propiedades texturales de CNZ y MCM-22

Propiedad textural	MCM-22	CNZ
S_{BET} [m^2/g]	380	660
$V_{\mu P}$ (N_2 a 77 K) [cm^3/g]	0.13	0.20
$V_{\mu P}$ (CO_2 a 273 K) [cm^3/g]	--	0.20
V_{TP} [cm^3/g]	0.35	1.00

La Tabla 2 muestra que el CNZ, con respecto a la MCM-22, presenta mayores valores de superficie específica, volumen de microporos y volumen total de poros. Es importante resaltar que el volumen de microporos del CNZ obtenido a partir de datos de adsorción de CO_2 utilizando la ecuación de DR es similar al estimado con datos de adsorción de N_2 a 77 K. Además, se puede observar que el carbón CNZ presenta un 80 % de mesoporosidad (respecto al V_{TP}).



En la Figura 5 se muestran los histogramas de las distribuciones de tamaño de poros de la zeolita MCM-22 y del carbón CNZ obtenidos por adsorción de N_2 a 77 K y en el caso del CNZ también por adsorción de CO_2 a 273 K. En esta figura se puede apreciar que la zeolita MCM-22 presenta una gran cantidad de poros en la zona microporosa (alrededor de 0.86 nm) con una leve cantidad de poros de mayor tamaño (entre 30 y 70 nm). En el caso del CNZ, se observa la presencia de una gran cantidad de microporos en la misma zona de la MCM-22. Adicionalmente, se puede observar un importante aporte de poros en la zona mesoporosa (entre 10 y 30 nm).

Finalmente, en la Figura 5 se puede observar que el N_2 muestra que toda la cantidad del volumen de microporos está localizado alrededor de 0.86 nm, sin embargo, el CO_2 permite ver que toda esta cantidad de volumen de microporos está distribuida entre 0.3 y 1.2 nm. Y como se mencionó anteriormente, que el volumen de microporos del carbón CNZ obtenido con CO_2 y N_2 fue el mismo. Todo esto indicaría que el N_2 (para este material en particular) identifica todos los microporos en una región fija mientras que el CO_2 logra ver con una gran definición la distribución de los mismos.

5. CONCLUSIONES

Se obtuvo un carbón templado micro-mesoporoso a partir de la zeolita MCM-22 mediante la técnica de *nanocasting*.

Los valores de las propiedades texturales evaluadas del CNZ obtenido fueron superiores a las presentadas por el template MCM-22.

El volumen de microporos de la MCM-22 evaluado tanto por el método DR como por α_s -plot coincidieron con el obtenido por el método DFT.

El volumen de microporos del carbón CNZ evaluado por el método DR presentó una sobreestimación con respecto a los métodos DFT y α_s -plot, los cuales coincidieron entre sí, debido a la importante mesoporosidad que presenta este material carbonoso.

Los resultados del estudio de la microporosidad del carbón CNZ mostraron que, además de caracterizar mediante adsorción de N_2 a 77 K, es necesario complementar el estudio con adsorción de CO_2 a 273 K, debido a que este último puede identificar con buena definición la

distribución de tamaño de los microporos estrechos.

6. REFERENCIAS

- BARATA-RODRIGUES, P. M.; MAYS, T. J.; MOGGRIDGE, G. D. Structured carbon adsorbents from clay, zeolite and mesoporous aluminosilicate templates. *Carbon*, v. 41, p. 2231-2246, 2003.
- BASALDELLA, E. I.; LEGNOVERDE, M. S.; PONZI, E. N.; TARA, J. C.; FIRPO, N.; SOTO, E. L. Amine modified, micro-mesoporous matrices for CO_2 retention: effect of occluded templates on performance. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, v. 174(A), p. 619-622, 2008.
- CORMA, A.; CORELL, C.; PÉREZ-PARIENTE, J. Synthesis and characterization of the MCM-22 zeolite. *Zeolites*, v. 15, p. 2-8, 1995.
- DAI, W.; ZHENG, M.; ZHAO, Y.; LIAO, S.; JI, G.; CAO, J. Template synthesis of three-dimensional cubic ordered mesoporous carbon with tunable pore sizes. *Nanoscale Res. Lett.*, v. 5, p. 103-107, 2010.
- DAVIES, G. M.; SEATON, N. A. Predicting adsorption equilibrium using molecular simulation. *AIChE J.*, v. 46, p. 1753-1768, 2000.
- DUBININ, M. M. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. *Chem. Rev.*, v. 60, p. 235-241, 1960.
- GARSUCH, A.; KLEPEL, O. Synthesis of ordered carbon replicas by using Y-zeolite as template in a batch reactor. *Carbon*, v. 43, p. 2330-2337, 2005.
- GOR, G. Y.; THOMMES M.; CYCHOSZ, K. A.; NEIMARK, A. V. Quenched solid density functional theory method for characterization of mesoporous carbons by nitrogen adsorption. *Carbon*, v. 50, p. 1583-1590, 2012.
- GREGG, S. J.; SING, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, New York, 2nd Edn, Academic Press, 1982.
- JOHNSON, S. A.; BRIGHAM, E. S.; OLLIVIER, P. J.; MALLOUK, T. E. Effect of micropore topology on the structure and properties of zeolite polymer replicas. *Chem. Mater.*, v. 9, p. 2448-2348, 1997.
- KYOTANI, T.; NAGAI, T.; INOUE, S.; TOMITA, A. Formation of new type of porous carbon by carbonization in zeolite nanochannels. *Chem. Mater.*, v. 9, p. 609- 615, 1997.



LU, A.-H.; LI, W.-C.; SCHMIDT, W.; SCHÜTH, F. Template synthesis of large pore ordered mesoporous carbon. *Micropor. Mesopor. Mater.*, v. 80, p. 117-128, 2005.

MA, Z.; KYOTANI, T.; TOMITA, A. Synthesis methods for preparing microporous carbons with a structural regularity of zeolite Y. *Carbon*, v. 40, p. 2367-2374, 2002.

NAKAI, K.; YOSHIDA, M.; SONODA, J.; NAKADA, Y.; MASAKO, H.; NAONO, H.J. High resolution N₂ adsorption isotherms by graphitized carbon black and nongraphitized carbon black – α_s -curves, adsorption enthalpies and entropies. *J. Colloid. Interf. Sci.*, v. 351, p. 507-514, 2010.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, methodology and applications*, San Diego, CA, U.S.A. Academic Press, 1999.

SAKINTUNA, B.; YÜRÜM, Y. templated porous carbon: a review article. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 44, p. 2893-2902, 2005.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure & Applied Chemistry*, v. 57(4), p. 603-619. 1985.

SRINIVASU, P.; VINU, A.; GOKULAKRISHNAN, N.; ANANDAN, S.; ASTHANA, A.; MORI, T.; ARIGA, K. Novel microporous carbon material with flower like structure templated by MCM-22. *Carbon*, v. 7, p. 2913-2916, 2007.

SRINIVASU, P.; VINU, A.; HISHITA, S.; SASAKI, T.; ARIGA, K.; MORI, T. Preparation and characterization of novel microporous carbon nitride with very high surface area via nanocasting technique. *Micropor. Mesopor. Mater.*, v. 108, p. 340-344, 2008.

VILLARROEL-ROCHA, J., BARRERA, D.; GARCÍA BLANCO, A.A.; ROCA JALIL, M.E.; SAPAG, K. Importance of the α_s -plot method in the characterization of nanoporous materials. *Adsorpt. Sci. Technol.*, v. 29, p. 165-183, 2013.