

## Theoretical review of the interconnectivity of hierarchical porous materials – characterization by physical adsorption

### Revisão teórica da interconectividade de materiais porosos hierárquicos - caracterização por adsorção física

Article Info:

Article history: Received 2021-10-20 / Accepted 2022-01-01 / Available online 2022-01-12

doi: 10.18540/jcecv18iss1pp13502-01-15e

**Enil Almeida Brescia**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1251-1580>

Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil

E-mail: [brescia.enil@gmail.com](mailto:brescia.enil@gmail.com)

**Wander Luiz Vasconcelos**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4640-7944>

Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil

E-mail: [wlv@demet.ufmg.br](mailto:wlv@demet.ufmg.br)

#### Resumo

Os materiais hierarquicamente estruturados, apresentando vários níveis de porosidades, têm sido pesquisados, devido às suas propriedades, como área superficial elevada, acessibilidade para sítios ativos e controlada difusão de massa. A caracterização desses materiais para determinação do tamanho dos poros, área superficial e distribuição de tamanho de poros é necessária para seleção e otimização do desempenho em muitas aplicações industriais (catálise, adsorção, separação, energia e bioquímica). Esta revisão apresenta os aspectos importantes para a caracterização estrutural de materiais porosos por adsorção de gás, com foco na interconectividade de micro-mesoporos. São apresentados os fundamentos gerais da adsorção para caracterização de materiais utilizando o modelo de poros independentes e o desenvolvimento de estudos teóricos e experimentais para caracterização de materiais com poros interconectados, ilustrados com a caracterização por adsorção avançada. Nos últimos anos, o progresso nas sínteses de materiais mesoporos, os avanços nas técnicas experimentais e da instrumentação comercial, as abordagens microscópicas e os métodos computacionais, resultaram em um grande desenvolvimento na pesquisa para compreender a relação estrutura-propriedade desses materiais hierárquicos. A adsorção de gás é o método mais usado para caracterizar sólidos porosos e está bem estabelecida para modelo de poros independentes. Persiste, no entanto, o desafio para o desenvolvimento de modelos para poros interconectados. Em materiais com poros desordenados, mais esforço de pesquisa no desenvolvimento de técnicas experimentais e de simulação molecular é necessário para compreender o comportamento destes materiais heterogêneos.

**Palavras-chave:** Adsorção. Materiais porosos. Hierarquia de poros. Interconectividade.

#### Abstract

Hierarchically structured materials, with various levels of porosity, have been researched due to their properties, such as high surface area, accessibility to active sites and controlled mass diffusion. Characterization of these materials to determine pore size, surface area and pore size distribution is necessary for selection and performance optimization in many industrial applications (catalysis, adsorption, separation, energy and biochemistry). This review presents important aspects for the structural characterization of porous materials by gas adsorption, focusing on the interconnectivity of micro-mesopores. The general fundamentals of adsorption for the characterization of materials using independent pore model and development of theoretical and experimental studies for the characterization of materials with interconnected pores, illustrated with the characterization by advanced adsorption, were presented. In recent years, the progress in the synthesis of mesoporous

materials, advances in experimental techniques and commercial instrumentation, microscopic approaches and computational methods have shown a great development in research to understand the structure-property relationship of these hierarchical materials. Gas adsorption is the most used method to characterize porous solids and is well established for independent pore modeling. However, the challenge for the development of models for interconnected pores persists. In materials with disordered pores, more research effort in the development of experimental techniques and molecular simulation is needed to understand the behavior of these heterogeneous materials.

**Keywords:** Adsorption. Porous materials. Hierarchy of pores. Interconnectivity.

## 1. Introdução

Na última década, um esforço significativo foi dedicado às aplicações e sínteses de materiais porosos hierarquicamente estruturados, combinando diferentes escalas de porosidade, devido às suas excelentes propriedades, como área superficial elevada, excelente acessibilidade para sítios ativos e maior transporte e controlada difusão de massa. A hierarquia porosa, estrutural, morfológica e de componentes nestes materiais é fundamental para seu alto desempenho em todos os tipos de aplicações (Coasne, 2016; Sun et al., 2016 a).

A caracterização destes materiais porosos, como tamanho dos poros, área superficial, porosidade e distribuição de tamanho de poros é necessária para seleção e otimização do desempenho em muitas aplicações industriais (catálise, adsorção, separação, energia e bioquímica) (Sun et al., 2016 a; Thommes & Cychosz, 2014).

Nos últimos 20 anos, desenvolvimentos importantes foram alcançados tanto no conhecimento da adsorção e do comportamento de fase de fluidos em materiais nanoporosos ordenados e na criação e avanço das abordagens com base na mecânica estatística (Cychosz & Thommes, 2018). As abordagens microscópicas, como a teoria do funcional da densidade não-local (Non-local Density Functional Theory - NLDFT), e métodos baseados na simulação molecular permitem descrever a adsorção e o comportamento dos fluidos nos poros em nível molecular (Evans et al., 1985; Gubbins et al., 2011). Esses avanços foram acompanhados pela introdução de técnicas de adsorção de alta resolução e instrumentação comercial confiável em várias técnicas experimentais, como adsorção de gás, difração de raios X, raios X de pequeno ângulo e espalhamento de nêutrons (SAXS e SANS), porosimetria de mercúrio, microscopia eletrônica (varredura e transmissão), métodos de ressonância nuclear magnética (RMN) e outros (Cychosz & Thommes, 2018; Rouquerol et al., 1999).

A adsorção de gás tem sido o método mais usado para a caracterização textural e de superfície (Rouquerol et al., 2013), porque permite avaliar a gama completa de micro (<2 nm), meso (2–50 nm), e até mesmo macroporos (> 50 nm). Além da adsorção de gás, a porosimetria de mercúrio é usada para a caracterização de macroporos até 400  $\mu\text{m}$  (Cychosz & Thommes, 2018).

As teorias clássicas (Langmuir, Brunauer-Emmett-Teller (BET), e equações de Kelvin em Barrett-Joyner-Halenda (BJH) têm sido usadas para determinar as distribuições de poros (pore size distribution - PSD). Os procedimentos computacionais baseados na teoria do funcional da densidade (density functional theory - DFT) (Lastoskie et al., 1993; Ravikovitch et al., 1998) estão incluídos nos softwares comercialmente disponíveis e fornecem uma avaliação razoavelmente confiável da distribuição de tamanho de nanoporos, desde que a estrutura de nanoporos dada seja compatível com as isotermas kernel DFT escolhidas (Thommes, 2010). Entretanto, esses cálculos são baseados na suposição de um modelo simples de poros, de poros independentes. Com os avanços na síntese de sólidos mesoporosos ordenados com conectividade bem definida, e os avanços na modelagem molecular, é possível explorar como o comportamento da adsorção e dessorção, em uma seção de um sólido poroso, são afetados pela presença de poros interconectados (Nguyen et al., 2013; Schlumberger & Thommes, 2021; Thommes & Cychosz, 2014).

A adsorção física em materiais com somente uma escala de tamanho de poros é relativamente bem estabelecida. Materiais hierárquicos emergentes que combinam diferentes escalas de

porosidade, tem levantado questões importantes sobre a extensão dos métodos de caracterização atuais para sólidos complexos com vários tamanhos de poros (Coasne, 2016; Landers et al., 2013). Esses sólidos porosos têm sido investigados por experimentos e por modelagem/simulação (Gelb & Gubbins, 1999; Monson, 2012). No entanto, devido à complexidade de sistemas de poros reais resultantes de uma ampla distribuição de tamanho de poros e vários tipos de conectividade, a isoterma de adsorção pode ser uma combinação complexa de vários segmentos de poros e de difícil interpretação (Nguyen et al., 2013).

Esta revisão foca nos aspectos importantes para a caracterização estrutural de materiais porosos, por adsorção de gás, com foco na interconectividade de micro-mesoporos. Tem como objetivo contribuir para a compreensão dos mecanismos de adsorção/dessorção, histerese, condensação capilar e a sua importância para a análise de sólidos com poros interconectados. São apresentados os fundamentos gerais da adsorção para caracterização de materiais utilizando o modelo de poros independentes e os recentes estudos teóricos e experimentais para caracterização de materiais com poros interconectados, incluindo as metodologias avançadas de fisissorção (Cychosz et al., 2017; Landers et al., 2013; Schlumberger & Thommes, 2021) para auxiliar na investigação da estrutura de rede de poros e da hierarquia do material.

## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1 Materiais Porosos Hierárquicos

A descrição de sólidos porosos reais é complexa pela existência: i) de diferentes formas de poros no mesmo material, ii) da interconectividade de poros - podem variar em tamanho, forma e localização, e iii) da distribuição de tamanho de poros (Rouquerol et al., 1994). Com base nas recomendações da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), os materiais porosos são divididos em grupos, de acordo com o tamanho dos poros: microporos (< 2 nm), mesoporos (entre 2 e 50 nm), macroporos (>50 nm), ultramicroporos (< 0,7 nm) e supermicroporos (entre 0,7 e 2 nm) (Thommes et al., 2015).

Os sistemas porosos bimodais ou multimodais podem ser especificados como 'hierárquicos' apenas se o sistema geral de poros mostrar uma classificação bem definida, uma estrutura porosa interconectada e apresentar uma boa regularidade de estrutura de poros em cada nível. Seus elementos estruturais devem ter uma função distinta, mas complementar (Chen et al., 2020; Lakes, 1993). Dependendo do padrão de interconectividade entre os diferentes tamanhos de sistemas de poros (níveis de poros), podem ser classificados em: i) Hierarquia tipo I: sistema de poros, em que cada nível (maior) se subdivide em várias espécies de um próximo nível (menor); ii) Hierarquia tipo II: sistemas de poros interconectados de diferentes tamanhos de poros, onde os poros maiores se ramificam em poros menores (Schwieger et al., 2016).

Em contraste com sólidos porosos regulares, não há uma maneira direta e simples de determinar as propriedades estruturais de materiais porosos desordenados, devido à complexidade de sua rede de poros e da sua natureza amorfa (Coasne, 2016).

Os principais esforços de síntese têm sido concentrados na introdução de sistemas hierárquicos de poros em diferentes materiais, tais como zeólitas, carbonos, sílicas e silicatos, cerâmicas, óxidos, celulose, argilas e camadas híbridas. Uma das principais motivações de tal abordagem tem sido superar os obstáculos da acessibilidade, difusão e transporte de massa, limitações associadas a materiais microporosos clássicos (Cychosz et al., 2017).

Uma ampla gama de métodos químicos e físico-químicos pode ser usada para sintetizar materiais porosos hierarquicamente estruturados: modelagem suave, modelagem dura e sem modelagem (Malherbe, 2018). A tecnologia empregada nesses métodos pode ser dividida em 4 tipos: i) tecnologia básica (modelagem de surfactante, replicação, controle sol-gel e pós-tratamento), ii) tecnologia química (modelagem química, separação de fase, processo de zeolitização e auto-formação), iii) replicação relacionada à tecnologia química (modelagem coloidal, processo de bio-

modelagem e modelagem de polímero); e iv) tecnologia físico-química (fluidos supercríticos, secagem por resfriamento, lixiviação seletiva) (Yang et al., 2017).

O método por modelagem suave tem sido geralmente empregado como agentes direcionadores de estrutura para a construção de arquiteturas porosas nos materiais finais. O uso de templates (micelas duplas ou surfactantes de características diferentes, tais como tamanho, forma e composição química) é uma estratégia direta para sintetizar materiais hierárquicos com várias morfologias, sob condições relativamente suaves. Geralmente, esse método tem sido empregado para sintetizar estruturas com duas escalas de dimensões de poros (Chen et al., 2020).

No modelo rígido, os moldes rígidos são geralmente materiais com estruturas relativamente rígidas para orientar o crescimento de materiais por limitação de espaço. Comparado com a abordagem de modelo suave, os métodos de modelagem dura são mais eficazes no controle preciso do tamanho dos poros, devido ao seu forte efeito de confinamento espacial, porém são mais difíceis de remover (Wu et al., 2020).

Um desenvolvimento significativo nas metodologias é o fenômeno de autoformação que pode ser explorado para atingir hierarquias porosas. Materiais hierarquicamente porosos com macroporos paralelos construídos a partir de paredes micro/mesoporosas podem, na ausência de moldes orgânicos, serem obtidos por um processo de hidrólise/condensação espontânea de alcóxidos metálicos (Wu et al., 2020; Yang et al., 2017).

Os métodos mais importantes de síntese de materiais porosos hierárquicos, descritos na literatura são: i) cristalização hidrotérmica – zeólitas, estruturas orgânico-metálicas (MOF's, Metal-organic frameworks); ii) processo sol-gel; iii) métodos de precipitação – sílica gel, sílicas precipitadas, iv) modelagem – sílica mesoporosa; v) réplica; vi) separação de fase – vidro poroso; vii) espumas químicas e/ou físicas induzidas formando polímeros, cerâmicas e espumas (Sun et al., 2016 b; Yang et al., 2017). Em geral, todos esses métodos produzem materiais com um sistema de poros não hierárquico. Para criar um material hierarquicamente poroso, os métodos de preparação mencionados acima devem ser adaptados ou combinados. Assim, as etapas de preparação pós-síntese devem ser aplicadas ou os materiais pré-fabricados com diferentes sistemas de poros devem ser combinados de maneira adequada (Chen et al., 2020; Sun et al., 2016 b).

## 2.2 Adsorção Física

Compreender os princípios dos fenômenos de adsorção de gás e como esses eles estão relacionados às propriedades estruturais é essencial para uma caracterização textural confiável com base em fisissorção (Schlumberger & Thommes, 2021).

A adsorção na interface gás-sólido caracteriza-se por um aumento da concentração das moléculas gasosas na superfície sólida causada por forças de superfície (Malherbe, 2018). O sólido é chamado de adsorvente, o adsorvivo é o gás que é capaz de ser adsorvido e o fluido no estado adsorvido é denominado adsorvato (Gregg & Sing, 1982).

A fisissorção é um fenômeno: i) com um grau de especificidade relativamente baixo, e em altas pressões relativas, geralmente ocorre em multicamadas; ii) é reversível, iii) é exotérmica e a energia envolvida geralmente não é muito maior do que a energia de condensação do adsorvente, porém aumenta quando acontece em poros muito estreitos, e iv) geralmente atingem o equilíbrio rapidamente, com baixo calor de adsorção (Gregg et al., 1982; Lowell et al., 2004; Rouquerol et al., 1999). Em uma superfície sólida, o gás interage predominantemente por forças intermoleculares, como Van der Waals. Outras interações que contribuem para a adsorção são: íon-dipolo, íon-dipolo induzido, dipolo-dipolo e quadrupolo (Lowell et al., 2004; Rouquerol et al., 1999).

As isotermas de adsorção experimentais são geralmente a representação em forma gráfica da relação entre a quantidade de gás adsorvido, por massa do sólido e a pressão de equilíbrio (P)(ou pressão relativa) a uma temperatura conhecida (T) e depende da natureza do sistema gás-sólido (Gregg et al., 1982; Rouquerol et al., 1999).

A forma das isotermas de adsorção de fluidos puros em superfícies planares e materiais porosos depende das forças de interação entre fluido-parede e fluido-fluido, bem como dos efeitos na estabilidade termodinâmica dos fluidos confinados em poros estreitos (Gregg et al., 1982; Lowell

et al., 2004; Rouquerol et al., 1999). A classificação das isotermas de adsorção proposta pela IUPAC fornece um guia destinado a interpretar as isotermas para caracterização estrutural: i) Tipo I – adsorventes microporosos; ii) Tipo II - adsorventes não porosos e macroporosos; iii) Tipo III e Tipo V – não há identificação da multicamada com interações fracas adsorvente-adsorvatos; iv) Tipo IV – adsorventes mesoporosos, com histerese (IVa) e sem histerese (IVb); e vi) Tipo VI – representa a adsorção camada por camada em uma superfície lisa não porosa altamente uniforme (Thommes et al., 2015).

### 2.3 Teoria de Langmuir e Brunauer-Emmett-Teller

O modelo de Langmuir descreve a adsorção de exatamente uma monocamada de moléculas na superfície de um material. Conhecendo a quantidade de gás necessária para formar exatamente uma monocamada e o espaço ocupado por cada molécula, pode-se calcular a área de superfície de um material. No equilíbrio as taxas de adsorção e dessorção são iguais. As suposições da equação de Langmuir são : i) superfície homogênea – sítios de adsorção energeticamente idênticos, ii) adsorção em monocamada e III) moléculas adsorvidas não interagem entre si estreitos (Gregg et al., 1982; Lowell et al., 2004; Rouquerol et al., 1999).

A teoria Brunauer-Emmett-Teller é considerada uma extensão da teoria de Langmuir e introduz algumas hipóteses para simplificação, que admitem a possibilidade de que uma camada tenha a capacidade de adsorver em uma sobreposição de camadas umas sobre as outras (Rouquerol et al., 1999). É assumido que as moléculas superiores em pilhas adsorvidas estão em equilíbrio dinâmico com o vapor. Uma vez que o equilíbrio é dinâmico, a localização real da superfície dos sítios cobertos por uma, duas ou mais camadas pode variar, mas o número das moléculas em cada camada permanecerá constante (Lowell et al., 2004).

Além dos aspectos relacionados à química e à heterogeneidade da superfície, a Equação 1 (equação BET) é aplicável para cálculo da área superficial de superfície de materiais não porosos e mesoporosos com poros largos, mas não é aplicável aos adsorventes microporosos estreitos (Gregg et al., 1982; Lowell et al., 2004; Rouquerol et al., 1999):

$$\frac{(P/p_o)}{V_a [1-(P/p_o)]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} (P/p_o) \quad (1)$$

onde  $V_a$  – volume de gás adsorvido na pressão  $P$ ;  $V_m$  – volume de gás necessário para formação de uma monocamada;  $P/P_o$  – pressão relativa de adsorvato;  $C$  – constante empírica de BET (relacionada à energia de adsorção da 1ª camada)(Lowell et al., 2004).

### 2.4 Mecanismos de Adsorção - Macroscópica

O mecanismo de adsorção em microporos é governado pelas interações gás-sólido. Entretanto, um mecanismo cooperativo incluindo interações fluido-sólido e fluido-fluido pode ocorrer em supermicroporos (entre 0,7 e 2 nm) (Schlumberger & Thommes, 2021). A pressão relativa em que ocorre o preenchimento de poros depende de vários fatores, incluindo o tamanho e a natureza das moléculas do adsorvato, a forma do poro e o seu tamanho efetivo. Os microporos são preenchidos de forma contínua a pressões relativas muito baixas ( $P/P_o < 0,015$ ) (Lowell et al., 2004). Além disso, a capacidade de preenchimento dos microporos é dependente do volume de poros disponíveis e do empacotamento das moléculas adsorvidas (Rouquerol et al., 1999). As abordagens clássicas (termodinâmicas) para caracterização de microporos são: Polanyi, Dubinin-Stoeckli e Horvat-Kawazoe (Gregg et al., 1982; Lowell et al., 2004; Rouquerol et al., 1999).

A adsorção em mesoporos ocorre via condensação do fluido nos poros e depende das interações fluido-parede do poro e das interações fluido-fluido. Tradicionalmente, a condensação de poros pode ser descrita pela Equação 2, que é a equação de Kelvin (Gregg et al., 1982; Rouquerol et al., 1999), que correlaciona o diâmetro do poro e a pressão de condensação nos poros. A equação 3 é a equação modificada de Kelvin para poros cilíndricos é aplicada por vários métodos para a avaliação de mesoporos, incluindo o método BJH (Lowell et al., 2004; Ravikovitch et al.,

1998; Rouquerol et al., 1999). O método BJH é o procedimento padrão para calcular a distribuição do tamanho dos poros em materiais mesoporosos e considera uma camada pré-adsorvida antes do início da condensação nos poros (Schlumberger & Thommes, 2021).

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2\gamma \cos \theta}{RT \Delta\rho(r_p - t_c)} \quad (2)$$

$$-2\gamma V \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -rRT \quad (3)$$

onde: R - constante universal dos gases;  $r_p$  – raio do poro;  $t_c$  – espessura do filme na monocamada antes da condensação no poro,  $\gamma$  - tensão superficial do filme adsorvido, T- temperatura,  $\theta$  – ângulo de contato ( $\theta = 0^\circ$  correspondente ao molhamento completo).

A ocorrência da condensação/evaporação em adsorventes mesoporosos é geralmente acompanhada por histerese (Lowell et al., 2004). A equação de Kelvin não descreve com precisão os efeitos de fluidos confinados e a origem da histerese. Novas abordagens, como a de Broeckhoff e a Teoria de Boer e Saam-Cole podem descrever os mecanismos da condensação nos poros e a histerese (Nguyen et al., 2013). Essas teorias levam em consideração i) a influência do potencial de adsorção no potencial químico onde ocorre a condensação nos poros e ii) o efeito da curvatura na espessura do filme da multicamada adsorvida. No entanto, todas essas teorias termodinâmicas, macroscópicas, não levam em consideração as peculiaridades da região crítica, como os efeitos das interações fluido-parede dos poros e a não homogeneidade do fluido no poro (Rouquerol et al., 1999).

### 2.5 Mecanismos de Adsorção - Microscópica

Os métodos microscópicos, baseados em mecânica estatística, relacionam propriedades macroscópicas ao comportamento molecular permitindo uma descrição mais realista do preenchimento de poros (Rouquerol et al., 1999). As equações da mecânica estatística de fluidos confinados podem ser resolvidas por um procedimento numérico. São baseados no modelo de poro único, que pode não ser preciso para a descrição de sólidos micro-mesoporosos e poros desordenados, mas são amplamente utilizados e considerados como mais precisos para análise de tamanho de micro e mesoporos (Lowell et al., 2004).

Em geral, a abordagem de simulação molecular usa dois métodos: Monte Carlo e Dinâmica Molecular (Lastoskie et al., 2010). O cálculo da adsorção nos poros é realizado de forma mais eficaz usando a Simulação de Monte Carlo, em que o potencial químico, temperatura e volume dos poros são todos especificados. O número de partículas é obtido a partir da simulação para um determinado potencial químico, que por sua vez pode ser relacionado à densidade adsorvida em função da pressão da fase gasosa (Horikawa et al., 2011). Para sistemas complexos que requerem longos tempos de computação uma alternativa é a aplicação de uma teoria aproximada, a DFT, que é o tratamento teórico mais usado para a estimativa das propriedades de equilíbrio (Ravikovitch et al., 1998; Sing et al., 1985). É uma teoria da termodinâmica de fluidos não homogêneos, baseada em energia livre e energia livre de Helmholtz e é construída em torno da distribuição de densidade molecular (Marsh & Rand, 1969).

Os métodos baseados em DFT, particularmente a teoria do funcional da densidade não-local (NLDFE) são considerados métodos padrões de análise de tamanho de poros em materiais nanoporosos (Landers et al., 2013). Isto permite a caracterização de vários sistemas de adsorção devido à disponibilidade de softwares comerciais para vários sistemas de adsorventes e geometria de poros, desde que sejam compatíveis com os sistemas experimentais (Schlumberger & Thommes, 2021).

Em sistemas experimentais de adsorção, o fluido adsorvido em um poro está em equilíbrio com a fase gasosa. O adsorvente sólido é considerado inerte e não deformável, e as interações de adsorção são modeladas por um potencial sólido-fluido ( $V_{ext}(r)$ ) espacialmente distribuído. Com

esta suposição, o estado de equilíbrio de adsorção em um determinado potencial químico do fluido ( $\mu_f$ ) é determinado a partir da minimização do grande potencial  $\Omega_f[\rho(r)]$  ( $\mu$ ,  $V$  e  $T$  constantes) (Equação 4) do fluido confinado no poro e sujeito ao potencial externo ( $V_{ext}(r)$ ). Uma vez que o perfil de densidade é conhecido, a isoterma de adsorção e outras propriedades termodinâmicas, como energia de adsorção, podem ser calculadas (Landers et al., 2013; Lowell et al., 2004).

$$\Omega_f[\rho_f(r)] = F_f[\rho(r)] - \int dr \rho_f(r) (\mu_f - V_{ext}(r)) \quad (4)$$

onde,  $F_f[\rho(r)]$  é a energia livre intrínseca funcional de Helmholtz na ausência de forças externas e  $V_{ext}(r)$  é o potencial exercido pelas paredes do poro.  $F_f[\rho(r)]$  depende de todas as interações. O funcional  $F_f[\rho(r)]$  representa a contribuição de um gás ideal e das forças de atração e repulsão entre as moléculas do adsorvato (fluido-fluido) (Lowell et al., 2004).

As interações fluido-fluido nos modelos DFT são comumente baseadas em potenciais efetivos obtidos através da integração do potencial Lennard-Jones fluido-fluido, para uma dada geometria de poro (Rouquerol et al., 1999). O potencial Lennard-Jones 12-6 entre duas moléculas é considerado satisfatório para estabelecer as interações fluido-fluido. É definida como a distância em que a energia potencial de interação resultante é zero. A energia potencial sólido-fluido depende da geometria dos poros (Do & Do, 2003).

## 2.6 Histerese de Adsorção

A característica das isotermas de adsorção tipo IV são as histereses, associadas à condensação capilar em mesoporos (Sing et al., 1985).

A principal motivação para compreender o mecanismo de histerese é devida à sua relevância para a determinação da distribuição de tamanho dos poros e da estrutura de poros de materiais mesoporosos (Horikawa et al., 2011). De acordo com as leis da termodinâmica clássica, a quantidade adsorvida de gás é controlada pelo potencial químico do adsorvato. Os dois ramos de uma histerese não podem satisfazer ao requisito de reversibilidade da termodinâmica (Rouquerol et al., 2013). Fisicamente significa que existem dois ou mais mínimos locais diferentes e apenas um corresponde ao estado de equilíbrio termodinâmico, os demais devem ser metaestáveis. Esses estados metaestáveis persistentes são responsáveis pela origem da histerese (Jakubov, 2003).

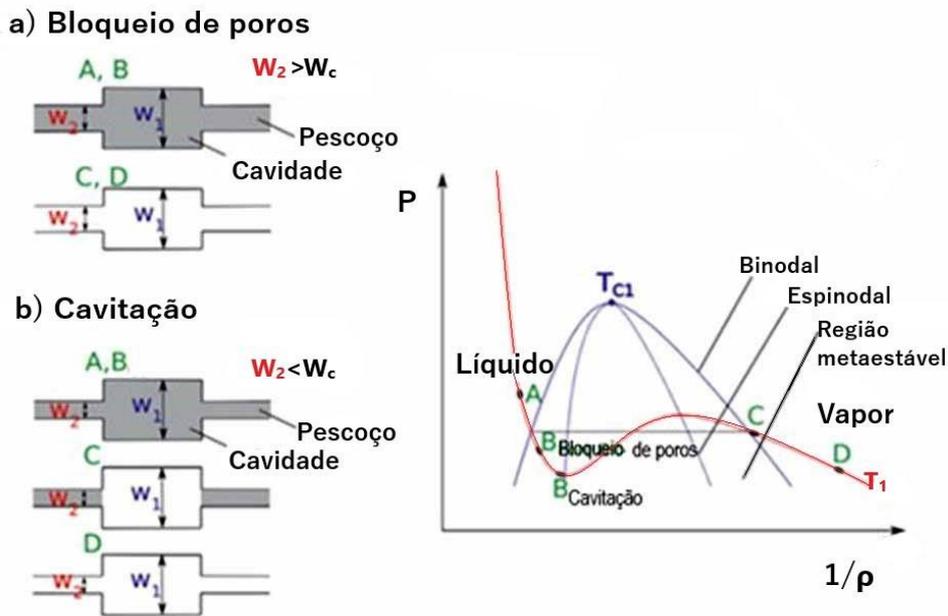
Existem essencialmente 3 modelos que contribuem para a compreensão das histereses de sorção: i) modelo de poros (únicos) independentes; ii) modelo de rede e iii) modelo com poros desordenados. A histerese de sorção em poros independentes é considerada como uma propriedade intrínseca de uma transição de fase em um único poro idealizado, refletindo a existência de estados de gás metaestáveis. No modelo de rede a histerese de sorção é explicada como uma consequência da interconectividade de uma rede real porosa com uma ampla distribuição de tamanhos de poros e descreve contribuições adicionais, baseado em fenômenos como bloqueio de poros/percolação e cavitação (Rouquerol et al., 1999; Lowell et al., 2004). Em poros desordenados é preciso considerar modelos que possam descrever a microestrutura de materiais porosos em escalas de comprimento além de um único poro (Lowell et al., 2004).

A temperatura, o tamanho dos poros e o tipo de adsorvato afetam a forma da histerese de adsorção. O aumento da temperatura diminui a faixa de metaestabilidade e como consequência a largura da histerese. As histereses experimentais desaparecem a temperaturas perto da temperatura crítica, que é definida como temperatura crítica da histerese (Jakubov, 2003).

O tamanho de poros determina se a histerese vai ocorrer. A evaporação do adsorvato de uma cavidade pode ocorrer por um mecanismo de cavitação ou por um mecanismo de bloqueio de poros, dependendo do tamanho dos poros menores adjacentes (Thommes & Cychosz, 2014).

A Figura 1 ilustra os mecanismos de bloqueio de poros e cavitação para um exemplo de poro tipo garrafa de tinta. A Figura 1a mostra o fenômeno de bloqueio de poros: se o tamanho do pescoço  $W_2$  é maior que o tamanho crítico de poro  $W_c$  os poros são preenchidos e permanecem assim até que os pescoços se esvaziem a pressões relativas mais baixas. Neste caso, a evaporação não cruza a

binodal porque a interface líquido-vapor é presente na cavidade do poro. O fluido na cavidade evapora à medida que o fluido no pescoço evapora, o que ocorre na região metaestável do fluido confinado no poro. A Figura 1b mostra o fenômeno de cavitação: se o tamanho do pescoço  $W_2 < W_c$  o fluido na cavidade do poro evapora enquanto o pescoço permanece preenchido. Na Figura 1c é mostrado o diagrama de fase ( $P \times 1/\rho$ ) e os fenômenos de bloqueio de poros e de cavitação. Ambos permanecem preenchidos na região de metaestabilidade. A cavitação induzida representa uma evaporação espinodal (Coasne, 2016; Schlumberger & Thommes, 2021).



**Figura 1: Ilustração mecanismo de adsorção para bloqueio de poros e cavitação. a) bloqueio de poros durante a dessorção; b) cavitação durante dessorção; c) diagrama de fase pressão x densidade. Reproduzido com permissão do autor Schlumberger & Thommes (2021). Copyright 2021. John Wiley and Sons.**

### 2.7 Determinação do Volume de Poros, Área Superficial, Tamanho e Distribuição de Poros.

O método padrão para avaliação da quantidade adsorvida e da área superficial é o BET. A área superficial  $S$  é obtida da capacidade da monocamada  $V_m$ , calculada pela Equação 5 (Lowell et al., 2004). A capacidade da monocamada é linear aproximadamente para  $P/P_0$  (0,05 a 0,3) e deve ser positiva para validar a BET (Rouquerol et al., 1999; Sing et al., 1985). O cálculo da área específica,  $S$ , requer avaliar a área da seção transversal molecular pela aplicação da Equação 5,

$$S (BET) = V_m N \sigma \quad (5)$$

onde  $S (BET)$  – área superficial específica [ $m^2/g$ ];  $V_m$  - volume de gás necessário para formação de uma monocamada [ $m^3/g$ ];  $N$  – Número de Avogadro [ $6,02 \times 10^{23}$  moléculas/mol] e  $\sigma$  – área molecular do adsorvato [ $nm^2$  /molécula] (Rouquerol et al., 1999).

Para avaliar as áreas de superfície de materiais microporosos é necessário determinar qual o intervalo de pressão para aplicação do método BET. O intervalo deve ser limitado onde o termo  $n$  ( $1-P/P_0$ ) aumenta continuamente com  $P/P_0$  e a constante  $C$  deve ser positiva (Gregg et al., 1982; Rouquerol et al., 1999).

Os métodos clássicos (por ex. Método Dubinin-Radushkevich (DR), Horvath-Kawazoe, método (HK) e método de Saito - Foley (SF) para cálculo da distribuição do tamanho de microporos são baseados em preenchimento de poros em diferentes tipos de materiais (Marsh e Rand, 1969).

Em mesoporos, o método clássico BJH é baseado no fenômeno de condensação capilar (Zhang & Yang, 2017).

A distribuição do tamanho dos poros é calculada usando a Equação 6 de adsorção integral, que correlaciona as isotermas teóricas (kernel) com as isotermas experimentais (Landers et al., 2013). Para um determinado par adsorvato/adsorvente são obtidos isotermas teóricas por integração do perfil de densidade dos fluidos nos poros. Deve ser especificado o tamanho de poros e uma geometria que se ajuste a geometria de poros do material (Ravikovitch & Neimark, 2001).

$$N\left(\frac{P}{P_0}\right) = \int_{W_{min}}^{W_{max}} N\left(\frac{P}{P_0}, W\right) f(W) dW \quad (6)$$

onde:  $N(P/P_0)$  = dados da isoterma experimental,  $W$  = tamanho do poro,  $N(P/P_0, W)$  = isoterma de um poro de tamanho  $W$ , e  $f(W)$  = função distribuição de tamanho de poro.

### 3. Estudos Experimentais e Teóricos dos Aspectos Característicos em Materiais Hierárquicos

Recentes avanços em caracterização de materiais hierárquicos multiporosos mostram a aplicação da adsorção para caracterizar materiais micro-mesoporos e a porosimetria de mercúrio para caracterizar macroporos (Coasne 2016; Schlumberger & Thommes 2021).

O Manual IUPAC (Relatório técnico) apresenta a metodologia para caracterização e recomendações para a sua aplicação a sólidos porosos e pós finos (Thommes et al., 2015). A última versão de 2015 estende o número de tipos de histerese, recomenda o argônio como adsorvativo para análise de microporos e discute a validade dos procedimentos de avaliação de mesoporos com base nas equações de Kelvin.

A síntese de materiais porosos ordenados de referência com estrutura bem caracterizada possibilita uma verificação confiável dos métodos quantitativos, como a Teoria do funcional da densidade, Monte Carlo e simulações moleculares (Neimark & Thommes, 2020).

Uma extensa revisão das sínteses de materiais para aplicações em conversão e armazenamento de energia, catálise, fotocatalise, adsorção, separação e sensoriamento para biomedicina são apresentados na literatura (Sun et al. 2016 b; Wu et al. 2020).

As diferentes estratégias para caracterizar materiais porosos hierárquicos tem limitações porque é assumido que o fluido se comporta de forma independente em cada escala de porosidade do mesmo material, sem considerar a interconectividade de poros (Coasne, 2016). Vários estudos de simulação molecular têm sido reportados em adsorção em microporos e mesoporos, porém somente poucos estudos foram realizados em materiais porosos hierárquicos com modelos mais realísticos (Yang et al., 2017).

Os estudos dos métodos microscópicos baseados em DFT foram realizados para materiais hierárquicos ordenados e desordenados. Estes métodos são construídos com alto rigor teórico e possibilita estudar o comportamento de materiais com vários tipos de adsorvatos, várias morfologias e modelos híbridos incluindo materiais hierárquicos. Há um desenvolvimento contínuo de kernels por inúmeros pesquisadores e novos materiais porosos. Ainda existem lacunas a serem estudadas como: os efeitos da estrutura de rede, transição de modelo de poros independentes para poros em rede, deformação dos poros (Landers et al., 2013).

As relevantes contribuições para o desenvolvimento da caracterização por adsorção para materiais hierárquicos micro-mesoporos baseiam em: i) avaliação dos métodos de cálculo de microporos; ii) varredura de histerese; iii) métodos DFT, NLDFT; iv) simulação Monte Carlo, e v) adsorção avançada.

Galarneau et al. (2014) realizaram estudos experimentais para cálculo de microporos em materiais micro-mesoporos utilizando uma mistura de zeólitas e sílica MCM-41. Para volume de microporos na amostra >20% o erro pode ser subestimado até 40%. O valor de  $t$  (espessura estatística) é estimado de dados de referência de materiais não porosos e não considera o aumento

da espessura da camada adsorvida com o decréscimo do tamanho de poro, a uma dada pressão (efeito de curvatura). Apresentaram um fator de correção para correção do volume de microporos.

Jagiello et al. (2021) apresentaram a análise de um material de carbono micro-mesoporoso. Para o cálculo da distribuição de poros por método NLDFT foram aplicados dois modelos de poros: tipo fenda para curva de adsorção e tipo cilíndrico para curva de dessorção. Os resultados mostraram um excelente ajuste com as isotermas experimentais.

Valiullin et al. (2019) desenvolveram uma teoria estatística que descreve a histerese de adsorção/dessorção em estruturas de poros unidimensionais desordenados. O cálculo da distribuição de poros mostrou uma boa correlação com as propriedades das estruturas originais.

Kube et al. (2020) realizaram estudos de correlação da estrutura de rede de poros e a curva de dessorção para materiais mesoporosos desordenados, utilizando criptônio como adsorvivo. Os resultados forneceram a base para construir modelos avançados para analisar as curvas de varredura e caracterizar a rede por meio de novos descritores, como tamanho de poros e distribuição da conectividade de poros em função da distância ao centro da rede de poros.

Bonnet et al. (2019) apresentaram um estudo experimental da condensação e evaporação do hélio em uma ampla faixa de temperatura, abaixo da temperatura crítica, para modelo de poros interconectados desordenados. Mostrou que o método BJH, aplicado ao ramo de condensação, pode medir corretamente a distribuição do diâmetro dos poros. Mostrou que os mecanismos de condensação dependem dos poros adjacentes.

Cimino et al. (2013) realizaram estudos de varredura de histerese com materiais micro-mesoporosos ordenados (SBA-15, KIT-6, 3DOM carbonos) e desordenados (vidro Vycor). Apresentaram um modelo para distinguir os efeitos de bloqueio de poros e um método computacional para cálculo da conectividade de poros. Mostraram a importância de analisar a curva de dessorção de materiais hierárquicos para obter informações adicionais sobre a conectividade e a distribuição de poros.

Fan et al. (2011) e Nguyen et al. (2013) realizaram estudos por Simulação Monte Carlo para correlacionar a estrutura de rede e a isoterma de adsorção em materiais micro-mesoporosos com modelos de poros interconectados de diferentes geometrias. Relataram que o mecanismo de cavitação ou bloqueio de poros podem ocorrer dependendo do tamanho relativo entre as duas seções de poros conectados. As formas das isotermas são afetadas pelo tamanho relativo das seções de poros conectados.

Yelpo et al. (2017) realizaram estudos para material de carbono mesoporoso por simulação Monte Carlo. Utilizaram um modelo de geometria mista (poros tipo fenda, cilíndrico) com diferentes tamanhos de poros. A partir da análise do efeito de diferentes grãos na distribuição do tamanho de poros concluíram que o modelo proposto pode capturar com mais detalhes as características texturais e energéticas do carbono nanoestruturado.

Dantas et al. (2019, 2021) investigaram a influência da temperatura na adsorção de CO<sub>2</sub> na condensação capilar e histerese em materiais micro-mesoporosos de carbono e desenvolveram por Simulação Monte Carlo os kernels de adsorção e dessorção para CO<sub>2</sub> no intervalo de microporos e mesoporos para pressões acima de 1 bar.

Cychosz & Thommes (2017) relataram os progressos e desafios da caracterização de sólidos nanoporosos com vários níveis de porosidade e a importância de combinar técnicas experimentais complementares para obter resultados confiáveis e melhor compreensão textural de materiais hierárquicos.

Thommes et al. (2015) relataram que a caracterização de materiais por adsorção é um processo contínuo de pesquisa e os desafios existentes podem ser resumidos em: i) avaliação da heterogeneidade da superfície/química da superfície de adsorventes, que requer um esforço contínuo no desenvolvimento de métodos baseados em simulação molecular juntamente com métodos experimentais com protocolos avançados, ii) desenvolvimento de modelos de poros mais realista para avaliar a interconectividade de poros, e iii) avaliação dos efeitos da deformação de adsorventes não rígidos. Landers et al. (2013) e Monson (2012) mostraram que a estrutura desordenada de poros muda drasticamente os mecanismos das histereses. Para descrever a interconectividade em uma

estrutura de poros desordenados, é necessário combinar e integrar técnicas experimentais complementares, juntamente com o desenvolvimento de protocolos experimentais aprimorados e simulações baseadas em modelos mais realistas (Schlumberger & Thommes, 2021).

### 3.1 Estudos Experimentais de Isotermas de Adsorção em sólidos com poros interconectados

Horikawa et al. (2011) compilaram 52 estudos experimentais publicados de isotermas de adsorção em sólidos com poros cilíndricos (inclusive interconectados) e poros esféricos interconectados. As isotermas de adsorção foram analisadas em função dos parâmetros: tamanhos de poros, temperatura e adsorvato. A tabela 1 apresenta um resumo dos resultados analisados.

**Tabela 1 – Resumo resultados experimentais de isotermas de adsorção com poros interconectados esféricos e cilíndricos**

Parâmetro	Descrição
Tamanho de poros	$D_c$ - diâmetro crítico da histerese. $D < D_c$ – são reversíveis, $D > D_c$ – a histerese Tipo H1. $D \cong D_c$ – as isotermas apresentam histerese Tipo H2. $D_c$ é função do adsorvato: $D_c \approx 3$ nm – Ar, 77 K, $D_c \approx 4$ nm – (Ar, 87 K, N <sub>2</sub> , 77 K). A forma da histerese depende dos tamanhos da cavidade e do pescoço. O tamanho da cavidade pode alterar a quantidade adsorvida.
Temperatura	$T_c$ – Temperatura crítica da histerese. $T < T_c$ – as isotermas apresentam histerese, $T > T_c$ – as isotermas são reversíveis. As histereses diminuem de tamanho com o aumento da temperatura.
Adsorvatos	Argônio, nitrogênio. $T_c$ é função do adsorvato. As isotermas são similares.

Fonte: Adaptado de Horikawa et al. (2011).

### 3.2 Análise da Estrutura de Poros Interconectados por Adsorção Avançada

Schlumberger & Thommes (2021) apresentaram uma revisão tutorial em 4 etapas (a-d) para analisar a estrutura de poros desses materiais, por adsorção avançada, acoplada a experimentos de varredura das histereses, variando os adsorvativos e a temperatura. As etapas (a) e (b) mostradas na Figura 2, para análise de micro-mesoporos, consistem em: a) comparação da curva de distribuição de poros, calculadas dos dados de adsorção e dessorção para verificar se poros confinados estão presentes, b) se houver poros confinados, a comparação das curvas de distribuições para vários adsorvativos pode ser usada para investigar o mecanismo de dessorção. Se as curvas de distribuição de poros calculadas pelos ramos de adsorção e dessorção não coincidirem é um indicativo de que a histerese não é o resultado somente da existência da adsorção metaestável. Os poros restritos da estrutura da rede causam uma mudança na curva de dessorção, e, portanto, a distribuição do tamanho de poros calculado pelo ramo de dessorção é mais realístico. A etapa (c) consiste em medidas de temperatura para auxiliar na análise da estrutura de poros, que permite verificar os poros que não contribuem para a histerese. Os mesoporos pequenos contribuem para a histerese a baixas temperaturas, e, portanto, a informação de poros conectados pode ser obtida.

A etapa (d) consiste nos experimentos de varredura de histerese, que permitem descrever o comportamento de adsorção/dessorção das histereses de uma coleção de poros independentes (Coasne et al., 2005) e podem ser usados para distinguir entre o bloqueio de poros e a cavitação (Landers et al., 2013). Um material com estrutura ordenada apresenta curvas de varredura que se encontram à uma pressão inferior ao seu ponto de fechamento. Para um material desordenado com poros interconectados, os ramos da adsorção e dessorção se encontram no ponto de fechamento da histerese (Coasne, 2016; Coasne et al., 2005). A Figura 3 apresenta esquematicamente as histereses de materiais mesoporosos ordenados e desordenados e o seu comportamento com a varredura das histereses.

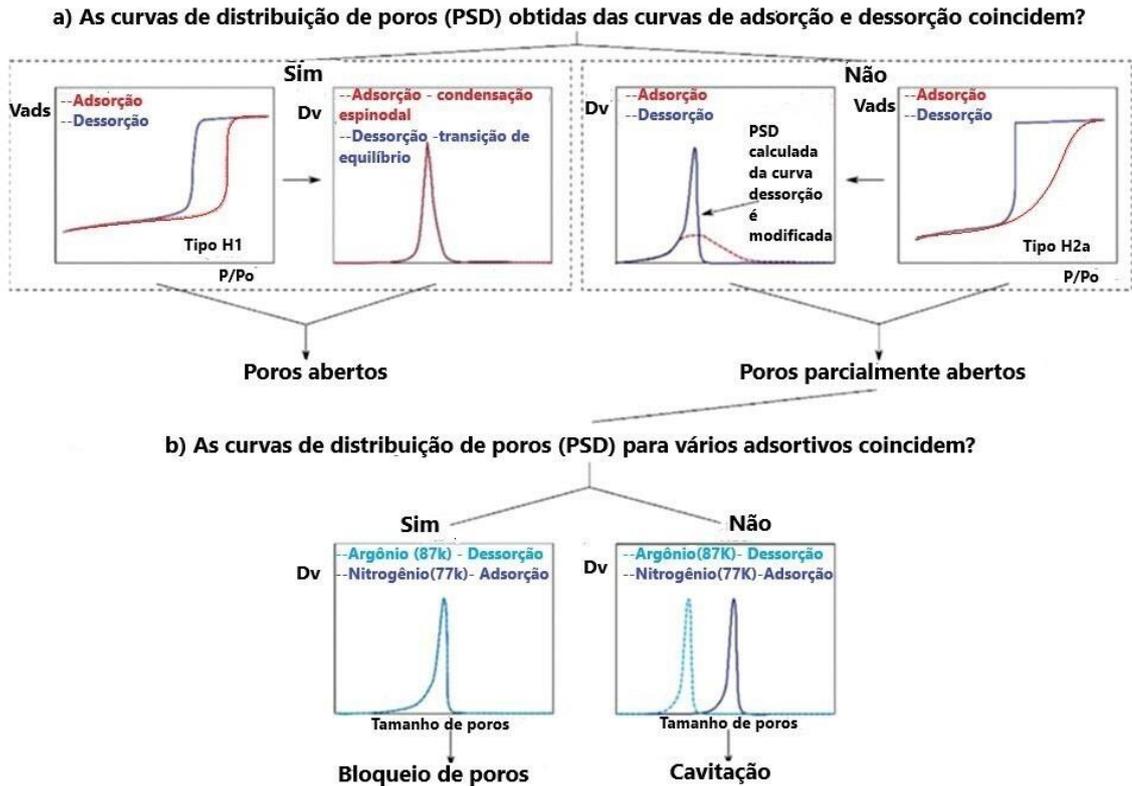


Figura 2 - Análise avançada da rede de poros. Reproduzido com permissão dos autores Schlumberger & Thommes (2021). Copyright 2021. John Wiley and Sons.

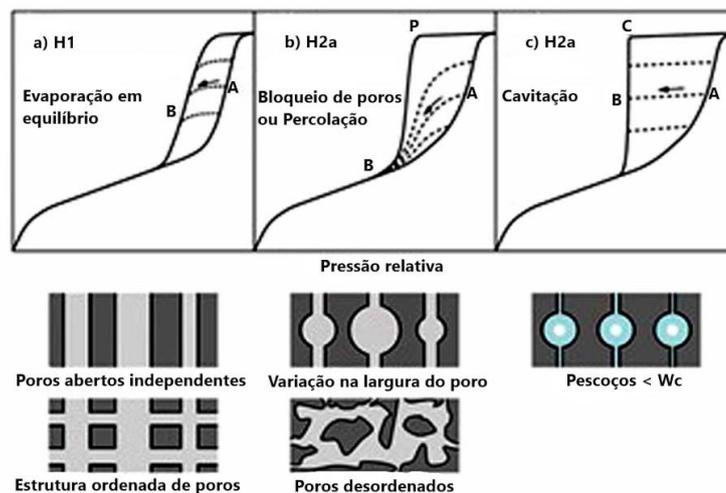


Figura 3 - Ilustração dos tipos de histerese e o comportamento dos experimentos de varredura em função da estrutura de poros.). Reproduzido com permissão dos autores Schlumberger & Thommes (2021). Copyright 2021. John Wiley and Sons.

#### 4. Conclusões

Os materiais hierarquicamente estruturados, apresentando vários níveis de porosidades, têm sido pesquisados, devido às suas propriedades, como área superficial elevada, acessibilidade para sítios ativos e difusão de massa. A caracterização desses materiais para determinação do tamanho dos poros, área superficial e distribuição de tamanho de poros é necessária para seleção e otimização do desempenho em muitas aplicações industriais (catálise, adsorção, separação, energia e bioquímica). A adsorção de gás é o método mais usado para caracterizar sólidos porosos e está bem estabelecida para modelo de poros independentes.

Esta revisão teve o objetivo de apresentar os aspectos importantes para a caracterização estrutural de materiais porosos por adsorção de gás, com foco na interconectividade de micro-mesoporos. O progresso nas sínteses de materiais mesoporos, os avanços nas técnicas experimentais e da instrumentação comercial, e as novas abordagens baseadas em métodos DFT, mostraram um grande desenvolvimento na pesquisa para compreender a relação estrutura-propriedade desses materiais hierárquicos. Os métodos com base na teoria DFT, possibilita estudar o comportamento de materiais com vários tipos de adsorvatos, várias morfologias e modelos híbridos incluindo materiais hierárquicos.

Persiste, no entanto, o desafio para o desenvolvimento de modelos que se ajustem a um sistema de poros interconectados. Em materiais com poros desordenados, mais esforço de pesquisa no desenvolvimento de técnicas experimentais e de simulação molecular é necessário para compreender o comportamento desses materiais heterogêneos.

#### Referências

- Bonnet, F., Melich, F.M., Puech, L., D'Auriac, J-C. A. & Wolf, P. E. (2019). On Condensation and Evaporation Mechanisms in Disordered Porous Materials. *Langmuir*, 35(15), 5140-5150. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b04275>
- Chen, L. H., Li, Y., & Su, B. L. (2020). Hierarchy in materials for maximized efficiency. *National Science Review*, 7(11), 1626–1630. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwaa251>
- Cimino, R., Cychosz, K. A., Thommes, M., & Neimark, A. V. (2013). Experimental and theoretical studies of scanning adsorption-desorption isotherms. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 437, 76–89. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.03.025>
- Coasne, B. (2016). Multiscale adsorption and transport in hierarchical porous materials. *New Journal of Chemistry*, 40(5), 4078–4094. <https://doi.org/10.1039/c5nj03194j>
- Coasne, B., Galarneau, A., Gerardin, C., Fajula, F., & Villemot, F. (2013). Molecular simulation of adsorption and transport in hierarchical porous materials. *Langmuir*, 29(25), 7864–7875. <https://doi.org/10.1021/la401228k>
- Coasne, B., Gubbins, K. E., & Pellenq, R. J. M. (2005). Domain theory for capillary condensation hysteresis. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 72(2), 1–9. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.024304>
- Cychosz, K. A., & Thommes, M. (2018). Progress in the Physisorption Characterization of Nanoporous Gas Storage Materials. *Engineering*, 4(4), 559–566. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2018.06.001>
- Cychosz, K. A., Guillet-Nicolas, R., García-Martínez, J., & Thommes, M. (2017). Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials. *Chemical Society Reviews*, 46(2), 389–414. <https://doi.org/10.1039/c6cs00391e>
- Dantas, S., Struckhof, K.C., Thommes, M. & Neimark, A.V. (2019). Phase Behavior and Capillary Condensation Hysteresis of Carbon Dioxide in Mesopores. *Langmuir*, 35 (35), 11291-11298. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b01748>
- Dantas, S., Struckhof, K.C., Thommes, M. & Neimark, A.V. (2021). Pore size characterization of micro-mesoporous carbons using CO<sub>2</sub> adsorption. *Carbon*, 173, 842-848. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.11.059>

- Do, D. D., & Do, H. D. (2003). Pore characterization of carbonaceous materials by DFT and GCMC simulations: A review. *Adsorption Science and Technology*, 21(5), 389–424. <https://doi.org/10.1260/026361703769645753>
- Evans, R., Marconi, U. M. B., & Tarazona, P. (1985). Fluids in narrow pores: Adsorption, capillary condensation, and critical points. *The Journal of Chemical Physics*, 84(4), 2376–2399. <https://doi.org/10.1063/1.450352>
- Fan, C., Do, D. D., & Nicholson, D. (2011). On the cavitation and pore blocking in slit-shaped ink-bottle pores. *Langmuir*, 27(7), 3511–3526. <https://doi.org/10.1021/la104279v>
- Galarneau, A., Villemot, F., Rodriguez, J., Fajula, F., & Coasne, B. (2014). Validity of the t-plot method to assess microporosity in hierarchical micro/mesoporous materials. *Langmuir*, 30(44), 13266–13274. <https://doi.org/10.1021/la5026679>
- Gelb, L. D., & Gubbins, K. E. (1999). Pore Size Distributions in Porous Glasses: A Computer Simulation Study. *Langmuir*, 15(2), 305–308. <https://doi.org/10.1021/la9808418>
- Gregg, S.J. and Sing, K.S.W. (1982). *Adsorption, surface area and porosity*. Academic Press.
- Gubbins, K. E., Liu, Y. C., Moore, J. D., & Palmer, J. C. (2011). The role of molecular modeling in confined systems: Impact and prospects. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(1), 58–85. <https://doi.org/10.1039/c0cp01475c>
- Horikawa, T., Do, D. D., & Nicholson, D. (2011). Capillary condensation of adsorbates in porous materials. *Advances in Colloid and Interface Science*, 169(1), 40–58. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.08.003>
- Jagiello, J., Chojnacka, A., Pourhosseini, S. E. M., Z. Wang, Z., & Beguin, F. (2021). A dual shape pore model to analyze the gas adsorption data of hierarchical micro-mesoporous carbons. *Carbon*, 178, 113-124. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.02.098>
- Jakubov, T.S. (2003). *Adsorption by Carbons*, Bottani & Tascón.
- Kube, S. A., Turke, K., Ellinghaus, R., Wallacher, D., Thommes, M., & Smarsly, B. M. (2020). Pore Size Gradient Effect in Monolithic Silica Mesopore Networks Revealed by In-Situ SAXS Physisorption. *Langmuir*, 36(40), 11996–12009. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c02183>
- Lakes, R. (1993). Materials with structural hierarchy. *Nature*, 361(6412), 511–515. <https://doi.org/10.1038/361511a0>
- Landers, J., Gor, G. Y., & Neimark, A. V. (2013). Density functional theory methods for characterization of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 437, 3–32. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.01.007>
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal American Chemical Society*, (40), 1361–1403. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja02242a004>
- Lastoskie, C., Gubbins, K. E., & Quirked, N. (1993). Size Distribution Analysis of Microporous Carbons: A Density Functional Theory Approach. *Physical Chemistry*, (97), 4786-4796. <http://doi.org/10.1021/j100120a035>
- Lowell, S. et al. (2004). *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. Springer Science.
- Marsh, H. and Rand, B. (1969). The Characterization of Microporous Carbons by Means of the Dubinin-Radushkevich Equation. *Journal of Colloid and Interface Science*. (33), 101-116. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(70\)90077-9](https://doi.org/10.1016/0021-9797(70)90077-9)
- Malherbe, R. (2018). *Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials*. CRC Press.
- Monson, P. A. (2012). Understanding adsorption/desorption hysteresis for fluids in mesoporous materials using simple molecular models and classical density functional theory. *Microporous and Mesoporous Materials*, 160, 47–66. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.04.043>
- Neimark, A. V. & Thommes, M. (2020). Characterization of porous materials: From Angstroms to millimeters. *Microporous and Mesoporous Materials*, 304. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110305>

- Nguyen, P. T. M., Do, D. D., & Nicholson, D. (2013). Pore connectivity and hysteresis in gas adsorption: A simple three-pore model. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 437, 56–68. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.03.028>
- Ravikovitch, P. et al. (1998). Density functional theory model for calculating pore size distributions: pore structure of nanoporous catalysts. *Advances in Colloid and Interface Science*, (76-77), 203-226. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00047-5](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00047-5)
- Ravikovitch, P. I., & Neimark, A. V. (2001). Characterization of nanoporous materials from adsorption and desorption isotherms. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 187–188, 11–21. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)00614-8](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00614-8)
- Rouquerol, J., Avnir, D., Everett, D.H., Fairbridge, C., Haynes, M., Pernicone, N., Ramsay, J.D.F, Sing, K.S.W., Unger, K. K. (1994). Guidelines for the Characterization of Porous Solids. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 87, 1-9. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)63059-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)63059-1)
- Rouquerol, F. et al. (1999). *Adsorption by Powders and Porous Solids*. Academic Press.
- Rouquerol, F. et al. (2013). *Adsorption by Powders and Porous Solids*. Academic Press.
- Schlumberger, C., & Thommes, M. (2021). Characterization of Hierarchically Ordered Porous Materials by Physisorption and Mercury Porosimetry—A Tutorial Review. *Advanced Materials Interfaces*, 8(4). <https://doi.org/10.1002/admi.202002181>
- Schneider, D. & Valiullin, R. (2019). Capillary Condensation and Evaporation in Irregular Channels: Sorption Isotherm for Serially Connected Pore Model. *Journal Physical Chemistry C*, 123(26), 16239-16249. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03626>
- Schwieger, W., Machoke, A. G., Weissenberger, T., Inayat, A., Selvam, T., Klumpp, M., & Inayat, A. (2016). Hierarchy concepts: Classification and preparation strategies for zeolite containing materials with hierarchical porosity. *Chemical Society Reviews*, 45(12), 3353–3376. <https://doi.org/10.1039/c5cs00599j>
- Sun, M., Chen, C., Chen, L., & Su, B. (2016 a). Hierarchically porous materials: Synthesis strategies and emerging applications. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 10(3), 301–347. <https://doi.org/10.1007/s11705-016-1578-y>
- Sun, M. H., Huang, S. Z., Chen, L. H., Li, Y., Yang, X. Y., Yuan, Z. Y., & Su, B. L. (2016 b). Applications of hierarchically structured porous materials from energy storage and conversion, catalysis, photocatalysis, adsorption, separation, and sensing to biomedicine. *Chemical Society Reviews*, 45(12), 3479–3563. <https://doi.org/10.1039/c6cs00135a>
- Thommes, M. (2010). Physical adsorption characterization of nanoporous materials. *Chemie-Ingenieur-Technik*, 82(7), 1059–1073. <https://doi.org/10.1002/cite.201000064>
- Thommes, M., & Cychosz, K. A. (2014). Physical adsorption characterization of nanoporous materials: Progress and challenges. *Adsorption*, 20(2–3), 233–250. <https://doi.org/10.1007/s10450-014-9606-z>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Wu, L., Li, Y., Fu, Z., & Su, B. L. (2020). Hierarchically structured porous materials: Synthesis strategies and applications in energy storage. *National Science Review*, 7(11), 1667–1701. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwaa183>
- Yang, X. Y., Chen, L. H., Li, Y., Rooke, J. C., Sanchez, C., & Su, B. L. (2017). Hierarchically porous materials: Synthesis strategies and structure design. *Chemical Society Reviews*, 46(2), 481–558. <https://doi.org/10.1039/c6cs00829a>
- Yelpo, V., Cornette, V., Juan Pablo Toso, J. P. & Lopez, R. H. (2017). Characterization of nanostructured carbon CMK-3 by means of Monte Carlo simulations. <https://dx.doi.org/10.1016/jcarbon.2017.05.085>