

Síntesis y Caracterización de HfO₂ Soportado en SBA-15 como Catalizador en la Descomposición de 2-Propanol

MC Hugo Alberto Velasco Ocejo¹, Dra. María Isabel Arregoitia Quezada², Dr. Ricardo García Alamilla³, Dr. José Luis Rivera Armenta⁴

Resumen: En años recientes se ha optado por soportar metales activos catalíticamente en materiales con estructura mesoporosa ordenada y con alta área específica, de tal manera que el metal se encuentre disperso en la superficie del soporte y se pueda maximizar sus propiedades catalíticas. En el presente trabajo siguiendo los lineamientos anteriores, se prepararon soportes del tipo SBA-15 y se modificaron *in-situ*, con dos cargas de óxido de Hafnio (3 y 5% peso), durante la síntesis para estudiar su efecto sobre la acidez superficial. Los tres materiales preparados fueron caracterizados por Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, adsorción física de nitrógeno, Microscopía electrónica de barrido, Titulación potenciométrica con n-butilamina y Análisis térmicos. La SBA-15 pura y las modificadas con HfO₂ presentaron las características típicas de los materiales mesoporosos como son alta área específica y estructura hexagonal conservando estas características con el aumento del contenido del metal, mostrando los tres materiales acidez del tipo Lewis. Los catalizadores fueron evaluados en la descomposición de 2-propanol produciendo esencialmente propeno producto de reacción vía un mecanismo de deshidratación.

Palabras clave: Catálisis heterogénea, Catalizadores ácidos, descomposición de alcoholes, Materiales Mesoporosos, óxidos metálicos soportados.

Introducción

A partir de la segunda mitad del siglo XX, diversos metales de transición se han usado como catalizadores en reacciones químicas, sin embargo, la utilización de estos metales directamente en el sistema de reacción presentaba desventajas como el envenenamiento, problemas de difusión de reactivos así como dificultad para su recuperación o reutilización. Por ese motivo, en años recientes se ha optado por soportar los catalizadores heterogéneos en materiales con estructura porosa, de tal manera que la fase activa del catalizador se encuentre secuestrada dentro del material de soporte y pueda minimizar las desventajas mencionadas anteriormente.

Los materiales con base en óxido de silicio, como son la gama de materiales de la familia de las MCM's o SBA's se han venido estudiando ampliamente en los últimos años, particularmente como soportes catalíticos o bien como materiales adsorbentes, ya que presentan características deseables para realizar esta doble función, entre ellas alta área específica, poros de tamaño uniforme y la posibilidad de la funcionalización de su estructura (Shinde et al., 2021). Dentro de estos materiales, en particular destaca la SBA-15 por su distribución mesoporosa y su estructura hexagonal bien definida en sinergia con gran resistencia térmica y mecánica (Chytill et al., 2008). En la literatura, se destaca la modificación de este material con diversos metales, (Ni, Mo, Ti, Zr, etc) y se evalúan en diversas reacciones de interés comercial (Pérez-López et al., 2017). No obstante, el hafnio, metal de transición con características similares al titanio y al circonio se ha estudiado escasamente, sin embargo se ha reportado que el óxido de hafnio presenta acidez tipo Lewis, lo que lo hace atractivo para reacciones químicas demandantes de esta propiedad.

En el presente trabajo se prepararon soportes SBA-15 y se modifica *in-situ* con dos cargas de óxido de Hafnio para estudiar su efecto sobre la acidez.

Metodología

La preparación del soporte SBA-15 y los catalizadores HfO/SBA-15 se reportan a continuación y posteriormente se indican las técnicas analíticas de caracterización físico-química que se usaron para estudiar la formación, estructura y acidez de los materiales con base en lo reportado en la literatura para esta clase de materiales catalíticos.

Síntesis del soporte SBA-15

La síntesis de SBA-15 se realizó de acuerdo a lo reportado por Karina Cruz et al (2017), para tal fin se pesaron 4.5 g de Pluronic P123 y se diluyeron en 308 mL de una solución 1.5M de HCl, posteriormente se agregó 9.1 mL de

¹ MC Hugo Alberto Velasco Ocejo es tesista del Doctorado en Ciencias de Materiales del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero. hugo.vo@cdmadero.tecnm.mx (autor corresponsal)

² Dra. María Isabel Arregoitia Quezada es Profesora en el Instituto Tecnológico de Ciudad Madero.

³ Dr. Ricardo García Alamilla es Profesor Investigador del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, adscrito al Centro de Investigación en Petroquímica. ricardo.ga@cdmadero.tecnm.mx

⁴ Dr. José Luis Rivera Armenta, Profesor Investigador del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero.

TEOS (99%, Aldrich Chemical Co.). La solución resultante se agitó vigorosamente durante 24 horas a 40°C, inmediatamente después la mezcla se introdujo en un reactor tipo batch y la mezcla se sometió a un tratamiento hidrotérmico durante 24 h a 100 °C usando para ello una mufla Thermolyne. El sólido obtenido se recuperó por filtración y se lavó varias veces con agua destilada Quantacrom; el SBA-15 hidratado se recuperó y se secó a temperatura ambiente por 12h y finalmente se calcinó a 600°C por 6 horas en un flujo de aire extraseco, el soporte obtenido se denominó SBA-15.

Síntesis del catalizador HfO/SBA-15

Para la síntesis del catalizador HfO/SBA-15, se preparó inicialmente una solución de Tetracloruro de Hafnio 0.4M (98%, Aldrich Chemical Co.) y se mezcló con KOH (90%, Aldrich Chemical Co.) dejando ambos compuestos en contacto durante 0.5h, pasado el tiempo especificado, se recuperó un precipitado color blanco, este último se separó del medio de reacción por decantación y se agregó inmediatamente a la mezcla precursora del SBA-15, adicionándolo justo después de haber agregado el TEOS, durante esta etapa de la síntesis, el óxido de Hafnio se ancló en la estructura de la SBA-15, los catalizadores obtenidos se denominaron 3HfO/SBA-15 y 5HfO/SBA-15.

Caracterización de los materiales

La caracterización de los catalizadores y soporte se realizó para conocer sus propiedades físico-químicas. En particular, los grupos funcionales característicos de la SBA-15 y de HfO/SBA-15 se determinaron por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier usando un espectrómetro infrarrojo marca Perkin-Elmer modelo *spectrum* 100 empleando pastillas de KBr y 16 escaneos/paso. La morfología de la SBA-15 se determinó mediante un microscopio JOEL JSM-7401F a 20KV. La máxima fuerza ácida y la concentración de sitios ácidos se determinó de acuerdo a la técnica reportada por Gina Pechi y Ruby Cid (1985), con esta finalidad se tituló 100 mg de catalizador disuelto en n-butilamina (99%, Aldrich Co) con una solución 0.025 N de n-butilamina, el volumen total gastado de la solución para neutralizar los sitios ácidos permitió determinar la concentración o número de sitios ácidos en los catalizadores y soporte, mientras que el primer punto de la neutralización dio a conocer la máxima fuerza ácida (MFA). El área específica y propiedades texturales se obtuvieron por adsorción física a temperatura de nitrógeno líquido en un equipo volumétrico. La transformación del 2-propanol se evaluó en un sistema de reacción a flujo continuo empleando un reactor de vidrio en forma de U inmerso en un horno eléctrico dispuesto en línea a un Cromatógrafo de Gases-FID marca Varian modelo 3400 equipado con una columna de parapak Q de 2 metros de longitud.

Resultados y Análisis

Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR)

El soporte de SBA-15 y los dos catalizadores HfO/SBA-15 presentaron las bandas características de materiales compuestos por óxido de silicio, en 1040 y 810 cm^{-1} se observan las vibraciones de los enlaces Si-O-Si de acuerdo a lo reportado por Sahu et al., 2008. Karina Cruz y cols., 2017, 2018 reportaron señales idénticas para soportes SBA-15 preparados con idéntica metodología pero modificaron con ácido fosfórico. Por otra parte, las bandas entre 3250-3500 cm^{-1} son características de grupos OH estructurales, mientras que la banda a 1630-1640 cm^{-1} identifica a moléculas de agua adsorbida físicamente tal y como lo reporta Lee et al., (2017). Los espectros infrarrojos del soporte de SBA-15 y de los catalizadores 3% HfO/SBA-15 y 5% HfO/SBA-15 se muestran en la Figura 1.

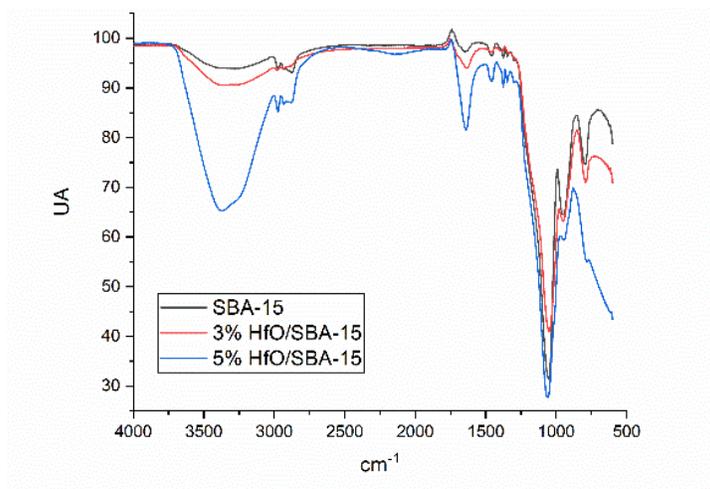


Figura 1. Espectros FTIR de SBA-15 y HfO/SBA-15

O'dell y cols. (2008), reportaron que alrededor de los 900cm⁻¹ se identifica una banda relativa a vibraciones características de los enlaces Si-O-Hf, sin embargo estas señales se empalman con las bandas intensas del óxido de silicio y no es posible identificarlas fácilmente mediante el espectro infrarrojo. Por otra parte, la elevada intensidad observada en las señales a 3250-3500 cm⁻¹ en el catalizador 5%HfO/SBA-15 respecto al soporte SBA-15 y 3%HfO/SBA-15 pone de manifiesto la existencia de una mayor cantidad de grupos OH estructurales y estos pueden funcionar como punto de anclaje para los átomos de Hafnio.

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Las figuras 2 y 3 corresponden a las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) del soporte SBA-15 y del catalizador 5%HfO/SBA-15. En ambas imágenes se observó que la morfología de la SBA-15 es del tipo fibrosa con partículas de tamaño uniforme fuertemente compactadas (Verma et al., 2020). En el catalizador 5%HfO/SBA-15 la imagen de la micrografía muestra que la morfología básica del SBA-15 persiste a pesar de la carga del 5% del Hafnio; no obstante, se aprecian partículas individuales con tendencia a separarse de la estructura central de la fibra y con forma más redondeada, el cambio de la morfología observado se asume es debido a la introducción del óxido de hafnio en la estructura de la SBA-15.

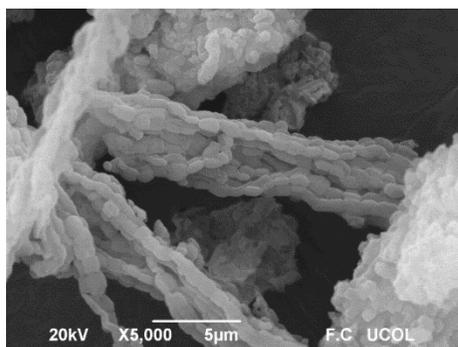


Figura 2. Micrografía MEB de SBA-15

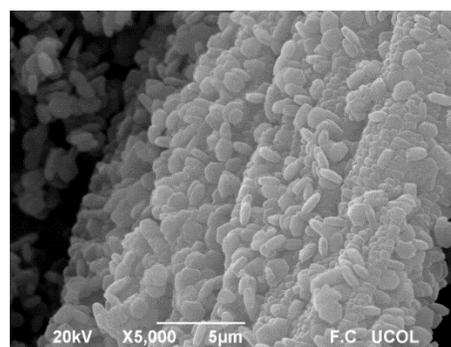


Figura 3. Micrografía MEB de 5% HfO/SBA-15

De acuerdo con Aguado y Colaboradores (2010), la modificación morfológica de la SBA-15 depende de la etapa en la que se introduzca el dopante, es decir, la morfología del material sufre alteraciones respecto a su estructura morfológica básica, dependiendo si el modificador o dopante se añadió durante la etapa de síntesis o posteriormente; por otro lado, la estructura interna de la SBA-15 únicamente se modifica si la carga añadida del modificador es excesiva, lo cual influye reduciendo el área superficial y los volúmenes de poro.

Titulación potenciométrica con n-butilamina

Los resultados obtenidos mediante titulación potenciométrica con n-butilamina se muestran en la tabla 1. La clasificación de la máxima fuerza de los sitios ácidos (MFA) usada en este trabajo se basó en la escala reportada para esta técnica por Gina Pechi y Ruby Cid., (1985) y por Benhmid y colaboradores (2018), en la cual la lectura de ambiente ácido de una suspensión leído por un electrodo en mV da idea de la fuerza de sitios ácidos de acuerdo a la siguiente escala ($E > 100$ mV sitio muy fuerte, $0 < E < 100$ mV sitio fuerte; $-100 < E < 0$ mV sitio débil y $E < -100$ mV sitio muy débil). A partir de los datos obtenidos en la neutralización de los sitios ácidos del soporte de SBA-15 y los catalizadores 3% HfO/SBA-15 y 5% HfO/SBA-15 se observó que la MFA se incrementó con la adición del Hf variando la fortaleza de estos de fuertes a muy fuertes.

Tabla 1. Resultados de la titulación potenciométrica

Muestra	Máxima fuerza ácida (MFA)	Naturaleza de sitios ácidos
SBA-15	-1.4 mV	Débiles
3% Hf/SBA-15	102.2 mV	Fuertes
5% Hf/SBA-15	156.1 mV	Muy fuertes

La fuerza de los sitios ácidos se incrementó con el incremento en la concentración de Hafnio alcanzando 156 mV lo cual identifica sitios ácidos muy fuertes.

Análisis termogravimétricos (TG)

El análisis de TG nos da un panorama de la estabilidad térmica del material; estos análisis permiten conocer cómo la temperatura afecta la muestra calentándola y midiendo la pérdida de peso de la misma.

En la figura 4, se observa el análisis TGA de los materiales preparados, donde, de acuerdo con Maia y colaboradores (2018) se observan diversas etapas de pérdida de peso: la primera se observa debajo de los 60°C correspondiente a una pérdida de peso alrededor de 3% caracterizada por la eliminación de agua absorbida sobre el material. La segunda etapa de descomposición presenta una ligera variación entre materiales, el puro presentó la variación 318°C, mientras los materiales modificados la presentaron a 333 y 337°C respectivamente, esta variación fue causada por la inclusión del Hf en la red de sílice y le añadió una ligera mejora en la resistencia térmica al material. A medida que aumentó la temperatura de calentamiento, se observó un decaimiento mínimo del peso del material: el material puro perdió alrededor del 60%, mientras que los materiales modificados menos del 50% del peso (Berubé y colaboradores 2008).

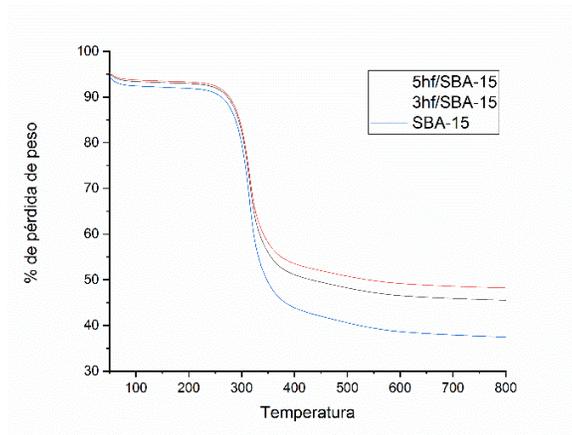


Figura 4. Análisis TGA de los materiales

Fisorción de Nitrógeno

En las Figuras 5a y 5b se muestran las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno correspondientes al soporte SBA-15 y catalizador 3% Hf/SBA-15. Ambas isotermas son del tipo IV, características de sólidos mesoporosos de

acuerdo a la IUPAC (1985), los ciclos de histéresis son parecidas aunque en correspondiente a 3% HfO/SBA-15 ligeramente más cerrada lo cual pone de manifiesto que existe un ligero cambio sobre las propiedades texturales con la introducción del hafnio.

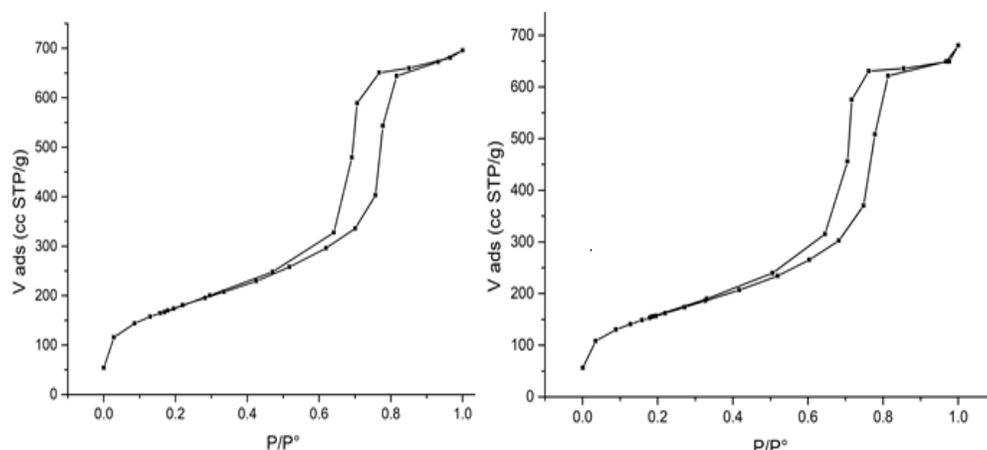


Figura 5. a) Isotherma de absorción de N₂ del soporte SBA-15 puro; b) catalizador 3% HfO/SBA-15

En la figura 6 se muestra el efecto del incremento en el contenido de hafnio sobre el área específica y el volumen de poro para los materiales estudiados. El área específica de la SBA-15 fue de 635 m²/g con un volumen de poro de 1.075 cc/g lo cual concuerda con lo reportado por Kumar et al., (2017). La introducción de 3% y 5% peso de Hafnio causó la reducción del área a 575 y del volumen de poro a 1.05 cc/g, mientras que con la adición del 5% peso de Hf, el área se redujo a 558 m²/g mientras que el volumen de poro descendió a 0.72 cc/g. La introducción del 3% del hafnio causó el bloqueo de parte de la estructura porosa y esto causó un ligero incremento del espesor de pared de la SBA-15: este comportamiento llevó a la reducción del área específica en un 10% aunque el volumen de poro no se modificó en gran extensión. Sin embargo, con el posterior incremento al 5% de Hf, el volumen de poro nuevamente descendió en un 30% respecto a SBA-15 indicando que el espesor de pared aumentó aún más y causó ligero descenso del área específica respecto al material con 3% de Hf.

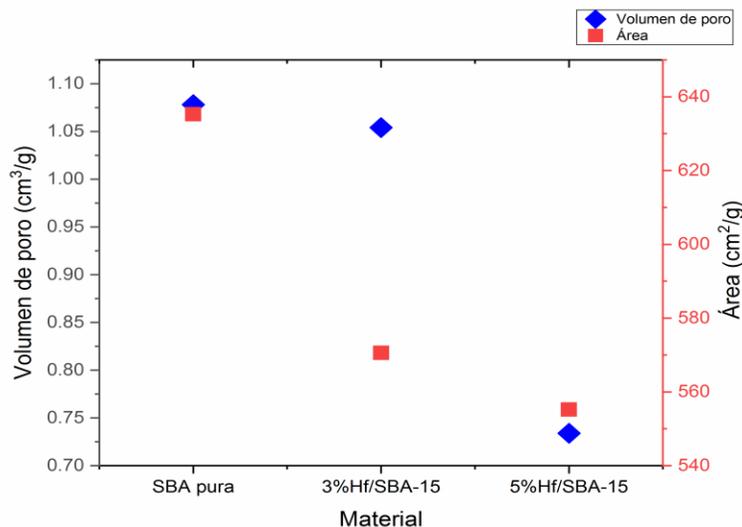


Figura 5. Efecto del contenido de hafnio sobre volumen de poro y área específica.

Descomposición de 2-propanol

La descomposición del 2-propanol es una prueba modelo usada para medir la acidez relativa entre catalizadores, la existencia de sitios ácidos y/o básicos se basa en la distribución de productos, si la descomposición procede vía

deshidratación el catalizador posee sitios ácidos; por otro lado, si la descomposición procede vía deshidrogenación, existen sitios de carácter básico (Bedia et al. 2010). Los materiales se evaluaron en la reacción de descomposición de 2-propanol en un sistema de reacción continuo a presión atmosférica, a la temperatura de 210°C empleando 60 mg de catalizador y un flujo de 40 mL/min de nitrógeno saturado de alcohol en cada prueba. Bajo las condiciones mencionadas, el soporte SBA-15 no mostró actividad catalítica debido a la falta de acidez del material. Bedia (2010) y Pérez (2017) han reportado que la SBA-15 no posee acidez, y esto concuerda con los resultados de la titulación potenciométrica con n-butilamina (ver tabla 1) de este material en la cual se determinó que la MFA es muy débil. En la tabla 2 se reporta la conversión del alcohol y selectividad a propileno obtenida con el catalizador 5% HfO/SBA-15.

Tabla 2. Resultados de la actividad catalítica obtenida en la descomposición de 2-propanol usando el catalizador con 5% HfO/SBA-15.

Tiempo (min)	% conversión de 2-propanol	% Selectividad a Propileno
30	45	95
60	58	95
90	63	98
120	72	100
140	71	98

Los resultados muestran que el hafnio introducido en la SBA-15 generó acidez en el sólido y que esta fue suficiente para efectuar la descomposición del alcohol; el propileno producto de la reacción procede vía deshidratación en correspondencia con los resultados de titulación con n-bta que indican que este material posee sitios ácidos fuertes y estos son los responsables de la actividad catalítica.

Conclusiones

En la presente investigación se sintetizaron soportes mesoporosos tipo SBA-15, a partir de TEOS, con área específica superior a los 600 m²/g tal y como se midió por la adsorción física de nitrógeno siendo los resultados consistentes con isotermas de adsorción tipo IV.

Los análisis termogravimétricos realizados a cada material mostraron tres etapas de pérdida de peso en correspondencia con lo reportado en la literatura para este tipo de materiales. A temperatura baja, menor a 60°C, se observó la remoción de 3% de la masa total del soporte y de los dos catalizadores, en este rango de temperatura se eliminó el agua adsorbida físicamente y que estaba retenida en la estructura mesoporosa del soporte, SBA-15, y de los catalizadores 3% HfO y 5% HfO/SBA-15. El calentamiento posterior a 60°C al que se sometieron los tres materiales causó la combustión de la materia orgánica ocluida en la estructura de los materiales observándose una pérdida de peso de forma brusca y rápida alrededor entre 300-330°C. A temperaturas superiores a 340°C, la pérdida de peso registrada es mínima observándose únicamente ligera reducción del peso entre 340 y 900°C, en esta etapa, ocurre la deshidroxilación del Si(OH)₄, precursor del óxido de silicio, SBA-15, y se van perdiendo grupos OH hasta estabilizar la estructura básica del SiO₂.

Los estudios realizados mediante espectroscopia infrarroja mostraron que existen en soporte, SBA-15, y catalizadores 3% HfO y 5% HfO/SBA-15 grupos OH estructurales, así como enlaces del tipo Si-O-Si y Si-O-Hf, y estos grupos funcionales corroboran la formación de un óxido de silicio y óxido de silicio modificado con hafnio.

La morfología estudiada por microscopia electrónica de barrido mostró que la SBA-15 está constituida por fibras consolidadas de partículas perfectamente ordenadas que son características de este tipo de materiales tal y como ha sido reportado en la literatura por diversos autores. La introducción del óxido de hafnio en la estructura del óxido de silicio, núcleo estructural de la SBA-15, causó un ligero desordenamiento de la estructura básica promoviendo la separación de estas partículas del núcleo de la fibra adquiriendo éstas últimas formas semicirculares. El hafnio además causó el incremento en el espesor de la pared de la SBA-15: este incremento en el espesor de la pared causó que la cantidad de nitrógeno adsorbido por el material se redujera y eso llevó a la reducción del área específica de los catalizadores 3% HfO/SBA-15 y 5% HfO/SBA-15. La reducción del área específica en un catalizador no es deseable aunque los resultados obtenidos se encuentran dentro de lo reportado como óptimo para estos catalizadores.

El objetivo de introducir hafnio en la matriz de la SBA-15 fue estudiar si este metal ayudaba a mejorar la acidez o generaba sitios ácidos en SBA-15. Estos sitios son responsables de que un material presente actividad catalítica y

definen el potencial de un catalizador para su posible uso en una gran diversidad de reacciones químicas que requieran de esta propiedad. Los resultados de la titulación con n-butilamina demostró que la introducción de 3 y 5% de hafnio sí incrementó la acidez de estos catalizadores; ambas concentraciones de hafnio modificaron la fuerza de éstos pasando en su mayoría de sitios ácidos débiles a fuertes y/o muy fuertes. La acidez generada permitió que el catalizador 5% HfO/SBA-15 deshidratara el 2-propanol produciendo principalmente propileno a 210°C. Este producto descomposición del alcohol procedió vía deshidratación y para que se efectúe requiere de sitios ácidos. En conclusión, tanto la técnica de titulación con n-butilamina como la descomposición de 2-propanol indicaron claramente que la introducción de hafnio mejoró e incrementó la acidez del SBA-5, la cual por sí sola, no generó actividad catalítica en la reacción estudiada. Se recomienda replicar el mismo análisis con el fin de validar aún más los hallazgos de la presente investigación.

Referencias

- Aguado, J., Calleja, G., Carrero, A., & Moreno, J. (2010). Morphological modifications of Cr/SBA-15 and Cr/Al-SBA-15 ethylene polymerization catalysts: Influence on catalytic behaviour and polymer properties. *Microporous and mesoporous materials*, 131(1-3), 294-302.
- Bedia, J., Ruiz-Rosas, R., Rodríguez-Mirasol, J., & Cordero, T. (2010). A kinetic study of 2-propanol dehydration on carbon acid catalysts. *Journal of catalysis*, 271(1), 33-42.
- Benhmid, A., Edbey, K., Bukhzam, A., Alhowari, H., Mekhemer, G. A. H., & Zaki, M. I. (2018). Surface acidity of the supported molybdenum oxide catalysts probed by potentiometric titration of n-butylamine. *International Research Journal of Pure & Applied Chemistry*, 16, 1-7.
- Bérubé, F., & Kaliaguine, S. (2008). Calcination and thermal degradation mechanisms of triblock copolymer template in SBA-15 materials. *Microporous and mesoporous materials*, 115(3), 469-479.
- Cruz-Rodríguez, K., García-Alamilla, R., Ramos-Galván, C. E., Paraguay-Delgado, F., Silva-Rodrigo, R., Handy, B. E., & Robles-Andrade, S. (2017). Zirconium and phosphorous modified SBA-15: texture, enhanced acidity and methanol dehydration activity. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 120(1), 371-384.
- Cruz-Rodríguez, K., García-Alamilla, R., Paraguay-Delgado, F., Cárdenas-Galindo, M. G., Handy, B. E., & Reyes-Gómez, J. (2018). Lewis-Brønsted induction acidity in SBA-15 modified with Zr and P. *International Journal of Materials Research*, 109(10), 957-963.
- Chytil, S., Haugland, L., & Blekkan, E. A. (2008). On the mechanical stability of mesoporous silica SBA-15. *Microporous and mesoporous materials*, 111(1-3), 134-142.
- de OliveiraMaia, D., de SouzaChagas, A. M., de Moraes Araújo, A. M., de Mendonça Júnior, A. V., de Lima Ferreira, I. M., Lemos, F. C. D., ... & Gondim, A. D. (2018). Catalytic pyrolysis of glycerol in the presence of Nickel (II) Schiff base complex supported in SBA-15: Kinetic and products (TG-FTIR and PY-CG/MS). *Thermochimica Acta*, 669, 160-168.
- Kumar, S., Malik, M. M., & Purohit, R. (2017). Synthesis methods of mesoporous silica materials. *Materials Today: Proceedings*, 4(2), 350-357.
- Lee, J. J., Chen, C. H., Shimon, D., Hayes, S. E., Sievers, C., & Jones, C. W. (2017). Effect of humidity on the CO₂ adsorption of tertiary amine grafted SBA-15. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(42), 23480-23487.
- O'Dell, L. A., Gunawidjaja, P. N., Holland, M. A., Mountjoy, G., Pickup, D. M., Newport, R. J., & Smith, M. E. (2008). Characterisation of sol-gel prepared (HfO₂)_x(SiO₂)_{1-x} (x= 0.1, 0.2 and 0.4) by ¹H, ¹³C, ¹⁷O and ²⁹Si MAS NMR, FTIR and TGA. *Solid state nuclear magnetic resonance*, 33(1-2), 16-24.
- Pérez-López, G., Ramírez-López, R., & Viveros, T. (2017). Acidic Properties of Si- and Al- Promoted TiO₂ catalysts: Effect on 2-propanol Dehydration Activity”, *Catalysis Today*.
- Sahu, D. R., Hong, L. Y., Wang, S. C., & Huang, J. L. (2009). Synthesis, analysis and characterization of ordered mesoporous TiO₂/SBA-15 matrix: effect of calcination temperature. *Microporous and Mesoporous Materials*, 117(3), 640-649.
- Shinde, P. S., Suryawanshi, P. S., Patil, K. K., Belekar, V. M., Sankpal, S. A., Delekar, S. D., & Jadhav, S. A. (2021). A brief overview of recent progress in porous silica as catalyst supports. *Journal of Composites Science*, 5(3), 75.
- Sing, K. S. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, 57(4), 603-619.
- Verma, P., Kuwahara, Y., Mori, K., Raja, R., & Yamashita, H. (2020). Functionalized mesoporous SBA-15 silica: recent trends and catalytic applications. *Nanoscale*, 12(21), 11333-11363.